

Carbanion oder Amid? Elektronendichteuntersuchung am 2-Picolyllithium-Stammsystem**

Holger Ott, Ursula Pieper, Dirk Leusser, Ulrike Flierler, Julian Henn und Dietmar Stalke*

Professor Helmut Werner zum 75. Geburtstag gewidmet

Seit ihrer Entdeckung durch Schlenk und Holtz im Jahre 1917 haben lithiumorganische Verbindungen stetig an Bedeutung gewonnen.^[1] Heute sind sie Schlüsselreagentien in der organischen und anorganischen Synthese und werden für verschiedenste Synthesezwecke eingesetzt,^[2] von der Deprotonierung schwach saurer Reagentien über Bindungsknüpfungen (Übertragung organischer Gruppen) bis zu anionischen Polymerisationen.

Die Einführung von koordinierenden Pyridylseitenarmen (z. B. Methylpyridyl) in Liganden ist ein Beispiel für eine C-C-Bindungsknüpfung mithilfe von Organolithiumverbindungen: Die Synthese pyridylsubstituierter Liganden^[3] beginnt normalerweise mit der Deprotonierung von 2-Picolin mit kommerziell erhältlichem *n*-Butyllithium.^[4]

Die Reaktivität des Nucleophils bestimmt die zu erwartende Ausbeute und resultiert hauptsächlich aus der Basizität, dem sterischen Anspruch und der Pearson-Härte des Nucleophils. Zudem beeinflusst der Aggregationsgrad der Lithiumverbindung in Lösung, der aus der Einkristallstruktur abgeleitet werden kann, das Verhalten des Nucleophils.^[5] Weitere Informationen über die Reaktivität eines Moleküls können aus Beugungsexperimenten erhalten werden.^[6] Hochauflösende Röntgenbeugungsexperimente ermöglichen die genaue Bestimmung der molekularen Elektronendichteverteilung im Kristall. Die experimentellen Befunde lassen sich mit den Elektronendichten aus Gasphasenrechnungen unter dem gemeinsamen Dach von Baders Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAM) vergleichen.^[7]

Deshalb synthetisierten und kristallisierten wir zwei 2-Picollyllithium-Stammverbindungen, die sich lediglich in ihren Donorbasen unterscheiden. Dadurch wurden Einflüsse zusätzlicher Seitengruppen auf das Anion ausgeschlossen. Zum

einen sollte die Strukturuntersuchung einen Einblick in die Elektronendichteverteilung des aromatischen heterocyclischen Carbanions selbst geben,^[8] zumal die erste Kristallstrukturanalyse eines substituierten Derivats^[9] Anlass zu Diskussionen bot. Zum anderen sollte die kontrovers diskutierte Natur der Li-X-Bindung (X = C, N, O) aufgeklärt werden.^[10] Scherer et al. wählten ebenfalls ein Derivat des 2-Picollyllithiums für ihre wegbereitende experimentelle Elektronendichteuntersuchung agostischer Li...H-Wechselwirkungen.^[11]

2-Picollyllithium (PicLi) wurde durch langsame tropfenweise Zugabe von *n*-Butyllithium zu einer äquimolaren Menge (\rightarrow 1) oder einem 2.5-fachen Überschuss an 2-Picolin (\rightarrow 2) in Diethylether bei -20°C hergestellt. Die Aufbewahrung der Reaktionsmischungen bei tiefen Temperaturen lieferte Einkristalle, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Sie enthalten die Dimere $[\text{2-PicLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ (1) bzw. $[\text{2-PicLi}\cdot\text{PicH}]_2$ (2) in zentrosymmetrischen Raumgruppen (1: $P\bar{1}$; 2: $C2/c$) mit jeweils einer Hälfte des Dimers in der asymmetrischen Einheit. Da 1 und 2 ähnliche Strukturmerkmale zeigen, wird eine gemeinsame Diskussion des PicLi-Leitmotivs präsentiert (Abbildung 1).^[12]

