

Die Kristallstruktur des 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propens und des Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylylen)propenid-Monodiethylethers

Dieter Bladauski¹⁾ und Dieter Rewicki*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Thielallee 63–67, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 21. Februar 1977

Die Molekülstruktur der Titelverbindungen wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt und bis zu einem R -Wert von 0.064 bzw. 0.046 verfeinert. Im Kohlenwasserstoff **1** sind die beiden planaren Fluorensysteme um 81° gegeneinander verdreht. In der Lithiumverbindung **2** bilden die beiden identischen Fluoren-Einheiten, welche deutliche Abweichungen von einem planaren Bau aufweisen (Abb. 5), miteinander einen Winkel von 46° . Die Koordinationssphäre der Lithiumatome umfaßt die Ringe A aus verschiedenen Carbanion-Molekülen (Lithium-Ring-Abstand = 2.42 Å) und ein Ethersauerstoff-Atom ($\text{Li}-\text{O} = 1.91 \text{ \AA}$), die angenähert trigonal planar angeordnet sind. Die Struktur von **2** wird wie bereits früher in anderen Fällen über eine kovalente Wechselwirkung der sp^2 -Orbitale des Lithiums mit der π -Elektronenwolke sowie des p-Orbitals des Lithiums mit dem HOMO des Carbanions interpretiert.

The Crystal Structure of 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylene)propene and Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylene)propenide-Diethylether

The molecular structure of the title compounds have been determined by X-ray structure analysis and refined to $R = 0.064$ and 0.046 , respectively. In the hydrocarbon **1** the twist angle between the two planar fluorene systems is 81° . In the lithium compound **2** the two identical fluorene units show distinct deviations from planarity (fig. 5) and are distorted by 46° . The coordination sphere of each lithium atom consists of two rings A from different carbanion molecules (lithium ring distance = 2.42 Å) and one ether oxygen atom ($\text{Li}-\text{O} = 1.91 \text{ \AA}$), arranged in an approximate planar trigonal configuration. The structure of **2** is interpreted in terms of covalent interaction of lithium sp^2 orbitals with the π cloud of the carbanion and of the lithium p orbital with the HOMO of the carbanion as previously described in other cases.

Die Struktur lithiumorganischer Verbindungen im festen Zustand wie in Lösung war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen²⁾. Die Kristallstrukturuntersuchungen konzentrierten sich dabei zunächst auf Lithiumalkyle³⁾. Später⁴⁾ richtete sich

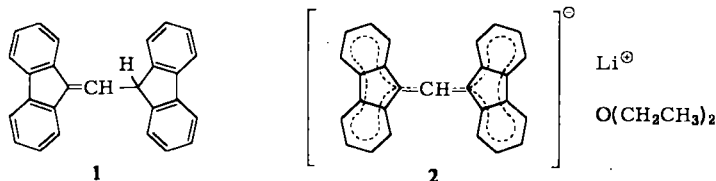
¹⁾ Teil der geplanten Dissertation D. Bladauski, Freie Universität Berlin.

²⁾ M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1973.

³⁾ H. Dietrich, Acta Crystallogr. **16**, 681 (1963); E. Weiss und E. A. C. Lucken, J. Organomet. Chem. **2**, 197 (1964).

^{4a)} S. P. Pattermann, I. L. Karle und G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1150 (1970). — ^{4b)} J. J. Brooks und G. D. Stucky, ebenda **94**, 7333 (1972). — ^{4c)} J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky, ebenda **94**, 7339 (1975). — ^{4d)} J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky, ebenda **94**, 7346 (1972). — ^{4e)} W. E. Rhine und G. D. Stucky, ebenda **97**, 737 (1975).

