

Festkörperstruktur eines Li/F-Carbenoids: Pentafluorethyllithium**

Benedikt Waerder, Simon Steinhauer, Beate Neumann, Hans-Georg Stammmer, Andreas Mix,
Yury V. Vishnevskiy, Berthold Hoge und Norbert W. Mitzel*

Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Lithiumcarbenoide sind durch ihr faszinierendes ambiphiles Reaktionsverhalten vielseitig anwendbare Verbindungen in der Synthese. Obwohl diese Verbindungsklasse seit vielen Jahren bekannt ist, sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität und geringen thermischen Stabilität nur wenige Molekülstrukturen im Festkörper bekannt. Die Verwendung von Kryo-Techniken ermöglichte die Bestimmung der ersten Molekülstruktur eines Li/F-Alkylcarbenoids, Pentafluorethyllithium (LiC_2F_5), im Festkörper mittels Röntgenbeugung. LiC_2F_5 dient als Prototyp zur Untersuchung der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen dieser Verbindungsklasse. Die Verbindung bildet ein Diethylether-stabilisiertes Dimer mit selten auftretenden C-F-Li-Bindungen. Ergänzende NMR-Studien zeigen ein dynamisches Verhalten in Lösung und deuten auf einen raschen Austausch zwischen Ausgangsmaterial und Produkt hin. Theoretische Untersuchungen stützen das Verständnis der Bildung des beobachteten ungewöhnlichen Strukturmotivs.

Lithiumcarbenoide faszinieren Chemiker bereits seit mehreren Jahrzehnten. Der Begriff Carbenoid^[1,2] geht zurück auf die bahnbrechenden Arbeiten von Simmons und Smith.^[3] Er deutet auf ihre Reaktivität als Carbensynthone^[4] hin, die in ihrer Struktur mit geminalem Metall- und elektronegativem Nichtmetall-Atom (O, N, Hal) begründet liegt. Ihre hohe Reaktivität und ihr gleichzeitig nucleophiles wie elektrophiles – also ambiphiles – Reaktionsverhalten begründet ihren synthetischen Wert in der C-C- und C-Heteroatom-Bindungsknüpfung. Beispiele ihrer Verwendung umfassen Cyclopropanierungs- oder Homologisierungsreaktionen, manchmal sogar in Kombination mit katalytischen Reaktionswegen.^[5] Ihre sehr spezielle Bindungssituation war in der Vergangenheit Gegenstand erheblichen Interesses und wird bis heute diskutiert.^[6] Die einfachsten und gleichzeitig extremsten Beispiele sind die Lithiumhalogencarbenoide, $\text{R}_2\text{C}(\text{Li})\text{X}$. Diese prototypischen geminalen Systeme zeigen

faszinierende Wechselwirkungen zwischen zwei am gleichen Atom gebundenen chemisch sehr unterschiedlichen Substituenten.

Trotz einer Vielzahl theoretischer Beiträge und einigen wenigen Beiträgen zur Strukturchemie der Lithiumcarbenoide gibt es vergleichsweise wenige experimentelle Erkenntnisse, besonders über Lithium/Fluor-Carbenoide.^[7] Hier präsentieren wir nun die erste Molekülstruktur eines Li/F-Carbenoids im Festkörper, und zwar von Pentafluorethyllithium, LiC_2F_5 .^[8] Dieses perfluorierte Lithiumalkyl hat sich sowohl in der industriellen Synthese als auch in der akademischen Forschung als wertvoller Synthesebaustein erwiesen.^[9] Potentielle Anwendungen von LiC_2F_5 umfassen die Herstellung neuartiger Lithiumbatterie-Elektrolyte, ionischer Flüssigkeiten und generell die Einführung extrem elektronegativer Gruppen, z.B. für neue in der Katalyse anwendbare Phosphane.^[10,11] Verglichen mit Derivaten längerer Perfluoralkylgruppen sind Pentafluorethylverbindungen weniger giftig. Trotz der relativen Stabilität von LiC_2F_5 , verglichen mit dem schwer fassbaren LiCF_3 , das bereits bei Temperaturen unterhalb von -100°C ^[12] LiF eliminiert, wurden heftige Zersetzung bei der Herstellung von LiC_2F_5 ausgehend von $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}/n\text{BuLi}$ -Mischungen berichtet.^[13] Da LiC_2F_5 potentiell explosiv ist, sollte es nur für begrenzte Zeit und bei Temperaturen unterhalb von -60°C in etherischer Lösung gehandhabt werden. Die Lösungen zersetzen sich bei höheren Temperaturen und sehr zügig oberhalb von -40°C . Daher wurde LiC_2F_5 bisher noch nie isoliert. Verglichen mit dem synthetisch kaum zugänglichen LiCF_3 ,^[14] das bereitwillig das stabilisierte Singulettcarben $\text{F}_2\text{C}\cdot$ generiert, ist LiC_2F_5 deutlich stabiler, da das Carben $\text{F}_3\text{C}(\text{F})\text{C}\cdot$ deutlich weniger stabilisiert und dessen Bildung dadurch weniger begünstigt ist.