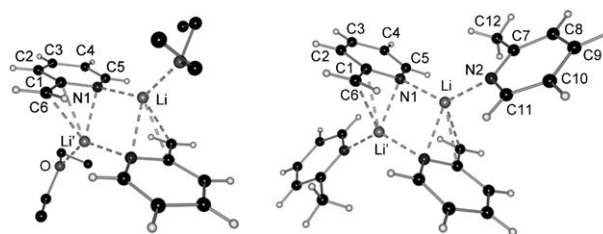


Abbildung 1. Molekülstrukturen von $[\text{2-PicLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ (1, links) und $[\text{2-PicLi}\cdot\text{PicH}]_2$ (2, rechts).

Das PicLi-Dimer bildet sich als Folge zweier unterschiedlicher Lithium-Anion-Wechselwirkungen: einer Li-N-Bindung mit einem nahezu ideal in der Pyridylringebene platzierten Lithiumatom (Abweichung: 0.26 \AA ; Winkel zwischen Li-N und der Ebene: 8°) und eines η^3 -Azaallylkontaktes, in dem das Lithiumkation durch das π -System der Methylengruppe (C6), des *ipso*-Kohlenstoffatoms (C1) und des Ringstickstoffatoms (N1) gebunden wird. Die Koordinationssphäre des Lithiumkations wird durch ein Donormolekül pro Metallatom vervollständigt (1: Et_2O ; 2: 2-Picolin). Die Li-N-Bindungen in der Ringebene ($2.031(2)$ (1), $2.021(1)$ \AA (2)) sind ca. 0.1 \AA kürzer als die Kontakte zu den jeweiligen

[*] H. Ott, Dr. U. Pieper,^[†] Dr. D. Leusser, U. Flierler, Dr. J. Henn, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3459
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

[†] Derzeitige Anschrift:
Department of Biopharmaceutical Sciences
University of California, San Francisco (USA)

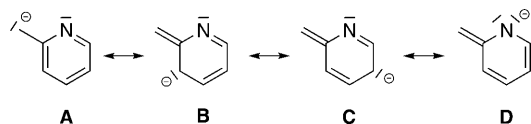
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1178 (Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen), der Volkswagen-Stiftung, CHEMETALL GmbH Frankfurt und dem Fonds der Chemischen Industrie (H.O.) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806221> zu finden.

Stickstoffatomen der Azaallyleinheit (2.133(2) (**1**), 2.136(1) Å (**2**)). Die Li-C-Abstände betragen 2.29 Å zum *ipso*-Atom (2.297(2) (**1**), 2.284(1) Å (**2**)) und nur wenig mehr zum Methylenatom (2.321(3) (**1**), 2.328(1) Å (**2**)).

Ähnliche Bindungssituationen wurden für das 2-(Trimethylsilylmethyl)pyridyllithium-Diethylether- (**3**)^[13] und das 2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]pyridin-Addukt (**4**)^[14] berichtet. Hier sind die azaallyschen Li-N-Bindungen (2.19(1) (**3**), 2.14(1) Å (**4**)) ebenfalls länger als jene innerhalb der Ringebenen (2.04(1) (**3**), 2.06(1) Å (**4**)), die durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome vermittelt werden. Ähnlich wie in PicLi verhalten sich die Li-C-Abstände (2.34–2.39 Å). Die Lithiumdonorbindungen in PicLi sind 1.908(9) (O) und 2.018(1) Å (N) lang und damit ähnlich zu Literaturwerten (Li-O: z.B. 1.91(1) Å;^[13] Li-N: z.B. 2.01(1),^[13] 2.05(1) Å^[14],^[15]

Die Vielfalt möglicher elektronischer Zustände im Pico-lyanion spiegelt sich in den verschiedenen Resonanzformeln in Schema 1 wider. Dabei scheinen **A** und **D** in Anbetracht



Schema 1. Resonanzformeln des Anions in PicLi.