das Interesse vor allem auf Lithiumorganyle mit mesomeriestabilisierten Carbanionen. Die in diesem Zusammenhang untersuchten Systeme enthielten jeweils C-Atome mit relativ hoher Ladungsdichte sowie die Kristallisation der Lithiumorganyle fördernde *N*-Basen (tert. Amine), die sich wegen ihrer ausgeprägten Donoreigenschaften stark auf die Bindung Metall-Kohlenstoff auswirken sollten. Inwieweit sich das Ausmaß der Ladungsdelokalisierung im Carbanion und die Natur der neben dem Carbanion mit dem Lithium koordinierten Basen auf die Struktur der Lithiumorganyle auswirken, blieb ungeklärt. Die Lithiumsalze der hochaciden Kohlenwasserstoffe⁵⁾ schienen uns geeignete Systeme zur Klärung dieser Frage zu sein: Sie zeichnen sich durch eine extreme Ladungsdelokalisierung und durch gute Kristallisationsneigung – auch in Abwesenheit von *N*- oder *O*-Basen – aus. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Lithiumorganyle war außerdem unter folgenden Gesichtspunkten von Interesse: (1) Verbesserung der Korrelation zwischen berechneten Delokalisierungsenergien und gemessenen *pK*-Werten bei hochaciden Kohlenwasserstoffen durch Berücksichtigung des Verdrillungsgrades der Carbanionomethine⁶⁾. (2) Interpretation der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Carbanionen in Lösung⁷⁾. (3) Klärung des Einflusses der Ringspannung auf die CH-Acidität gespannter alkylaromatischer Systeme⁸⁾ durch einen Strukturvergleich zwischen Kohlenwasserstoff und Carbanion. Der zuletzt genannte Aspekt hat uns dazu veranlaßt, bereits im Falle des ungespannten Bis-biphenylylen-allyl-Systems, über welches wir im folgenden berichten, die Röntgenstrukturanalyse sowohl des Kohlenwasserstoffs **1** als auch der Lithiumverbindung **2** durchzuführen.



Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propen (**1**), $C_{27}H_{18}$, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/C$ ($Z = 4$). Die Kristalldaten (bei 20°C) sind: $a = 13.589(5)$, $b = 11.212(5)$, $c = 14.212(5)$ Å, $\beta = 123.36(2)^\circ$; $V = 1809$ Å³; $d_{\text{ber}} = 1.26$ g · cm⁻³.

Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylylen)propenid-Diethylether (**2**), $C_{27}H_{17}Li(C_4H_{10}O)$, kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pbcn$ ($Z = 4$) und besitzt folgende Kristalldaten (bei 20°C): $a = 15.761(5)$, $b = 17.168(5)$, $c = 8.411(4)$ Å; $V = 2276$ Å³; $d_{\text{ber}} = 1.15$ g · cm⁻³.

Die Einzelheiten der Durchführung der Kristallstrukturanalyse sind im experimentellen Teil beschrieben. Das Phasenproblem wurde jeweils mit direkten Methoden gelöst. Nach Abschluß der Verfeinerungen betrug der *R*-Wert 0.064 (bei **1**) bzw. 0.046 (bei **2**).

⁵⁾ R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **654**, 64 (1962); R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki und H. Fischer, ebenda **689**, 1 (1965).

⁶⁾ R. Kuhn und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. **706**, 250 (1967).

⁷⁾ H. Bauer, K. Roth und D. Rewicki, in Vorbereitung.

⁸⁾ Vgl. hierzu H. Dietrich, D. Bladauski, M. Grosse, K. Roth und D. Rewicki, Chem. Ber. **108**, 1807 (1975).

Die Atomparameter für **1** und **2** sind in den Tab. 1 und 2 im experimentellen Teil zusammengefaßt.

Die aus den Atomparametern berechneten Bindungslängen und -winkel von **1** bzw. **2** sind in den Abb. 1 und 2 enthalten, aus denen auch die Bezifferung der Atome und die Bezeichnung der Ringe hervorgehen. In Abb. 3 sind die Moleküle stereoperspektivisch dargestellt. Abb. 4 gibt die *XZ*-Projektion der Elementarzelle von **2** wieder, Abb. 5 die Koordinationssphäre des Lithiums.

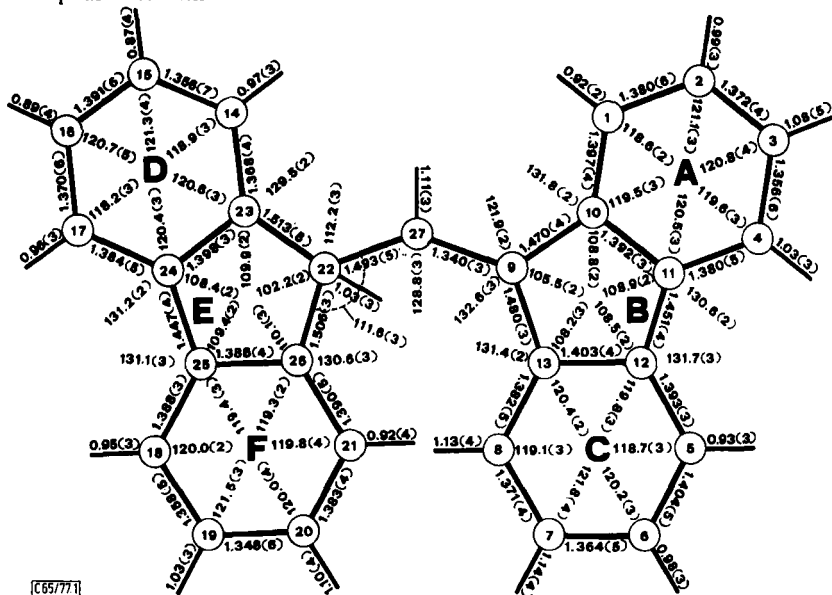


Abb. 1. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad beim 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylen)propan (**1**); Standardfehler in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