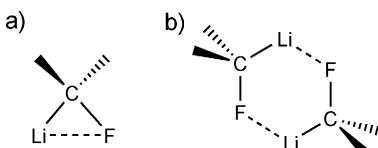
Eine extreme Beschreibung von Carbenoiden ist die eines Carbens, das an eine Li-X-Einheit koordiniert ist. Eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen schien diese Interpretation zunächst zu stützen. Die molekulare Beschreibung des einfachen Vertreters LiCH_2F durch quantenchemische Methoden ergab, dass es eine Struktur mit einem Dreiringmotiv mit ausgeprägten Li···F-Wechselwirkungen annimmt (Schema 1a).^[15] Konzertierte Übertragungsmechanismen der Carbenfragmente auf Substrate wie Ethan wurden diskutiert.^[16] Zahlreiche theoretische Studien befassen sich zudem mit dem System LiCF_3 .^[14]

Die Vorbildung einer Lithiumfluorideinheit innerhalb des Moleküls blieb für lange Zeit das Leitprinzip der Diskussion der Reaktivität, fand ihren Weg in Lehrbücher und prägte so das Denken von Generationen von Chemikern. Diese Sichtweise wurde durch Strukturen anderer geminaler Systeme mit

[*] M. Sc. B. Waerder, Dipl.-Chem. S. Steinhauer, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammmer, Dr. A. Mix, Dr. Y. V. Vishnevskiy, Prof. Dr. B. Hoge, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Centrum für Molekulare Materialien CM₂, Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: mitzel@uni-bielefeld.de

[**] Wir danken der Solvay Fluor GmbH (Hannover) für das zur Verfügung gestellte Pentafluorethan.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406564> zu finden.



Schema 1.

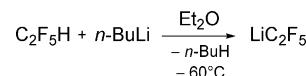
konträren Bindungspartnern, z.B. Oxenoide und Nitrene mit O- und N-Atomen, die elektronegative und -positive Partner verbinden, gestützt. Beispiele dreigliedriger Ringe mit stark ionischen oder dativen Bindungen zwischen elektronisch gegensätzlichen Substituenten umfassen: das Peroxid t BuOOLi mit Li-O-O-Ringen,^[17] Hydrazide wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ mit Li-N-N-Ringen^[18] und Si-O-N-Ringe, z.B. in $\text{F}_3\text{SiO-NMe}_2$,^[19] oder B-C-N-Ringe, z.B. in $(\text{F}_3\text{C})_2\text{BCH}_2\text{NMe}_2$.^[20]

Es wurde früh erkannt, dass tatsächliche Lithium-halogencarbenoidsysteme aggregiert oder durch Lösungsmittel stabilisiert vorliegen müssten, so wie es für andere Lithiumverbindungen, einschließlich der Alkyle, üblicherweise der Fall ist.^[21] Die häufig sehr begrenzte thermische Stabilität und hohe Reaktivität der Carbenoide sowie verwandter Spezies setzt meist eine Verwendung *in situ* voraus. Dies hat zur Folge, dass die experimentelle Strukturaufklärung bisher häufig gehindert war – besonders bei Li/Halogen-Carbenoiden. Trotz dieser Einschränkungen konnten solvatisierte Strukturen tatsächlicher Lithium/Halogen-Carbenoide von Boche et al. für das 1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen·TMEDA·2THF (sp^2 -Kohlenstoffatom)^[22] und das Alkylcarbenoid $\text{LiCHCl}_2\cdot 3$ Pyridin erhalten werden.^[23]

Sterisch anspruchsvolle Donorsubstituenten stabilisieren Carbenoide. Dieses Konzept erlaubte die Erzeugung einiger bei Raumtemperatur stabiler Beispiele, wenn auch unter Verlust von Reaktivität.^[24] Sie enthalten tetraedrisch koordinierte Kohlenstoffatome und durch Lösungsmittel koordinativ gesättigte Lithiumatome der Koordinationszahlen 4 und 5. Ein Magnesium/Brom-Vinylcarbenoid wurde ebenfalls untersucht.^[25] All diese Studien zeigten trotz der Abwesenheit einer direkten starken Li-X-Wechselwirkung eine deutliche Aufweitung der C-X-Bindung in Carbenoiden.