der Festkörperstrukturen die Bindungsverhältnisse in PicLi am besten wiederzugeben; **A** betont die carbanionische Form, während **D** das Anion als Enamid darstellt. Die Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse der energieminierten Struktur von PicLi in der Gasphase auf dem B3LYP/6-311 + G(d)-Niveau mit anschließender Frequenzanalyse zur Bestätigung der Stationarität ergibt die Natural-Lewis-Struktur **D** aus Schema 1.^[16] Zusätzlich zur Leitstruktur wurden auch die NBO-Ladungen bestimmt: Die am stärksten ausgeprägten Ladungen finden sich an N1 (−0.78e) und C6 (−0.69e), alle anderen Werte sind deutlich niedriger. Dies lässt unter anderem auf **D** als dominante Resonanzstruktur vor **A** schließen. Andere Resonanzstrukturen spielen nur eine untergeordnete (oder gar keine) Rolle. Die Summe der NBO-Ladungen des Anions ergibt insgesamt −0.88e, das 2-Picolindonormolekül weist dagegen nur eine Ladung von +0.04e auf.

Die beiden Bindungsmöglichkeiten zum Kation (**A** und **D**) haben Auswirkungen auf die elektronische wie auch strukturelle Gestalt der Picoyleinheit in **1** und **2**. Reines 2-Picolin (**5**)^[17] in kristalliner Form kann als externe Referenz zur Beurteilung der Deprotonierungseffekte dienen. Die N-C-Bindungen sind gleich lang (1.343 Å), während die C-C-Bindungen im Pyridinring nur zwischen 1.375 und 1.394 Å (Mittelwert 1.383 Å) schwanken. Die H₃C-C-Bindung ist wesentlich länger (1.502(3) Å) und gleicht fast einer Standard-C_{sp}³-C_{sp}²-Bindung (1.510 Å).^[18]

Fungiert Picolin als Donor, ändern sich diese Bindungslängen kaum. Die N-C-Bindungslängen betragen 1.345 Å und die H₃C-C-Bindungslängen 1.498(1) Å. Die aromatischen Kohlenstoffbindungen sind nahezu gleich lang (Mittelwert

1.392(3) Å; Abbildung 2). Die Koordination des Metallatoms verlängert die Bindungen nur geringfügig, und das π -System wird nicht gestört. Dies entspricht dem Konzept von Donor-wechselwirkungen.

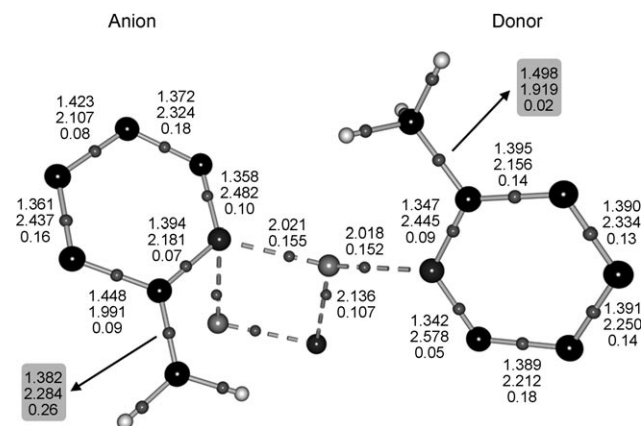


Abbildung 2. [2-PicLi-PicH]₂ (**2**) inklusive BCPs (kleine Kugeln) mit zugehörigen Bindungslängen [Å] (oben), $\rho(r_{\text{BCP}})$ -Werten [$\text{e} \text{Å}^{-3}$] (Mitte) und $\epsilon(r_{\text{BCP}})$ -Werten (unten).

