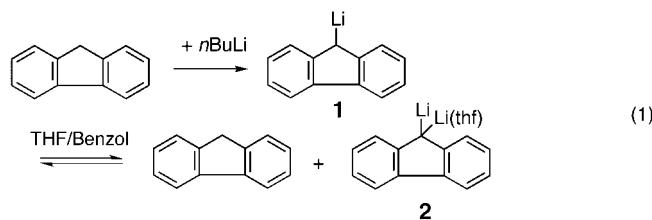


9,9-Dilithiofluoren – die erste Kristallstrukturanalyse eines α,α -dilithiierten Kohlenwasserstoffes**

Gerald Linti,* Alexander Rodig und Hans Pritzkow

Lithiierte Kohlenwasserstoffe gehören zu den wichtigsten Verbindungen der elementorganischen Chemie. Viele dieser Verbindungen sind sowohl in Lösung als auch im Kristall strukturell untersucht worden.^[1–3] Besonderes Interesse gilt dabei di- und oligometallierten Spezies.^[4,5] Als ein Beispiel sei das Dilithiomethan erwähnt, das durch Thermolyse von Lithiummethan zugänglich ist^[6,7] und vielfach präparativ genutzt wird. Für Dilithiomethan wurde eine Reihe von oligomeren Strukturen quantenchemisch untersucht, in denen die Kohlenstoffatome die Koordinationszahl 6 aufweisen.^[8] Im monomeren Dilithiomethan ist die planare Koordination des Kohlenstoffatoms nur noch um 71 kJ mol^{−1} ungünstiger als die tetraedrische.^[9,10] Die Struktur in Lösung und im Kristall ist aber immer noch nicht endgültig geklärt.^[11,12] Eine ganze Reihe substituierter Derivate wie Me₃CCHLi₂, Me₃SiCHLi₂^[13] und die Titelverbindung 9,9-Dilithiofluoren^[14] wurden bislang hergestellt, doch sind ihre Strukturen ebenfalls nicht bekannt. Es gelang, von heteroatomsubstituierten Derivaten wie PhS(O)(NMe)CLi₂Ph,^[15] (Me₃SiNPPh₂)₂CLi₂,^[16,17] (MeO)₂P(O)CLi₂SiMe₃ (als Aggregat mit Dimethylamid)^[18] und PhSO₂CLi₂(SiMe₃)^[19] Kristallstrukturen zu erhalten, bei denen jedoch Li-O- und Li-N-Kontakte strukturdominierend sind. Das Dianion (CHPMe₂NSiMe₃)^{2−} bildet zusammen mit BuMe₂SiO[−] das Gerüst eines Li₁₄-Clusters.^[20] In ähnlicher Weise wurde das [(Me₃Si)₂CH]₆Al₂CLi₂ als R₃Al-Addukt an CH₂Li₂ interpretiert.^[21] Wir beschreiben hier die Kristallstruktur des 9,9-Dilithiofluoren-Komplexes **2**.

Wird Lithiofluoren **1** in Benzol/THF (10:1) gelöst, kristallisieren bei 0°C hell orange farbene Würfel von **2** [Gl. (1)]. Wird gefälltes **2** erneut in THF oder Benzol gelöst, können



¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nur die Signale von **1** beobachtet werden. **2** kann somit nicht in Lösung untersucht werden. Donorfreies Li₂C₁₃H₈ wurde bereits durch Thermolyse von Lithiofluoren erhalten und durch Überführung in die entsprechende deuterierte Verbindung nachgewiesen.^[14]

[*] Prof. Dr. G. Linti, Dr. A. Rodig, Dr. H. Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut

Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Fax: (+49) 6221-54-6617

E-mail: gerald.linti@urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

2 kristallisiert im orthorhomischen Kristallsystem (Raumgruppe *Pnma*) zusammen mit einem Molekül Benzol.^[22] In der Kristallstruktur werden die Fluorenylideneinheiten jeweils durch zwei Lithiumatome unter Bildung von Polymersträngen verknüpft (Abbildung 1). Diese können als ein