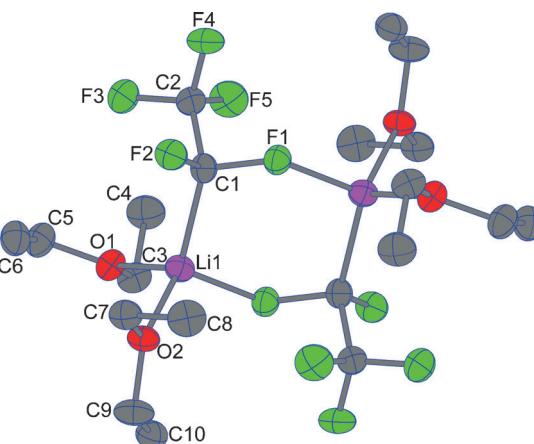
Eindrucksvolle NMR-Untersuchungen in Lösung wurden von Seebach et al. an isotopenmarkierten Carbenoiden mit Cl-, Br- und I-Atomen vorgenommen.^[26] Kopplungsmuster zwischen ^{13}C - und ^{6}Li - sowie ^{7}Li -Kernen ermöglichen einen Einblick in die Natur der Li-C-Bindung, doch erlaubten sie keine Aussage zum Aggregationsmotiv. Nichtsdestotrotz postulierte Seebach intuitiv die Möglichkeit der Dimerbildung mit in Konkurrenz zur Lösungsmittelkoordination gebildeten Halogen-Lithium-Bindungen. Solche Dimere enthalten $\text{Li}_2\text{C}_2\text{X}_2$ -Ringe (Schema 1 b). Berechnungen an vereinfachten Modellen (ohne Lösungsmittel, vereinfachte Lösungsmodelle, dreifach koordiniertes Li-Atom) bezogen die Möglichkeit der energetischen Bevorzugung solcher Aggregate mit ein.

Wir haben nun Kristalle von LiC_2F_5 in etherischer Lösung durch Deprotonierung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ mit $n\text{BuLi}$ bei -60°C (Schema 2) und anschließender Lagerung der Reaktionslösung bei -80°C erhalten. Die Begrenzung der thermischen Stabilität bei -40°C erforderte eine Auswahl und Präparati-



Schema 2. Synthese von Pentafluorethyllithium.

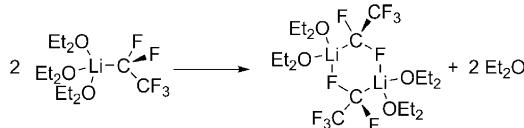
on der Einkristalle sowie Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten^[27] unter ununterbrochener Kühlung im Stickstoffstrom. LiC_2F_5 kristallisiert mit zwei Molekülen Diethylether pro Einheit, welche das Lithiumatom koordinativ absättigen (Koordinationszahl 4). Es besitzt eine dimere Struktur (Abbildung 1), die um ein Inversionszentrum angeordnet ist (ähnlich einem kürzlich beschriebenen Lithiumoxiran).^[28]

Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{LiC}_2\text{F}_5\cdot 2\text{Et}_2\text{O}]_2$ im Festkörper.