Die Deprotonierung von **1** und **2** verändert die Bindungsverhältnisse im Aren hingegen beträchtlich. Die N-C-Bindungen unterscheiden sich nun signifikant (N-C1 1.394(1) und N-C5 1.358(1) Å), wobei die erste einer Standard-N_{sp}²-C_{sp}²-Einfachbindung nahe kommt (1.40 Å),^[18] während die zweite bezüglich der Referenz nur leicht verlängert ist. Darüber hinaus zeigt sich eine starke Neigung zur Lokalisierung der Doppelbindungen. Die Bindung zur Methylengruppe ist mindestens 0.12 Å (0.23 Å in **1**) kürzer als jene in 2-Picolin (**5**) und damit näher an einer Standarddoppel- (C_{sp}²=C_{sp}²: 1.335 Å) als an einer entsprechenden Einfachbindung (C_{sp}²-C_{sp}²: 1.466 Å).^[18] Eine Verkürzung wird auch für die C2-C3- und C4-C5-Bindung beobachtet. Dagegen zeigen C1-C2 und C3-C4 ähnliche Werte wie eine Einfachbindung (1.453(2) bzw. 1.417(2) Å). Demnach ist anhand der Bindungslängen die Enamidgrenzformel (Schema 1, **D**) am besten zur Beschreibung der elektronischen Struktur in PicLi geeignet.

Auch wenn die Bindungslängen einen ersten Hinweis auf die elektronische Situation eines Moleküls geben, so ist doch die direkte Untersuchung der Elektronendichteverteilung die beste Analyseverfahren. Deshalb unternahmen wir eine Multipolverfeinerung^[19] an hochaufgelösten Tieftemperaturbeugungsdaten von [2-PicLi-PicH]₂ (**2**),^[20] die auf einer Bruker-TXS-Mo-Drehanode mit Helios-Spiegeln gemessen wurden. Dem schloss sich eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ nach QTAM^[7] an, um detailliertere Bindungsparameter zu erhalten.

Eine Bindungspfadanalyse^[21] ergab alle erwarteten bindungs- (bond critical points, BCPs) und ringkritischen Punkte (ring critical points, RCPs) sowie Bindungspfade zwischen den Nichtmetallatomen in **2**.^[22] Des Weiteren konnten Pfade zwischen den Lithium- und Stickstoffatomen gefunden werden, nicht aber zum Kohlenstoffatom des Azaallylsystems. Dies stützt die Aussage, dass im Dimer Li-N-Bindungen vorherrschen und das anionische Kohlenstoffatom C6 eine

untergeordnete Rolle spielt. Die experimentellen Befunde wurden durch eine „Atome-in-Molekülen“ (AM)-Analyse des energieminierten Moleküls untermauert. Alle experimentell ermittelten Bindungspfade konnten durch die Rechnungen verifiziert werden. Darüber hinaus ergab sich auch ein Pfad zwischen Li' und C6. Dies ist wahrscheinlich in geringen Konformationsänderungen während der Energieminimierung begründet.^[23,24]

Die Elektronendichtewerte an den kritischen Punkten im Donor sollen als interne Referenz der Bindungsordnung dienen (Abbildung 2).^[25] Die C-C-Bindungen innerhalb des Pyridinrings zeigen $\rho(r_{\text{BCP}})$ -Werte zwischen 2.16 und 2.33 e Å⁻³ und liegen damit im typischen Bereich für Phenylsysteme (2.11–2.26 e Å⁻³).^[26] Die N-C-Bindungen weisen demgegenüber erhöhte Elektronendichtewerte (2.45 und 2.58 e Å⁻³) auf, vor allem wegen der Verschiebung des BCP in Richtung des elektronegativeren Stickstoffatoms. Sie sind deutlich höher als der mittlere Wert von 1.85 e Å⁻³ der früher untersuchten N-C-Einfachbindungen.^[26] Dementsprechend finden wir ausgeprägte $\epsilon(r_{\text{BCP}})$ -Werte bei den C-C-Bindungen (0.13–0.18), die typisch für aromatische Systeme sind. Die H₃C-C-Bindung zeigt eine geringere Dichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ (1.92 e Å⁻³) und eine vernachlässigbare Elliptizität $\epsilon(r_{\text{BCP}})$ von 0.02, wie sie typisch für eine Einfachbindung sind.