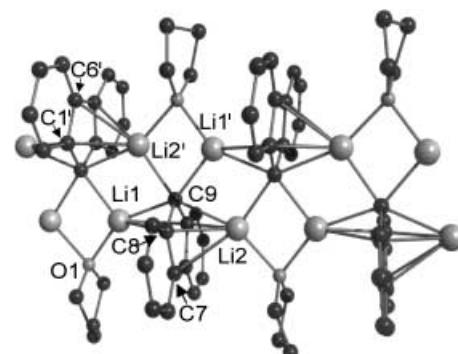


Abbildung 1. Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **2**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C9-Li1 222.9(3), C9-Li1' 216.1(13), C9-Li2' 218.6(3), C9-Li2 234.3(3), C1-Li1 242(1), C1-Li2, 237(1), C6-Li2 257(2), C7-Li2 253(1), C8-Li1 245(2), C10-Li2 241(2), Li1-O1 197.8(3), Li2-O1 205.4(3), C1-C9 147.4(7), C8-C9 141.0(8), C1-C6 145.2(9), C6-C7 141.7(6), C7-C8 144.5(9), Li1-Li2' 267.5(4), Li1-Li2' 265.3(4); Li1-C9-Li2 75.9(1), C1-C9-C8 102.3(3). (C1 und C6 sind symmetriäquivalent zu C1' und C6' in der Abbildung.)

Doppelband aus Lithiumatomen beschrieben werden, zwischen denen alternierend Fluorenylidenereste und THF-Moleküle verbrücken, d.h., es resultiert ein planares Band aus kantenverknüpften Li₂C₂[−] und Li₂CO-Ringen. Die Li-Li-Abstände innerhalb der Ringe [$d_{\text{Li-Li}} = 264.9(4)$ – $268.0(4)$ pm] sind ähnlich denen in aggregierten Lithiumalkaniden (LiR)_n (R = Me, Et, Bu).^[23–25] Deutlich größer ($d_{\text{Li-Li}} = 427$ pm) sind die fluorenverbrückten Li-Li-Abstände. Die Lithiumkationen koordinieren beidseitig an den fünfgliedrigen Ring der Fluorengruppen, wobei die Koordination von Li1 [$d_{\text{Li-C}} = 222.9$, 242.3, 245.3, 279.5 und 285.6 pm] als η^3 -artig, die von Li2 [$d_{\text{Li-C}} = 234.3$ – 256.7 pm] als η^5 -artig anzusehen ist. Beide Lithiumatome sind aber von der Ringmitte zu C9 hin verschoben. In [Cp₂Li][−] liegt das Lithiumatom mehr über den Ringmitteln, und die Li-C-Abstände sind mit 229.8(4)–236.2(3) pm in einem viel engeren Bereich.^[26] Zusätzlich weist jedes Li-Atom noch eine Wechselwirkung zum C9-Atom eines zweiten Fluorenylidens auf der Gegenseite des Bandes [$d_{\text{Li-C}} = 216.1$, 218.6 pm] sowie einen Li-O-Kontakt auf. Die THF-Moleküle koordinieren verbrückend zwischen jeweils zwei Lithiumatomen. Die Abstände zwischen dem Sauerstoffatom und den Lithiumkernen liegen mit 198.3(3) bis 205.7(3) pm im üblichen Bereich.^[1]