Die Moleküle sind nicht nur durch Li-C-, sondern auch durch Li-F-Kontakte verbrückt. Letztgenannte sind ein seltes Strukturmotiv in der Organolithiumchemie.^[29] Übereinstimmend mit Vorhersagen für Carbenoidstrukturen sind beide C-F-Bindungen am carbanionischen Zentrum verlängert (im Gegensatz zu Carbanionen mit typischen Akzeptor-substituenten). Verglichen mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ mit einer C-F-Bindungslänge von 1.35 Å an C_{α} , und den C-F-Bindungslängen der CF_3 -Gruppe in LiC_2F_5 in der gleichen Größenordnung, ist die C1-F2-Bindung in LiC_2F_5 auf 1.416(2) Å und für C1-F1 sogar auf 1.465(2) Å verlängert.^[30] Dabei ist C1-F1 die Bindung zu dem Fluoratom, welches durch Bindung zum Lithiumatom den Ring bildet. Der Abstand zwischen Li1 und dem zugehörigen Carbanion C1 beträgt 2.181(4) Å und ist damit vergleichbar mit den Li-C-Abständen in den oben genannten Li/Cl-Alkyl- (2.105(9) Å) und Li/Cl-Vinylcarbenoiden (C1-Li 2.15(1) Å). Überraschenderweise ist dies deutlich länger als der Li1-F1-Abstand von 1.957(4) Å im selben Kristall, obwohl diese Bindung als dativ bezeichnet und damit schwächer erwartet werden könnte. Eine Suche nach dativen Li...F-Abständen in der Cambridge-Datenbank ordnet den Li1-F1-Abstand als einen der kürzesten und nah am Minimum, einem Li-F-Kontakt von 1.896 Å^[31] für ein von drei $(\text{F}_5\text{C}_6)_4\text{B}^-$ -Anionen koordiniertes Lithiumatom, ein. Andere Beispiele für Li-F-Kontakte von Lithiumatomen, die an Carbanionen gebunden sind, werden nur selten beobachtet.^[32]

Die Winkel am Lithiumatom sind überraschend nah am Wert für ideale Tetraeder. Die Abweichungen in der Umgebung des Carbanions an C1 sind dagegen deutlich größer. Die Winkel zwischen den F- und CF₃-Substituenten sind klein, während die das Lithiumatom beinhaltenden Winkel groß sind. Dies ist das Resultat des carbanionischen Verhaltens mit stark polarisierten, zum C gerichteten Li-C-, aber auch zu F und CF₃ gerichteten Li-F- und C-CF₃-Bindungen. Große Winkel sind in geminalen Verbindungen mit Metall- und elektronegativem Nichtmetallatom an einem Kohlenstoffatom nicht unüblich.^[33]

Trotz der Tatsache, dass LiC₂F₅ aus einer Diethyletherlösung kristallisiert wurde, zeigt es unerwartet eine Präferenz für die Bildung von Li-F-Bindungen in einem Dimer anstatt einer Solvatisierung des Lithiumatoms durch ein drittes Diethylether-Molekül. Um diese Tatsache zu verstehen, führten wir quantenchemische Untersuchungen zur Energetik der Dimerbildung durch, ausgehend von zwei Äquivalenten des dreifach solvatisierten Monomers unter Verlust von zwei Diethylether-Molekülen (Schema 3).

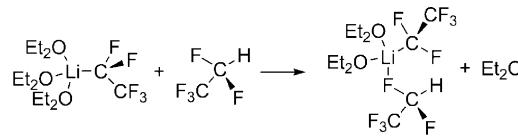


Schema 3. Bildung einer dimeren Struktur, ausgehend von zwei monomeren Molekülen unter Freisetzung zweier Lösungsmittelmoleküle.

Vorausgehende Berechnungen (PBE0/6-31G(d,p)) zeigten, dass weder die Verwendung von Lösungsmittelmodellen noch die Korrektur von Basissatzüberlagerungsfehlern (basis set superposition errors; BSSE) (Details in Tabelle S7 in den Hintergrundinformationen) oder die Berücksichtigung diffuser Funktionen zu signifikant abweichenden Ergebnissen führten. Die folgenden Daten wurden daher unter Verwendung der PBE0/6-31G+(d,p)-Näherung als Einzelmolekülberechnungen erhalten. Sie zeigen eine klare Präferenz des Dimers mit einem Gewinn freier Energie von $\Delta G_{298} = -20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies bedeutet, dass die α -Fluoratome in [C₂F₅Li(OEt₂)₂] bessere Donoren als die Ethermoleküle sind. Möglicherweise liegt dies daran, dass sie eine erhöhte negative Partialladung durch das benachbarte Carbanion erhalten. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhalten eines Li/F-Carbenoids.

Der Gewinn freier Energie durch den Ersatz eines einzelnen Ethermoleküls durch C₂F₅H ohne Dimerisierung (Schema 4) kann auf gleiche Weise zu $\Delta G_{298} = -3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dies scheint überraschend, da C₂F₅H als besserer Donor als Et₂O für das LiC₂F₅(OEt₂)₂-Fragment erscheint. Dies hilft, das beobachtete nicht abreaktierte C₂F₅H in LiC₂F₅-Lösungen zu erklären, das im Zusammenhang mit NMR-Experimenten weiter unten diskutiert wird.