Die Deprotonierung an der Methylgruppe ändert die elektronische Situation im Ring drastisch. Die C-C-Bindungen sind nicht länger gleich. In Einklang mit der Bindungslängenalternanz stützt die Elektronendichteverteilung die Hypothese der lokalisierten Doppelbindungen auf Kosten des aromatischen Systems. In Übereinstimmung mit der Enamidresonanzform werden die höchsten $\rho(r_{\text{BCP}})$ -Werte zwischen C2-C3 und C4-C5 (2.44 und 2.32 e Å⁻³) gefunden, wie auch die am stärksten ausgeprägten $\epsilon(r_{\text{BCP}})$ Werte (0.16 und 0.18). Folglich sind die Elektronendichte und die Elliptizität am bindungskritischen Punkt zwischen C1-C2 und C3-C4 geringer (jeweils 1.99, 2.11 e Å⁻³ und 0.09, 0.08). Die N-C-Bindungen sind ebenfalls betroffen: Die Störung der Aromatizität resultiert in reduzierten $\rho(r_{\text{BCP}})$ -Werten von 2.18 und 2.48 e Å⁻³. Die Wasserstoffabstraktion wirkt sich allerdings am deutlichsten auf die C1-C6-Bindung aus (Abbildung 3): Typische Werte einer Bindungsordnung nahe von 2 (Ethen als Modellverbindung^[27]) werden beobachtet ($\rho(r_{\text{BCP}}) = 2.28$ e Å⁻³; $\epsilon(r_{\text{BCP}}) = 0.26$).

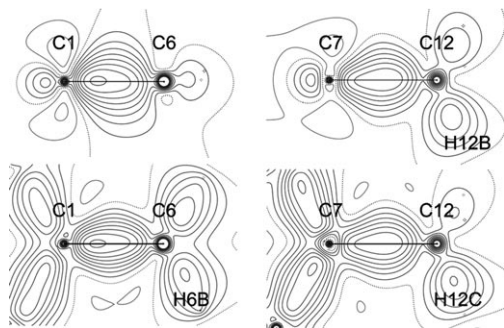


Abbildung 3. Deformationsdichtekarte von C1-C6 (Anion, links) und C7-C12 (Donor, rechts) orthogonal (oben) und innerhalb der Ringebenen (unten, Konturlinienabstand: 0.1 e Å⁻³).

Eine geeignete Methode zur Unterscheidung einer Einfach- von einer Doppelbindung ist die Untersuchung der Bindungselliptizität entlang des gesamten Pfades und nicht nur von $\epsilon(r)$ am BCP alleine (Abbildung 4).^[11] Die Störung

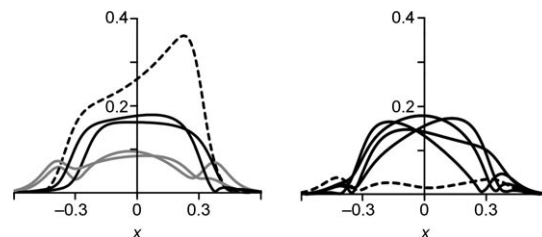


Abbildung 4. Elliptizitäten der C-C-Bindungen entlang der Bindungspfade im Anion (links; —: C2-C3/C4-C5, —: C1-C2/C3-C4, - - - - -: C1-C6) und im Donor (rechts; —: Ring-C-C-Bindungen, - - - - -: C7-C12) in [2-PicLi-PicH]₂ (2, x-Achse [Å] relativ zum jeweiligen BCP).

