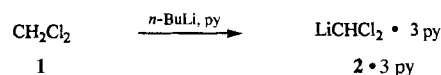


LiCHCl₂ · 3 Pyridin, Struktur eines Carbenoids mit tetraedrischem C-Atom im Kristall**

Achim Müller, Michael Marsch, Klaus Harms,
John C. W. Lohrenz und Gernot Boche*

Die ersten Strukturuntersuchungen an Li/Cl-^[1] und MgBr/Br-Carbenoid-Festkörpern^[2] wurden von uns kürzlich publiziert, doch handelt es sich in beiden Fällen um Vinylcarbenoide, die wegen der C_{sp2}-Halogen-Bindung stabiler sind (Zersetzung oberhalb – 60 °C) als Carbenoide mit einem tetraedrischen Kohlenstoffatom^[3]. So ergaben Untersuchungen von Matteson^[4], daß Dichlormethylithium LiCHCl₂ **2**^[5] „oberhalb – 100 °C nicht sehr stabil ist“. Wir stellten uns die Frage, ob man auch von solchen, thermisch extrem labilen lithiumorganischen Verbindungen Einkristalle erhalten und mit ihnen eine Röntgenstrukturanalyse durchführen könnte. Dies ist möglich, wie die Festkörperstruktur von LiCHCl₂ · 3 Pyridin **2** · 3 py zeigt.

2 wurde durch Deprotonierung von Dichlormethan 1 in Tetrahydrofuran, *tert*-Butylmethylether, Diethylether und Pyridin mit *n*-Butyllithium bei -78 bis -90°C hergestellt (Schema 1).



Schema 1. Synthese von 2·3 py. py = Pyridin.

Bei der Kristallisation des Pyridin-Komplexes **2** · 3 py ist strikt darauf zu achten, daß die Temperatur zwischen -100 und -98°C bleibt. Der Transfer der Kristalle über die gekühlte Kupferzunge^[1, 2, 6] auf das Diffraktometer gelang nicht immer, da die Kristalle thermisch äußerst instabil sind und oft schlagartig verpuffen. Abbildung 1 zeigt die bei -123°C bestimmte Kristallstruktur von **2** · 3 py^[7].

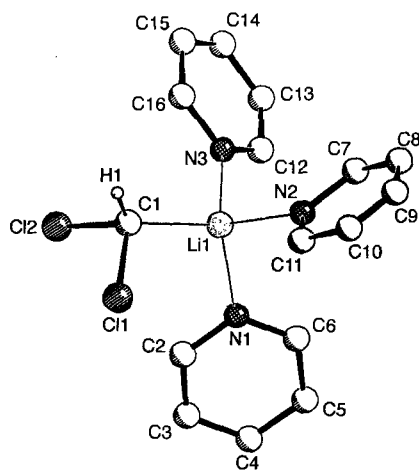


Abb. 1. Struktur von 2 · 3 py im Kristall.

Abbildung 1 ist zu entnehmen, daß Li1 durch C1 (Li1-C1 210.5(9) pm) und durch die Stickstoffatome von drei Pyridinmolekülen koordiniert wird (Li1-N1 207.7(8), Li1-N2 201.7(9), Li1-N3 203.3(8) pm). Besonders signifikant für die carbenoide Struktur sind die C-Cl-Abstände (C1-Cl1 185.7(5) und C1-Cl2 183.2(5) pm), d. h. beide C-Cl-Bindungen sind gegenüber denen in **1** (174.6 pm)^[14] um ca. 10 pm länger. Verlängerte Kohlenstoff-Halogen-Bindungen wiesen auch die oben erwähnten Vinylcarbenoide auf^[1, 2]. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von Rechnungen^[15] und bestätigt die aus NMR-Untersuchungen abgeleitete Vermutung von Seebach^[16], wonach in Carbenoiden die C-Li-Bindung einen höheren s- und alle anderen Bindungen einen höheren p-Charakter aufweisen sollten. Die Summe der Winkel Cl2-C1-Cl1 (105.3(2)°), Cl1-C1-H1 (96(3)°) und Cl2-C1-H1 (107(3)°), die mit 308° deutlich unter dem Tetraederwert (328°) liegt, ist neben der Bindungsverlängerung ein weiterer Beleg für den höheren p-Charakter der C-Cl-Bindungen in **2** · 3 py. Dies ist letztlich auch die Ursache für den lange nicht verstandenen elektrophilen Charakter von Carbenoiden^[3, 15g, h, 17].