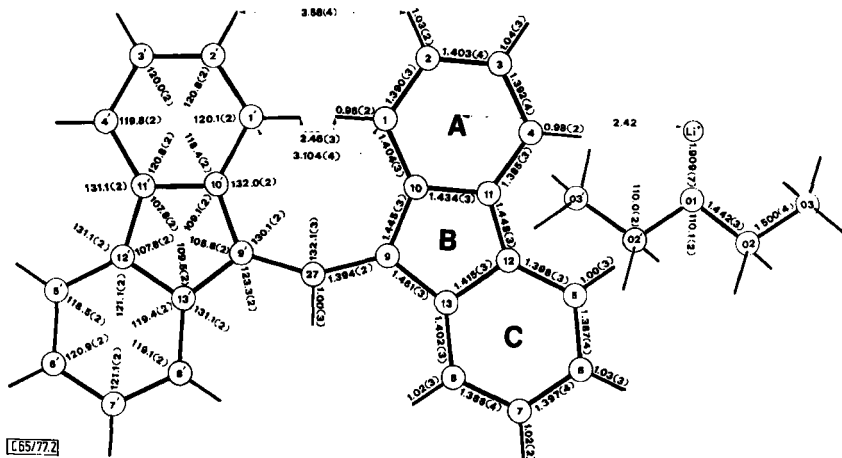


Abb. 2. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad beim Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylen)propenid-Diethylether (**2**); Standardfehler in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

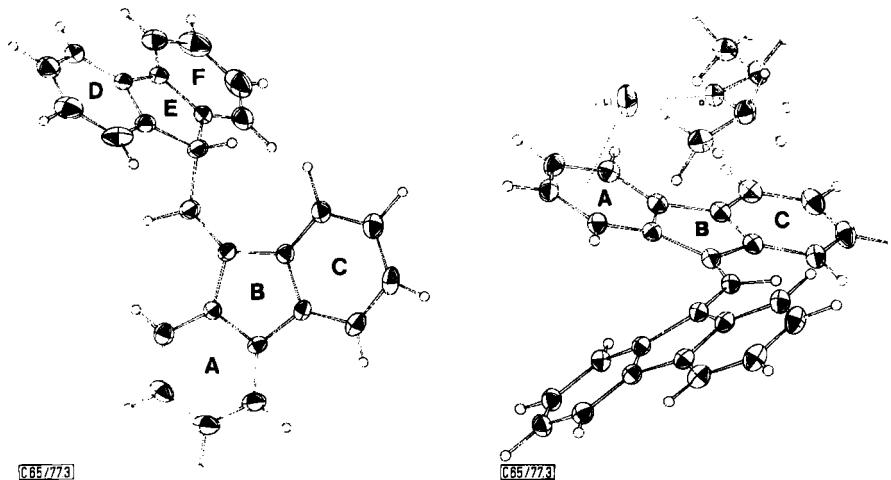


Abb. 3. Perspektivische Darstellung des 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propens (**1**) und des 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propenid-Diethylethers (**2**) mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden für C-Atome