Zur weiteren Aufklärung der Natur der Bindungen in diesen Spezies führten wir Topologieanalysen der berechneten Elektronendichteveilungen nach der QTAIM-Theorie^[34] durch. Tabelle 1 enthält eine Auswahl relevanter Parameter für wichtige Bindungen in diesen Spezies.



Schema 4. Austausch eines Etherliganden in LiC₂F₅(OEt₂)₃ durch einen C₂F₅H-Liganden.

Tabelle 1: Vergleich der Parameter der Elektronendichtetopologie für ausgewählte Bindungen in LiC₂F₅·3 Et₂O, dimerem [LiC₂F₅·2 Et₂O]₂ und LiC₂F₅·2 Et₂O·C₂F₅H im berechneten Grundzustand (PBE0/6-31+G-(d,p)).^[a]

Bindung	Spezies	r	$\rho(\text{bcp})$	$-\nabla^2\rho(\text{bcp})$
Li-C	LiC ₂ F ₅ ·3 Et ₂ O	2.152	0.20	-3.25
	[LiC ₂ F ₅ ·2 Et ₂ O] ₂	2.168	0.19	-3.13
	LiC ₂ F ₅ ·2 Et ₂ O·C ₂ F ₅ H	2.123	0.22	-3.52
Li-O	LiC ₂ F ₅ ·3 Et ₂ O	2.058	0.14	-3.21
	[LiC ₂ F ₅ ·2 Et ₂ O] ₂	2.022	0.15	-3.54
	LiC ₂ F ₅ ·2 Et ₂ O·C ₂ F ₅ H	1.971	0.17	-4.22
Li-F	[LiC ₂ F ₅ ·2 Et ₂ O] ₂	1.945	0.15	-4.00
	LiC ₂ F ₅ ·2 Et ₂ O·C ₂ F ₅ H	2.264	0.06	-1.54

[a] Kern-Kern-Abstände r [\AA], Elektronendichten $\rho(\text{bcp})$ [$e\text{\AA}^{-3}$] und Laplacian-Werte $-\nabla^2\rho(\text{bcp})$ [$e\text{\AA}^{-5}$] an den bindungskritischen Punkten.

Die Werte belegen, dass alle Bindungen zum Lithium klar ionischer Natur sind: negative Laplacian-Werte und niedrige Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten (bcp) (Vergleich der Werte, berechnet auf den gleichen Theorieebenen: C-C(Li) in LiC₂F₅·2 Et₂O·C₂F₅H: $\rho(\text{bcp}) = 1.85 e\text{\AA}^{-3}$, $-\nabla^2\rho(\text{bcp}) = 18.2 e\text{\AA}^{-5}$; Li-F-Molekül $\rho(\text{bcp}) = 0.47 e\text{\AA}^{-3}$, $-\nabla^2\rho(\text{bcp}) = -1.69 e\text{\AA}^{-5}$). Wie erwartet zeigen die Li-C-Bindungen die höchsten Elektronendichten an den bcp's. Die Li-O-Bindungen zu den Ethermolekülen sind vergleichbar, doch die Li-F-Bindungen verhalten sich sehr unterschiedlich. Die im solvatisierten LiC₂F₅·2 Et₂O·C₂F₅H mit einem an das Etheraddukt gebundenen neutralen C₂F₅H-Molekül zeigt weniger als die halbe Elektronendichte am bcp als die Li-F-Bindung im Dimer [LiC₂F₅·2 Et₂O]₂. Als Konsequenz der carbanionischen Natur der LiC₂F₅-Einheit ist ihr α -Fluoratom, das an der Li-F-Wechselwirkung beteiligt ist, stärker negativ geladen und damit ein besserer Donor.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser QTAIM-Studien war die Entdeckung einer atomaren Wechselwirkungslinie zwischen dem F-Atom des C₂F₅H-Moleküls und dem Carbanion in LiC₂F₅·2 Et₂O·C₂F₅H (siehe Abbildung 2). Dies wird durch die enge Nachbarschaft zweier elektronenreicher Atome (F und Carbanion) und einem elektronenarmen Atom (Li) verursacht. Die Beteiligung der Dichte des Lithiumatoms ist gering genug, um den elektronenreichen Atomen zu ermöglichen, die Überlagerungsregionen zu dominieren, was dann zu einer F···C-Atominteraktionslinie führt (von geringer $\rho(\text{bcp}) = 0.05 e\text{\AA}^{-3}$, $-\nabla^2\rho(\text{bcp}) = -0.57 e\text{\AA}^{-5}$). In gewisser Weise repräsentiert dies die gegenteilige Situation zum Fehlen einer Atominteraktionslinie bei schwachen dativen Bindungen in dreigliedrigen Ringen,^[35] wenn sich ein elektronenreiches Atom in der Nähe der Bindung befindet, wie z.B. Beispiel in F₃SiONMe₂^[19] und (F₃C)₂BCH₂NMe₂.^[20b]