C9 wird somit von jeweils vier Lithiumionen koordiniert, die entsprechenden Lithium-Kohlenstoff-Abstände sind mit 215.9(13), 219.1(3), 222.4(3) und 234.2(3) pm die kleinsten. Insgesamt ist C9 sechsfach koordiniert. Üblicherweise wird diese Koordinationszahl für Kohlenstoff sonst nur in Clustern wie $[(\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6)]^{2+}$ ^[27,28] gefunden. Im theoretisch berechneten (CH₂Li₂)₂, wie auch in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_6\text{Al}_2\text{CH}_2\text{Li}_2$,^[29] sind kleine Li-C-Abstände ebenfalls für die Koordinationszahl 6 an den Kohlenstoffatomen verantwortlich. Ein Ver-

gleich der Lithium-Kohlenstoffabstände des jeweils sechsfach koordinierten Kohlenstoffatoms von $(\text{CH}_2\text{Li}_2)_2$ ($d_{\text{Li-C}} = 195.5$ und 239.7 pm; Abbildung 2) und **2** zeigt in dieser Hinsicht gute Übereinstimmung dieses berechneten Molekülmodells mit den experimentellen Daten von **2**.

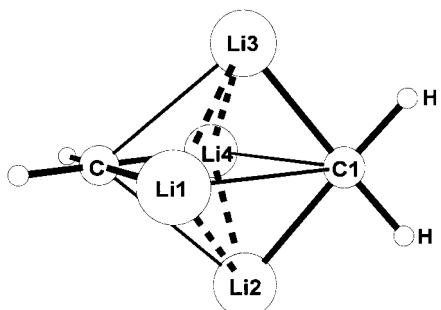


Abbildung 2. Berechnete Struktur von $(\text{CH}_2\text{Li}_2)_2$ nach Lit. [29]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Li1-Li2 223.4, Li1-Li4 303.4, Li1-C1 239.7, Li2-C1 195.5; H-C1-H 97.76, Li4-C1-Li1 101.79.

Um einen weiteren Einblick in die Bindungs- und Strukturverhältnisse dieses Verbindungstyps zu erhalten, wurde eine Modellverbindung mit Dichtefunktional-Methoden unter Verwendung eines einheitlichen SV(P)-Basissatzes für alle Atome berechnet (B-P86-Funktional).^[30–35] Dabei wurde, um ein quantenchemisch behandelbares Modellsystem zu erhalten, mit **3** nur ein Ausschnitt aus der polymer aufgebauten Struktur von **2** berücksichtigt. Der Ausschnitt besteht aus zwei Fluorenylidienfragmenten, sechs Lithiumatomen und sechs Wassermolekülen. **3** ergibt sich somit als ein zweifach positiv geladenes $[\text{Li}_6(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion. Die Grundstruktur von **2** bleibt weitgehend erhalten (Abbildung 3). Auch bei den entsprechenden Bindungslängen und Winkeln findet man diese Übereinstimmung. Abweichungen der Strukturen von **2** und **3** sind wohl vor allem auf die enorme Verkürzung der ursprünglich vorhandenen polymeren Molekülkette in **2** auf

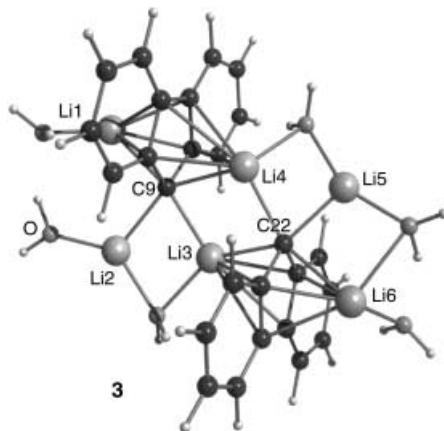


Abbildung 3. Ansicht der berechneten Struktur von **3**. Ausgesuchte Lithium-Kohlenstoff-Bindungslängen und Lithium-Lithium-Abstände [pm] von **3**: Li1-C9 228.8, Li2-C9 219.4, Li3-C9 220.3, Li4-C9 234.3, Li3-C22 222.3, Li4-C22 220.0, Li5-C22 214.7, Li6-C22 228.7; Li1-C_{Fluoreneinheit} 227.6–239.5, Li3-C_{Fluoreneinheit} 220.3–276.5, Li4-C_{Fluoreneinheit} 234.3–273.7, Li6-C_{Fluoreneinheit} 228.7–249.7; Li2-Li3 260.4, Li3-Li4 271.5, Li4-Li5 269.7, Li5-Li6 292.6.

die nur zwei Fluoreneinheiten enthaltende „Molekülkette“ in **3** zurückzuführen.