Beschreibung und Diskussion der Strukturen

Der Kohlenwasserstoff **1** mit einer bei C-22 unterbrochenen Konjugation zeigt die erwarteten, seinen Strukturelementen entsprechenden Bindungslängen und -winkel (Abb. 1). Neben den relativ starken Schwankungen, denen die C—C-Bindungen innerhalb der Sechsringe mit einem Mittelwert von 1.380(15) Å unterliegen, fällt die Aufweitung der Winkel C(13)—C(9)—C(27) und C(9)—C(27)—C(22) auf, die auf den voluminösen Fluorenylrest an der exocyclischen Doppelbindung zurückzuführen ist. Auch die deutliche Abweichung der C-Atome 27 und 22 aus der durch das Fluorenylidengerüst gelegten Ausgleichsebene (0.14 und 0.19 Å) hat diese Ursache. Die sterische Hinderung zwischen den beiden Fluorensystemen ist durch eine entsprechende Verdrillung gegeneinander herabgesetzt (Abb. 3): Der Torsionswinkel H(27),C(27)—C(22),H(22) beträgt ca. 165°, d. h. die beiden H-Atome sind an der Bindung C(27)—C(22) annähernd *transoid*, die beiden Fluorensysteme nahezu senkrecht zueinander angeordnet. Der Winkel zwischen den durch die beiden Fluorensysteme gelegten Ausgleichsebenen beträgt im Einklang damit ca. 81°. Sowohl das Fluorenyl- als auch das Fluorenylidensystem sind nahezu eben: Die durch die Sechsringe gelegten Ausgleichsebenen bilden mit der Ausgleichsebene durch den jeweils benachbarten Fünfring Winkel von ca. 1°.

Das Carbanionomethin **2** besteht aus zwei identischen Molekülhälften mit einer zwei-zähligen Drehachse in Richtung der Bindung C(27)—H(27) (Abb. 2 und 3). Die durch die beiden Molekülhälften gelegten Ausgleichsebenen bilden miteinander einen Winkel von ca. 46°. Die Bindungslängen und -winkel im Bereich der Sechsringe mit Mittelwerten von 1.400 (14) Å und 120.0 (10)° entsprechen der Erwartung, die Länge (1.394 Å) und Äquivalenz der beiden C—C-Bindungen der Allylbrücke verdeutlichen die Delokalisierung