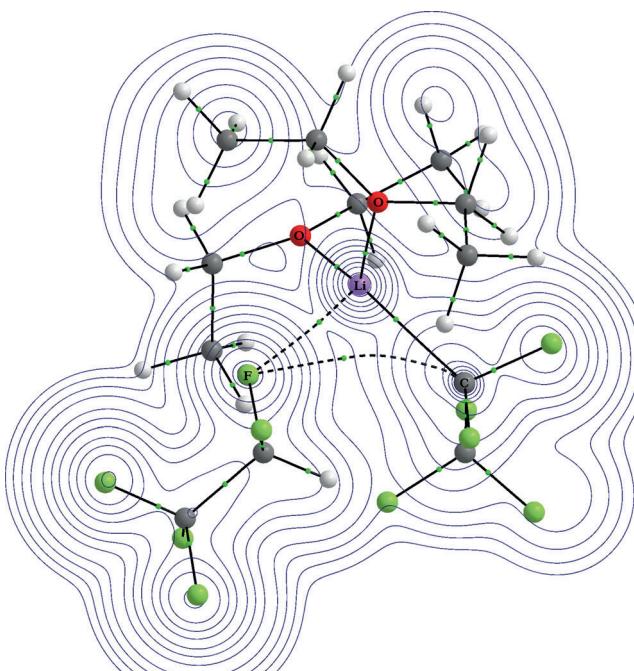


Abbildung 2. Elektronendichtediagramm und molekularer Graph von $\text{LiC}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ in der Ebene $\text{LiC}_{\text{Carbanion}}\text{F}_{\text{C}_2\text{F}_5\text{H}}$ (PBE0/6-31+G(d,p)). Periphere schwache Wechselwirkungen wurden der Übersicht halber ausgebendet.

Mit den Informationen aus dem Festkörper und über das Einzelmolekül wendeten wir uns der Untersuchung des Aggregationsverhaltens von LiC_2F_5 in Diethylether-Lösung zu und führten NMR-Experimente in einem Temperaturbereich zwischen -90°C und -30°C durch. Überraschenderweise konnten selbst unter sehr sorgfältigen stöchiometrischen Präparationsbedingungen mit einem $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}:n\text{BuLi}$ -Verhältnis von 1:1 bei tiefen Temperaturen Signale von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ beobachtet werden. Dies deutet auf ein chemisches Gleichgewicht im System hin. ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bereits beschrieben^[36] und konnten reproduziert werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen bei -87 und -128 ppm, die den CF_3 - und CF_2 -Gruppen zuzuordnen sind. Dies steht augenscheinlich im Widerspruch zur Molekülstruktur im Festkörper, da die beiden Fluoratome der CF_2 -Gruppe chemisch unterschiedlich sind (verbrückend und terminal). Zu beachten ist hierbei, dass das identische Spektrum über den gesamten Temperaturbereich bis zum Beginn der Zersetzung oberhalb von -40°C beobachtet wurde. Oberhalb von -30°C verbleiben keine detektierbaren LiC_2F_5 -Signale. Stattdessen zeigt die Resonanz von C_2F_4 , dass es (abgesehen von Resonanzen von Spuren anderer Verbindungen im Verschiebungsbereich zwischen -70 und -85 ppm) das hauptsächliche fluorenthaltende Produkt in Lösung ist. Unter Berücksichtigung oben genannter Berechnungen schließen wir auf eine mögliche Verwandtschaft der Struktur in Lösung mit jener im Festkörper, wenn auch unter schnellem Austausch der Koordinationsumgebung des Lithiumions über die zwei α -Fluoratome. Eine alternative Erklärung wäre eine symmetrische Verbrückung über beide α -Fluoratome, eventuell unter Ersatz eines Ethermoleküls an jedem Lithiumatom. Eine Dekoaleszenz der ^{19}F -Resonanzen

konnte im Temperaturbereich bis -90°C nicht beobachtet werden.