Des Weiteren wird durch die mithilfe der Ahlrichs-Heinze-mann-Populationsanalyse^[36] erhaltenen Shared Electron Numbers (SENs) bestätigt, dass es auch in **3** zu keiner erkennbaren Lithium-Lithium-Wechselwirkung kommt ($\text{SEN}_{\text{Li-Li}} < 0.1$). Ebenso findet man, dass in **3** die negativen Partialladungen hauptsächlich an den Kohlenstoffatomen C9 und C22 lokalisiert sind ($\delta_{\text{C9,C22}} = -0.5$, $\delta_{\text{Li}} = +0.5$).

Die Strukturen von **2** und **3** unterscheiden sich somit deutlich von der von **1**, das als sandwichartiges Dimer vorliegt, wobei die Lithiumionen durch die sechsgliedrigen Ringe koordiniert werden.^[37] Eine polymere Anordnung mit Koordination der fünfgliedrigen Ringe wird um 112 kJ mol⁻¹ ungünstiger angegeben. Diese würde der Struktur des $\text{CpLi}^{[38]}$ bzw. $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ ^[26] und $[\text{Cp}_2^{\text{B}}]^-$ ^[39] ($\text{Cp}^{\text{B}} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5$) entsprechen. Im Fluorenyllithium-bis(chinuclidin) ist das Lithiumatom an C1, C2 und C9 η^3 -gebunden.^[40] Für die beiden monomeren Dilithiofluorenmoleküle **4** und **5**, die jeweils ein terminal an C9 gebundenes Lithiumatom sowie ein zweites an den fünf- bzw. sechsgliedrigen Ring gebundenes Lithiumatom aufweisen, wird die Struktur **5** als um 30 kJ mol⁻¹ günstiger berechnet (Abbildung 4). In **4** ist die negative Ladung wie in **3** hauptsächlich an C9 lokalisiert, in **5** dagegen zeigen C9 und C8 ($\delta = -0.32$) sowie C11 und C12 ($\delta = -0.13$, -0.19) deutlich negative Partialladungen.

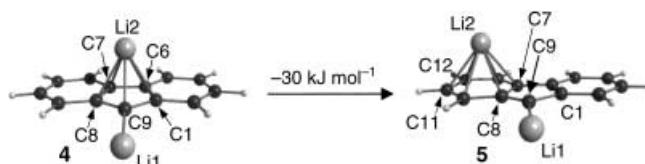


Abbildung 4. Ansicht der berechneten Strukturen **4** und **5**. Lithium-Kohlenstoff-Abstände [pm]: **4**: Li1-C9 198.6, Li2-C9 214.9, Li2-C1 216.7, Li2-C8 216.7, Li2-C6 224.6, Li2-C7 224.5; **5**: Li1-C9 198.6, Li2-C 223.9–226.3.

Die gefundene Struktur von **2** ist somit unter mehreren Aspekten bemerkenswert. In diesem röntgenstrukturanalytisch charakterisierten dilithiierten Kohlenwasserstoff findet sich eine unsymmetrische η^5 -Koordination des Fluorenenrestes. Hierdurch weist **2** ein durch vier Lithium- und zwei Kohlenstoffatome sechsfach koordiniertes Kohlenstoffatom auf. Damit liegen inverse Li_2C_5 -Sandwich-Stapel vor, die durch zusätzliche σ -Li-C-Wechselwirkungen zu Bändern verknüpft sind.

Experimentelles

0.9 g (4.9 mmol) frisch bereitetes **1** wurde in einer Mischung aus 50 mL Benzol und 5 mL THF gelöst. Die filtrierte Lösung wurde auf 15 mL eingeengt und auf 0 °C abgekühlt. Daraus kristallisierten 0.26 g **2** (18% bez. auf $\text{LiC}_{13}\text{H}_9$) in Form orangefarbener Kristallwürfel.