des aromatischen π -Systems im Anion und der unterschiedliche Charakter der Bindung des *ipso*-Kohlenstoffatoms zu C6 und C12 ist klar ersichtlich: Während alle C-C-Ringbindungen im Donor mittelhohe Elliptizitätswerte (mesomere π -Beiträge) entlang der Pfade mit leichten Asymmetrien bezüglich der BCPs zeigen, ist der $\epsilon(r)$ -Wert der exocyclischen C7-C12-Bindung nahe null, so wie man es für eine Einfachbindung erwarten würde. Die C1-C6-Bindung weist hingegen die höchste Elliptizität aller untersuchten Bindungen auf. Demnach kann die Bindung zur Methylengruppe widerspruchsfrei in die Reihe der lokalisierten formalen Doppelbindungen des konjugierten π -Systems im Anion aufgenommen werden. Je näher man C6 kommt, desto stärker ausgeprägt ist der $\epsilon(r)$ -Wert, höchstwahrscheinlich wegen einer Ladungsanhäufung am Methylenkohlenstoffatom und einer Verformung infolge der Wechselwirkung mit Li'. Die Elliptizitäten der C-C-Bindungen im anionischen Ring stützen die These, dass C2-C3 und C4-C5 erhöhten Doppelbindungscharakter aufweisen, während C1-C2 wie auch C3-C4 lediglich halb so große Werte zeigen und demnach einen geringeren π -Charakter haben. Anhand der Elliptizitäten ist die Beschreibung des Anions als Enamid zu bevorzugen, um die Bindungsverhältnisse zu verdeutlichen.

Behält man die Grenzformeln aus Schema 1 im Hinterkopf, so sollten die Atomladungen^[28] diesen Befund bekräftigen. Das Lithiumkation zeigt eine Ladung von +0.93 e, die durch das Anion (Summe der Ladungen: -0.80 e) und den Donor (-0.13 e) ausgeglichen werden. Demnach ist, wie auch in der Theorie, die negative Ladung am Anion zu finden. Innerhalb der Donorbase befindet sich die Ladung hauptsächlich am Stickstoffatom (-0.94 e). Die benachbarten Kohlenstoffatome sind folglich polarisiert, wodurch die Ladung relativiert wird (C7: +0.37, C11: +0.12 e).

Interessanterweise ist die negative Ladung an N1 (-1.04 e) und der Methylengruppe (-0.19 e) trotz der Deprotonierung nur geringfügig höher als jene des Donormoleküls (N2: -0.94 e und Methylgruppe: +0.02 e). Folglich verteilt sich die Ladung über den gesamten Ring; der größte Unterschied zum Donor ist mit $\Delta = -0.21$ e an der Methylengruppe zu verzeichnen. Deshalb scheint anhand der La-

dungen die Resonanzform **A** in Schema 1 leicht bevorzugt, wenngleich die Absolutwerte relativ gering sind. Bemerkenswert ist auch, dass die Ladung von ca. -1 e an N1 auch an N2 der Donorbase wiederzufinden ist. Die Donoreigenschaft der Stickstoffatome resultiert also viel eher aus der Polarisierung der benachbarten Atome als aus der Deprotonierung. Andererseits deuten die Bindungsverhältnisse wie auch die Bindungspfade eindeutig auf eine Beschreibung von PicLi als Enamid hin (**D** in Schema 1).

Folglich gilt es der Frage nachzugehen, warum das Lithiumkation bevorzugt durch die Stickstoffatome koordiniert wird, wenn doch die Ladung an N1 nur wenig höher als jene an N2 im Donormolekül ist. Vermutlich sind die Ladungskonzentrationen im Bereich der vermeintlichen freien Elektronenpaare die Triebkraft für die Bildung des viergliedrigen $[\text{LiN}]_2$ -Rings. Die Suche nach Minima in der Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ um beide Stickstoffatome ergibt jeweils drei Valenzschalenladungskonzentrationen (VSCCs),^[29] die alle in der Ringebeane angeordnet sind, was eine sp^2 -Hybridisierung anzeigt. Die $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Isoflächen um N1 zeigen das erwartete VSCC ($-69.1\text{ e}\text{\AA}^{-5}$) eines auf Li gerichteten freien Elektronenpaares, das allerdings etwas zu Li' hin verformt ist (Abbildung 5).^[30] N2 weist hingegen eine symmetrischere $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -

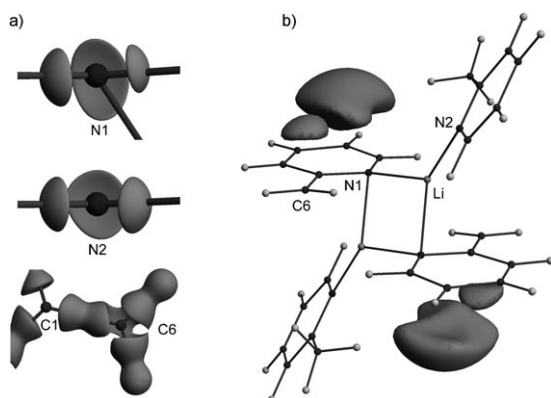


Abbildung 5. Isoflächendarstellung von a) $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ um N1, N2 ($-45\text{ e}\text{\AA}^{-5}$) und C6 ($-8.5\text{ e}\text{\AA}^{-5}$) (die Rückseite zeigt zu Li') und b) des ESP ($-0.1\text{ e}\text{\AA}^{-1}$; rechts).

Verteilung auf dem gleichen Isoflächenwert und sogar ein noch stärker ausgeprägtes Maximum ($-73.5\text{ e}\text{\AA}^{-5}$) auf. Es konnte keine äquivalente Ladungskonzentration an C6 beobachtet werden. Drei VSCCs zu den Bindungspartnern wurden gefunden, aber keines zum azaallylständigen Lithiumatom. Lediglich eine Polarisierung zum Kation auf geringerem Niveau ist in der $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Darstellung zu erkennen (Abbildung 5). Offensichtlich kann die Lewis-Basizität von C6 nicht mit der von N1 konkurrieren; dennoch deutet die Polarisierung von C6 zumindest auf einen geringen Bindungsbeitrag des Azaallylkohlenstoffatoms hin.

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit der Stickstoffatome im Donormolekül und im Anion spiegelt sich auch in den topologischen Eigenschaften der σ -Donor-Li-N-Bindungen wider. Für beide werden geringe Elektronendichtewerte am BCP (N1: $0.16\text{ e}\text{\AA}^{-3}$; N2: $0.15\text{ e}\text{\AA}^{-3}$) und ein leicht positiver

$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ -Wert ($4.5\text{ e}\text{\AA}^{-5}$) gefunden. Diese liegen im erwarteten Bereich von dativen Bindungen.^[10c,26,31] Sogar noch geringere Dichtewerte werden in der Li'-N1-Bindung gefunden ($\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})=0.11\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})=3.1\text{ e}\text{\AA}^{-5}$), was die bevorzugte Stellung der σ -Bindung des freien Elektronenpaares zu Li anzeigt.

Bemerkenswerterweise wird 2-Picolylithium immer an der Methylengruppe elektrophil angegriffen. Ist dies mit der Elektronendichteverteilung zu vereinbaren? Das elektrostatische Potential (ESP) in Abbildung 5b kann die Antwort liefern: Gegenüberliegend zur Li'-N-Bindung ist ein ausgedehntes Gebiet an negativem ESP zu finden, das positive Ladungen anzieht. Ein vergleichbares Potential fanden wir bereits in einem Benzylolithiumderivat.^[26] Die räumliche Ausdehnung lässt vermuten, dass Elektrophile förmlich zum nucleophilen Kohlenstoffatom C6 hingeleitet werden. Höchstwahrscheinlich ist dafür das gesamte π -System im Anion und nicht eine lokale Ladungsakkumulation am formalen Carbanion verantwortlich. Demnach führt eine Deprotonierung in der Benzylposition nach unserem derzeitigen Kenntnisstand zu vergleichbaren Merkmalen im ESP und in der Laplace-Verteilung.

Eingegangen am 19. Dezember 2008
Online veröffentlicht am 13. März 2009

Stichwörter: Amide · Carbanionen · Elektronische Struktur · Elektrophile Additionen · Organolithiumverbindungen