Das bei -45°C aufgenommene $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum und ein $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationsspektrum enthalten zwei Resonanzen bei 158 (CF_2 -Gruppe) und 126 ppm (CF_3 -Gruppe). Trotz ^{19}F -Entkopplung sind beide Resonanzen sehr breit und eine Kopplung zu ^{67}Li kann nicht beobachtet werden. ^7Li -NMR-Spektren von LiC_2F_5 in Diethylether-Lösung zeigen ein einzelnes breites Signal bei 0.2 ppm. Vermutlich durch diese Linienbreite konnte eine Kopplung zwischen Lithium- und Fluoratom, wie sie z. B. in den entfernt verwandten Si-F \cdots Li-Systemen^[37] beobachtet wurde, in diesem Fall nicht beobachtet werden. Die überraschende Beobachtung eines Kreuzsignals zwischen der Resonanz des Protons von (nicht umgesetztem) $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ mit der des Lithiumatoms des Produkts LiC_2F_5 in einem $^7\text{Li}/^1\text{H}$ -NMR-Korrelationsspektrum deutet auf einen dynamischen Prozess hin, in dem ein nicht umgesetztes Pentafluorethanmolekül ein Lösungsmittelmolekül ersetzt, wenn es in kleinem Überschuss zugegen ist. Dieser Befund wurde mit mehreren Proben und bei verschiedenen Feldstärken reproduziert.

Wir haben hier die erfolgreiche Isolierung eines Lithium/Fluor-Carbenoids und dessen strukturelle Aufklärung im Festkörper gezeigt. Wie erwartet findet man lange Li-C- und C-F-Bindungen am carbanionischen Zentrum. Interessanterweise beobachten wir die Bevorzugung einer Dimerisierung unter Bildung starker Li-F-Bindungen über die vollständige Solvatisierung des Lithiumatoms auch in etherischer Lösung. Berechnungen und NMR-Daten weisen auf eine dynamische Situation in Lösung hin, vermutlich mit einer dimeren Struktur und einem Austausch zwischen $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{LiC}_2\text{F}_5]_2$ und freiem $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$. Die Beobachtung freien Pentafluorethans in einer 1:1-Mischung $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}:n\text{BuLi}$ weist auf einen Gleichgewichtsprozess bei der Bildung von LiC_2F_5 hin. Nun, da die erste Molekülstruktur eines Li/F-Carbenoids im Festkörper aufgeklärt wurde, sind wir zuversichtlich, dass weitere Untersuchungen zum generellen Verständnis der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen dieser hochinteressanten und sehr nützlichen Verbindungsklasse beitragen werden.

Eingegangen am 25. Juni 2014,
veränderte Fassung am 24. Juli 2014
Online veröffentlicht am 9. September 2014

Stichwörter: Aggregation · Carbenoide · Fluor · Kristallstrukturen · Lithium

- [1] a) L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5512–5513; b) G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042–4053.
- [2] V. Capriati, S. Florio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4152–4162.
- [3] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256–4264.
- [4] a) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78; b) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, A. Opel in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 195–226; c) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697–756; d) M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 430–451; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 444–465; e) R. Knorr, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3795–3849; f) M. Braun