¹H-NMR (250 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.16$ (cm, THF), 3.17 (cm, THF), 5.78 (s, $\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 6.86–7.16 (m, $\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 7.34 (t, $\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 7.70 (d, $\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 8.20 ppm (d, $\text{LiC}_{13}\text{H}_9$); ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS) $\delta = 25.1$ (THF), 68.3 (THF), 74.8 ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 113.1 ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 118.2 ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 120.2 ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 121.6 ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 122.5 ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$), 134.8 ppm ($\text{LiC}_{13}\text{H}_9$).

Eingegangen am 10. Juli 2002 [Z19711]

- [1] *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**.
- [2] G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286–303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–292.
- [3] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [4] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1–61.
- [5] A. Maercker in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A. M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 477 ff.
- [6] K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 345–351.
- [7] J. R. Baran, Jr., R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 1–7.
- [8] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 327–335.
- [9] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419–5427.
- [10] W. D. Laidig, H. F. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5972–5973.
- [11] G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. Lagow, H. Kawa, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425–2427.
- [12] J. A. Gurak, J. W. Chinn, R. J. Lagow, H. Steinfink, S. C. Yannoni, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3717–3720.
- [13] H. Kawa, B. C. Manley, R. J. Lagow, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2023–2025.
- [14] H. P. S. Chauhan, H. Kawa, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1632–1633.
- [15] J. F. K. Müller, M. Neuburger, B. Spingler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3766–3769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3549–3552.
- [16] C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939–2940.
- [17] A. Kasani, R. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580–1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483–1484.
- [18] J. F. K. Müller, M. Neuburger, B. Spingler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 97–99; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 92–94.
- [19] H. J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 978–980.
- [20] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, D. Fenske, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1997**, *623*, 1306–1310.
- [21] W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1511–1516.
- [22] Kristallstrukturanalyse von **2**: Bruker-AXS-SMART-CCD-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $T=173$ K, Direkte Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 , Wasserstoffatome im Reitermodell einbezogen (Bruker AXS SHELXTL 5.1). $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Li}_2\text{OC}_4\text{H}_8\text{C}_6\text{H}_6$, $M_r=328.3$, Kristallabmessungen $0.44 \times 0.29 \times 0.27$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma , $a=694.20(9)$, $b=1347.1(2)$, $c=2010.4(3)$ pm, $V=1.8800(4)$ nm 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=1.160$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}}=0.067$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=53^\circ$, 2000 unabhängige Reflexe, 1325 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$, $R1=0.043$, $wR2=0.124$, max./min. Restelektronendichte 188/–125 e nm $^{-3}$. Abschließend sei angemerkt, dass sowohl die Fluorenylideneinheiten als auch die dazugehörigen THF-Moleküle in der Kristallstruktur eine Fehlordnung über eine Spiegelebene zeigen, so dass jeweils zwei unterschiedlich zueinander geneigte Orientierungen der einzelnen Moleküle existieren. Weitere vermessene Kristalle von **2** zeigen die gleiche Fehlordnung. CCDC-188077 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [23] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291–299.
- [24] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79–81.
- [25] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [26] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830–1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744–1745.
- [27] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602–1604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544–1546.
- [28] F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 111–113.
- [29] A. Streitwieser, S. M. Bachrach, A. Dorigo, P. von R. Schleyer in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A. M. Sapse P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 19 ff.
- [30] Quantenchemische Berechnungen: Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE. Es wurde ein SV(P)-Basisatz für alle Atome verwendet [B-P86-Funktional; exchange: LDA + Becke (B88), correlation: LDA(VWN) + Perdew (P86); Basis def-SV(P), RI-Näherung].
- [31] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [32] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098–3100.
- [33] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822–8824.
- [34] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [35] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [36] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33–45.
- [37] C. Üffing, R. Köpke, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512–3515.
- [38] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858.
- [39] C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köpke, H. Schnöckel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4702–4706.
- [40] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7339–7346.