- [1] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262.
- [2] a) B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, New York, **1974**; b) „Organoalkali Chemistry“: M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis—A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **2004**, S. 1.
- [3] Zum Beispiel Phenylpicolyl-basierte Phosphane: a) I. Objartel, H. Ott, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2373; b) A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 22, 2901; c) A. Murso, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2004**, 2563; d) A. Murso, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4272; e) M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2755.
- [4] O. F. Beumel, W. N. Smith, B. Rybalka, *Synthesis* **1974**, 43.
- [5] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [6] a) D. Stalke, H. Ott, *Nachr. Chem.* **2008**, 56, 131; b) C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 399; c) T. S. Koritsanzsky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583.
- [7] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [8] U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, 12, 1201.
- [9] R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1419.
- [10] a) F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. F. Guerra, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 965; b) E. Matito, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, M. Solà, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7189; c) S. Deuerlein, D. Leusser, U. Flierler, H. Ott, D. Stalke, *Organometallics* **2008**, 27, 2306.
- [11] a) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072; b) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2324.
- [12] Die Werte der einzelnen Verbindungen werden falls nötig in Klammern angegeben.

- [13] a) D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1708; b) R. I. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1161.
- [14] C. Jones, C. H. L. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, C39.
- [15] „Lead structures in lithium organic chemistry“: T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47.
- [16] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639; c) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [17] A. D. Bond, J. E. Davies, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, 57, o1089.
- [18] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, New York, **1987**.
- [19] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanzky, XD2006, A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors, **2006**.
- [20] CCDC 713640 (**1**) und 713641 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. *R*-Werte nach der Multipolverfeinerung von **2**: *R*1 = 0.0204; *wR*2 = 0.0318. Restdichtepeaks: −0.12 bis 0.15 e Å^{−3}, fraktale Dimension: 2.70 (K. Meindl, J. Henn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 404). Detailliertere Informationen zu kristallographischen Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.
- [21] Bindungspfade treten entlang des Wegs maximaler Elektromendichte zwischen zwei gebundenen Atomen auf. Ein bindungskritischer Punkt [(3,−1)-kritischer Punkt, also ein Sattelpunkt in $\rho(\mathbf{r})$] ist eine notwendige und hinreichende Bedingung für eine chemische Bindung nach R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7314.
- [22] Darüber hinaus finden wir einen BCP zwischen beiden Stickstoffatomen der Anionen, jedoch auf sehr geringem Niveau. Ähnliche Beispiele schwacher attraktiver Wechselwirkungen sind bekannt (jüngstes N-N-Beispiel: E. A. Zhurova, V. V. Zhurov, A. A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13887) und sollten nicht als klassische chemische Bindungen gedeutet werden. Dieses Phänomen wird momentan weiter untersucht.
- [23] L. J. Farrugia, C. Evans, M. Tegel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7952.
- [24] Scherer et al. fanden in ihrem substituierten Picolylithium einen Bindungspfad zwischen dem Methylenkohlenstoffatom und Lithium. Dessen Bindung ist 0.14 Å kürzer als der entsprechende Abstand in PicLi (Lit. [11]).
- [25] Die $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ -Werte sind ein Maß für die Stärke einer Bindung. $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ zeigt Ladungskonzentrationen (negative Werte) oder -verarmungen (positive Werte), und $\varepsilon(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ gibt Abweichungen von der Zylindersymmetrie von $\rho(\mathbf{r})$ am BCP wieder ($\varepsilon = \lambda_2/\lambda_1 - 1$, wobei die beiden λ -Werte Eigenwerte der Hesse-Matrix senkrecht zur Bindung darstellen).
- [26] H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11901, zit. Lit.
- [27] P. Macchi, A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 383.
- [28] Alle Ladungen wurden durch Subtraktion der integrierten Ladungsdichte der atomaren Bassins (begrenzt durch die „zero-flux surface“, $\nabla\rho(\mathbf{r})\mathbf{n}=0$, wobei \mathbf{n} der Normalenvektor zur Fläche ist) von der Ordnungszahl des jeweiligen Atoms erhalten.
- [29] VSCCs sind (3, +3)-kritische Punkte in $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.
- [30] Es sei noch einmal betont, dass zwar die Gestalt von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ auf diesem Niveau zu Li' hin verformt ist, aber trotzdem lediglich ein VSCC vorhanden ist, das auf Li gerichtet ist.
- [31] a) N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3622; b) N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kahlkhman, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1777.