- in *The Chemistry of Organolithium Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, **2004**, Kap. 13, S. 829–900; g) S. Florio, V. Capriati, R. Luisi, *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1529–1545; h) *Contemporary Carbene Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. P. Doyle), Wiley, New York, **2014**.
- [5] *Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation* (Hrsg.: A. Yudin), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [6] a) V. Pace, L. Castoldin, W. Holzer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8383–8385; b) H. Heuclin, S. Y.-F. Ho, X. F. Le Goff, C.-W. So, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8774–8777; c) S. Molitor, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11858–11862; d) E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1849–1852; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2012–2015.
- [7] Strukturen von Li-Carbenoiden: a) J. Konu, T. Chivers, *Chem. Commun.* **2008**, 4995–4997; b) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2265–2273; c) J. Becker, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4320–4325.
- [8] a) P. G. Gassman, N. J. O'Reilly, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5243–5246; b) M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1624–1627; c) N. E. Shevchenko, V. G. Nenajdenko, G.-V. Röschenthaler, *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 390–396.
- [9] a) M. Heinrich, A. Marhold, A. Kolomeitsev, A. Kadyrov, G.-V. Röschenthaler, J. Barten (Bayer AG), DE 10128703A 1, **2001**; b) M. H. Königsmann, Dissertation, Universität Bremen, **2005**; c) A. A. Kolomeitsev, A. A. Kadyrov, J. Szczepkowska-Sztolcman, H. Milewska, G. Bissky, J. A. Barten, G.-V. Röschenthaler, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8273–8277.
- [10] a) S. Steinhauer, H.-G. Stammmer, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 562–564; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 573–575; b) S. Steinhauer, J. Bader, H.-G. Stammmer, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5206–5209; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5307–5310; c) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignat'ev, M. Schulte (BASF SE), DE 102012006897A1, **2012**; d) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignat'ev, M. Schulte (Merck Patent GmbH), DE 102012006896A1, **2012**.
- [11] a) B. Hoge, J. Bader, H. Beckers, Y. S. Kim, R. Eujen, H. Willner, N. Ignat'ev, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3567–3576; b) J. Bader, R. J. F. Berger, H.-G. Stammmer, N. W. Mitzel, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13420–13423; c) B. Hoge, J. Bader, B. Kurscheid, N. Ignat'ev, E. Aust (Merck Patent GmbH, Darmstadt), WO/009818A1, **2010**.
- [12] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1973**, S. 345.
- [13] D. M. Roddick, *Chem. Eng. News* **1997**, 75, 6.
- [14] J. Kvíčala, J. Štambaský, S. Böhm, O. Paleta, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 113, 147–154.
- [15] a) T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467–6475.
- [16] J. Mareda, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6997–6999.
- [17] a) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1161–1163; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1228–1230; b) G. Boche, K. Möbus, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 604–607.
- [18] K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 500–505.
- [19] a) N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Wu, D. Cremer, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4471–4482; b) N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13705–13713.
- [20] a) A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen, G. Pawelke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 384–385; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 429–430; b) D. Winkelhaus, Yu. V. Vishnevskiy, R. J. F. Berger, H.-G. Stammmer, B. Neumann, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2086–2095.
- [21] a) „Lead Structures in Lithium Organic Chemistry“: T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**; b) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320–3334.
- [22] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1032–1033; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1081–1082.
- [23] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1518–1520; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1639–1640.
- [24] a) T. Cantat, X. Jacques, L. Ricard, X. F. Le Goff, N. Mézailles, P. LeFloch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5947–5950; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6051–6054; b) C. Kupper, S. Molitor, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, 33, 347–353.
- [25] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1393–1394.
- [26] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Häsing, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2046–2053.
- [27] $C_{20}H_{40}Li_2O_4F_{10}$, $M_r = 548.40$, Kristallgröße $0.29 \times 0.28 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.5923(10) \text{ Å}$, $b = 10.5964(8) \text{ Å}$, $c = 11.6103(11) \text{ Å}$, $\beta = 94.559(8)^\circ$, $V = 1421.7(2) \text{ Å}^3$, $T = 100.0(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.281 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{(\text{Mo}_K)} = 0.127 \text{ mm}^{-1}$, Strahlung: Mo K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$), $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 10179 gemessene Reflexe, davon 2491 unabhängige, $R_{\text{int}} = 0.0539$, komplett zu 99.0%. Der finale $wR2$ war 0.1317 für alle Daten, $R1$ war 0.0461 für 1905 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Mittels Olex2 [O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341] wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst und im Kleinstfehlerquadrate-Verfahren mit dem ShelX-Programmpaket verfeinert [G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122]. CCDC 1001406 enthält die zusätzlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten können kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden.
- [28] A. Salomone, F. M. Perna, A. Falcicchio, S. O. Nilsson Lill, A. Moliterni, R. Michel, A. Florino, D. Stalke, V. Capriati, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 528–538.
- [29] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3363–3384.
- [30] a) B. Tipton, C. O. Britt, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1606–1609; b) B. Beagley, M. O. Jones, P. Yavari, *J. Mol. Struct.* **1981**, 71, 203–208; c) S. Blanco, J. C. Lopez, A. Lesarri, J. L. Alonso, I. Kleiner, *J. Mol. Struct.* **2001**, 599, 219–223.
- [31] I. A. Guzei, C. E. Radzewich, R. F. Jordan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, 56, 279–281.
- [32] D. Stalke, K. Whitemire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 833–834.
- [33] a) X. Tian, M. Woski, C. Lustig, D. Le Van, R. Fröhlich, K. Bergander, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2004**, 24, 82–88; b) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2003**, 22, 242–249.
- [34] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**; b) P. L. A. Popelier, *Atoms in Molecules. An Introduction*, Prentice Hall, **2000**; c) *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Hrsg.: C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [35] a) D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, **2013**; b) C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, R. Marek, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10140–10152.
- [36] a) M. H. Königsmann, Dissertation, Universität Bremen, **2005**; b) Lit. [9c].
- [37] D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 37–48.