Welche Bedeutung kommt der Solvatisierung des Metallkations hinsichtlich der thermischen Stabilität und anderen Eigenschaften von Carbenoiden zu? Um dies zu ergründen, führten wir Rechnungen an **2** und dem Trihydrat $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der MP2(fc)/6-31G(d)-Strukturuntersuchungen und die der IGLO-II + sp//MP2(fc)/6-31G(d)-Rechnungen zur chemischen Verschiebung des ^{13}C -Atoms von **2** bzw. $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

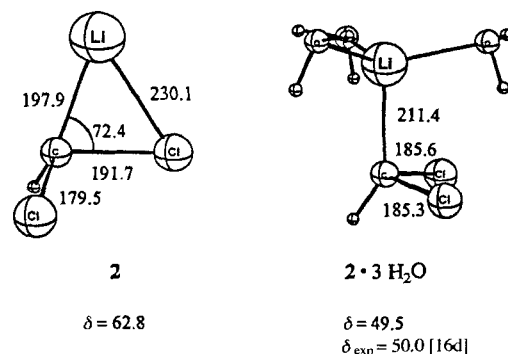


Abb. 2. Berechnete Strukturparameter und NMR-Verschiebungen δ von **2** und **2** · 3H₂O [18].

Bei unsolvatisiertem **2** ist die überbrückte Struktur wie in allen anderen Carbenoiden^[145] die stabilste. Die Li-überbrückte C-Cl-Bindung weist eine Länge von 191.7 pm auf, während die andere C-Cl-Bindung (179.5 pm) gegenüber der in **1** (176.9 pm)^[146] nur unwesentlich verlängert ist. Eine „schlechte“ externe Solvatisierung des Li⁺-Ions fördert also via Überbrückung der C-Cl-Bindung die Li⁺-induzierte Spaltung dieser Bindung, was mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmt^[3c]. Ist das Li⁺-Ion hingegen durch 3 H₂O-Moleküle „gut“ solvatisiert (die Verbindung **2** · 3H₂O wurde als Modell für **2** · 3 py gewählt), entfällt die Überbrückung einer C-Cl-Bindung durch Lithium. Die für **2** · 3H₂O berechneten C-Cl-Bindungslängen (185.3 und 185.6 pm) stimmen mit den für **2** · 3 py ermittelten (183.2(5) und 185.7(5) pm) ebenso gut überein wie der C-Li-Abstand (**2** · 3H₂O 211.4 pm; **2** · 3 py 210.5(9) pm). Besondere Aufmerksamkeit verdient auch das Ergebnis der IGLO-Rechnungen. Für das C-Atom von Li⁺-überbrücktem **2** wird eine chemische Verschiebung von $\delta = 62.8$ berechnet, während diese in solvatisiertem **2** · 3H₂O 49.5 beträgt: Li⁺-über-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. A. Müller, M. Marsch, Dr. K. Harms,
Dr. J. C. W. Lohrenz
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260 und Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

brücktes **2** mit dem stärkeren ^{13}C -Tiefeldshift weist den ausgeprägteren carbenoiden Charakter auf. Da die in THF gemessene Verschiebung von **2** bei $\delta = 50.0$ liegt^[16d], sollte die Struktur des gelösten THF-Solvats von **2** weitgehend der von $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und der von **2** \cdot 3 py entsprechen. Vergleiche dieser Art lassen also auch Aussagen über die Struktur von Carbenoiden in Lösung zu.

Experimentelles

Herstellung der Einkristalle von **2** \cdot 3 py. Zu einem Lösungsmittelgemisch aus 1.70 mL THF, 0.80 mL *tert*-Butylmethylether, 0.50 mL Diethylether und 0.50 mL Pyridin (489 mg, 6.18 mmol) wurden 0.25 mL Dichlormethan **1** in THF (0.031 M, 0.775 mmol) gegeben. Nach Abkühlung der Lösung auf -78°C bis -90°C wurde **1** innerhalb von 30 min unter ständigem Schütteln mit 0.49 mL *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.60 M, 0.78 mmol) zu **2** deprotoniert. Bei -98°C bis -100°C entstanden nach 16 h für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle von **2** \cdot 3 py.

Eingegangen am 16. Februar 1996 [Z 8829]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Carbenoide · Strukturaufklärung

- [1] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1032–1033; siehe auch A. Maercker, *ibid.* **1993**, *105*, 1072–1074 bzw. **1993**, *32*, 1023.
- [2] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1393–1394.
- [3] Übersichtsartikel: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1–10; b) G. Köbrich, *ibid.* **1967**, *79*, 15–27 bzw. **1967**, *6*, 41–52; c) G. Köbrich, *ibid.* **1972**, *84*, 557–570 bzw. **1972**, *11*, 473–485; d) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78; e) E. V. Dehmlow in *Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl)*, Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Bd. E19b, Teilbd. 2 (Hrsg.: M. Regitz), Thieme, Stuttgart **1989**, S. 1505ff.
- [4] D. S. Matteson, D. Majumdar, *Organometallics* **1983**, *2*, 1529–1535, Lit. [17]. Wir konnten die von diesen Autoren gefundene thermische Labilität von **2** bestätigen. Sie steht im Gegensatz zu Berichten in Lit. [5].
- [5] G. Köbrich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1782–1792; siehe auch G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5723–5728.
- [6] a) E. Hahn, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung; b) M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1806–1813.
- [7] Kristallographische Daten für **2** \cdot 3 py ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{LiN}_3$): $M_r = 328.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1271.3(1)$, $b = 1072.8(5)$, $c = 1273.1(1)$ pm, $\beta = 91.81(1)^\circ$, $V = 1735.5(8) \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.256 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 3.331 \text{ mm}^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, max. 12 s pro Reflex, bei $T = 150(2) \text{ K}$. 2604 Reflexe wurden gemessen ($4 < \theta < 55^\circ$), davon waren 2185 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.053$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL) und an F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-93) verfeinert, die Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, die H-Atome (außer H1) auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. H1 wurde lokalisiert und isotrop verfeinert. Parameter des vom Programm berechneten Gewichtsschemas: 0.1150, 2.3053; wR_2 (R_1 für 1949 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$): 0.2051 (0.0740), $GOF = 1.033$; insgesamt 204 verfeinerte Parameter. Die Daten wurden mit dem Programm DIFABS korrigiert (R -Werte ohne DIFABS-Korrektur: 0.2283, 0.0834). Relativ hohe Temperaturfaktoren der Atome C9 und C10 sowie „zu kurze“ Bindungslängen C8–C9 und C9–C10 deuten auf eine Fehlordnung in dem betreffenden Ring hin, die nicht aufgelöst wurde [13]. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX-II und einer DEC-3000-300X durchgeführt [8–12].
- [8] Siemens SHELXTL (VMS) Vers. 5.04, Siemens-Analytical-X-Ray-Instruments Inc., Madison **1995**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1993**.
- [10] A. L. Spek, Platon 94, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht **1994**.
- [11] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg **1988**.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-45“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] a) Cambridge Structural Database, Update October **1995**, Mittelwert aus 386 Strukturen; Bedingungen bei der Suche: 1. keine Fehlordnung, 2. R -Faktor

- $\leq 10\%$, 3. Temperatur unterhalb -53°C ; b) im gasförmigen Zustand wurde bei **1** ein C–Cl-Abstand von 177.2 pm gemessen, R. J. Myers, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1420–1427; c) eine $\text{MP2}(\text{fc})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$ -Rechnung ergab bei **1** einen C–Cl-Abstand von 176.9 pm.
- [15] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4963–4966; c) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748, zit. Lit.; d) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475, zit. Lit.; e) B. Wang, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 99–104; f) B. Wang, C. Deng, L. Xu, T. Tao, *ibid.* **1989**, *161*, 388–392; g) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmel, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273; h) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, *126*, 1873–1885.
- [16] a) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845–846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 785; b) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *ibid.* **1979**, *91*, 844–845 bzw. **1979**, *18*, 784; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337.
- [17] G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1161–1163.
- [18] Alle gezeigten Strukturen wurden auf $\text{MP2}(\text{fc})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$ -Niveau mit den Programmen GAUSSIAN92 [19] bzw. TurboMole [20–25] optimiert. Die unsolvatisierte Verbindung wurden dabei vollständig, die solvatisierte unter Annahme von lokaler C_3 -Symmetrie für die drei Wassermoleküle mit der C–Li-Bindung als Drehachse optimiert. Die chemischen Verschiebungen wurden mit dem DIGLO-Programm [26–28] unter Verwendung der IGLO-II-Basis [29] mit zusätzlichen diffusen Funktionen [30] (II + sp) berechnet.
- [19] Gaussian92/DFT M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, **1993**, Pittsburgh, PA.
- [20] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [21] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111.
- [22] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theoret. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455–470.
- [23] H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1058–1064.
- [24] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [25] H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4919–4928.
- [26] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200.
- [27] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933.
- [28] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1989**, *202*, 11–61.
- [29] S. Hutzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [30] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.

Bildung von enantiomerenreinen Flüssigkristallen aus axial-chiralen Biphenylen

Guy Solladié*, Philippe Hugelé, Richard Bartsch und Antoine Skoulios

Viele Flüssigkristalle bestehen aus chiralen, optisch aktiven Verbindungen. In cholesterischen Flüssigkristallen, die durch Zusatz einer chiralen, enantiomerenreinen Verbindung zu einer nematischen Phase erhalten werden, liegen schraubenähnliche Strukturen mit großer Ganghöhe vor. Diese Flüssigkristalle sind hervorragend für Displays geeignet, wie von Schadt und Helfrich^[1] gezeigt wurde. Es ist auch bekannt, daß ferro-

[*] Prof. Dr. G. Solladié, P. Hugelé, Dr. R. Bartsch
Université Louis Pasteur, ECPM
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88616531
E-mail: Solladie@chimie.u-strasbg.fr
Dr. A. Skoulios
GMO, IPCMS, Strasbourg (Frankreich)