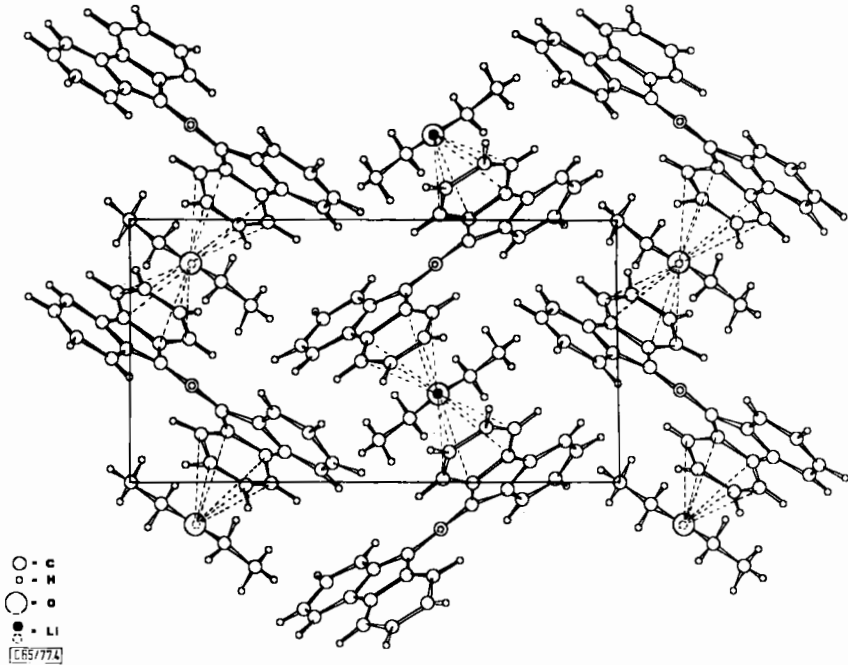


Abb. 4. XZ-Projektion der Elementarzelle der Lithiumverbindung 2

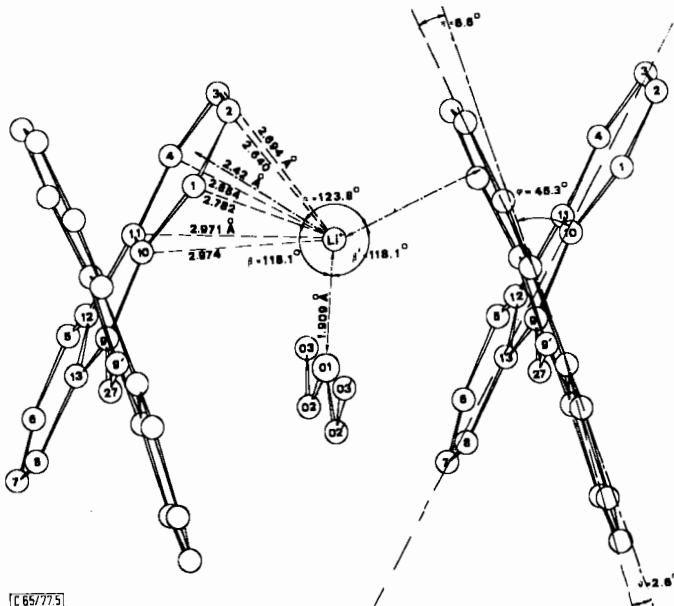


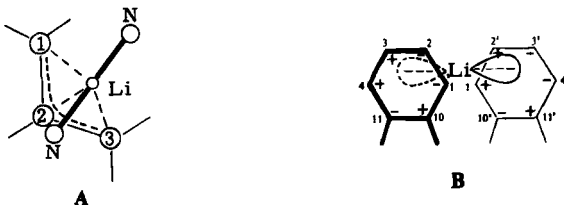
Abb. 5. Die Koordinationssphäre des Lithiums in 2

der negativen Ladung über das gesamte Molekül. Die sterische Hinderung der am Allylrest innenständigen Ringe A führt zu einer Vergrößerung der Valenzwinkel C(10)–C(9)–C(27) und C(9)–C(27)–C(9'). Die Summe der C–C-Bindungen ist im Carbanion **2** um ca. 0,28 Å größer als im Kohlenwasserstoff **1**. Die Fluorensysteme sind in **2** nicht mehr ganz eben: Die Ausgleichsebenen durch die Ringe A und C weichen aus der Ausgleichsebene durch den Fünfring B um 6,6 bzw. 2,6° in gleicher Richtung – auf das Lithiumatom hin – aus (vgl. Abb. 5).

Die Bis-biphenylylen-allyl-Reste sind in dem Kristallgitter versetzt in Schichten übereinander angeordnet (Abb. 4). Zwischen den Schichten sind jeweils die Lithiumatome und die Ethermoleküle angeordnet. Die Lithiumatome nehmen dabei Positionen über den Ringen A in einem Abstand von 2,42 Å ein: Das Lot auf die Ausgleichsebene durch Ring A schneidet diesen jedoch nicht im Mittelpunkt, sondern in einem Punkt (Abb. 5), der den „äußeren“ Atomen C(2) und C(3) näher gelegen ist als den „inneren“ Atomen C(10) und C(11). Die kürzesten Li···C-Abstände bewegen sich zwischen 2,64 und 2,97 Å, der Abstand zwischen dem Lithiumatom und dem Ethersauerstoff beträgt 1,91 Å.

Die Koordinationssphäre des Lithiums geht aus Abb. 5 hervor. Jedes Lithiumion ist mit zwei Carbanionen über die Ringe A und einem Ethermolekül als Elektronendonatoren koordiniert. Die zum Lithium hinführenden Normalen der Ringebenen A bilden miteinander einen Winkel von ca. 124°, mit der Li···O-Verbindungsline jeweils Winkel von ca. 118°, d. h. die „Liganden“ sind nahezu trigonal in einer Ebene angeordnet.

Während in den Lithiumalkylen aggregierte Systeme mit tetra- oder höher koordinierten Lithiumatomen und Elektronenmangelbindungen vorliegen^{3,9)}, handelt es sich bei den bisher untersuchten Lithiumorganyle mit mesomeriestabilisierten Carbanionen (Benzyl-^{4a)}, Triphenylmethyl-^{4b)}, Fluorenyl-^{4c)} und Indenyl-lithium-diamin-Komplex^{4e)} um typische Kontaktionen-Paare, in denen das Lithium mit dem Carbanion als π -Base und zwei *N*-basischen Zentren nur trikoordiniert auftritt. Ihre Struktur wird jedoch nicht allein durch elektrostatische Wechselwirkungen, sondern durch ein Zusammenspiel elektrostatischer und kovalenter Wechselwirkungen bestimmt: Einerseits suchen die Lithiumatome die räumliche Nähe von C-Atomen mit hoher Ladungsdichte und der Heteroatome, andererseits gehen sie eine Mehrzentrenbindung mit einem „allylischen“ Bereich des Carbanions ein, indem das sp^2 -hybridisierte Lithiumatom über seine nichtbesetzten Orbitale mit den besetzten Molekülorbitalen des Carbanions in Wechselwirkung tritt. Durch die Wechselwirkung des leeren *p*-Orbitals des Lithiums mit dem obersten besetzten Molekülorbital des Carbanions läßt sich insbesondere die relative Orientierung der *N*-basischen Zentren gegenüber dem Carbanion erklären. Übereinstimmend enthalten die oben erwähnten^{4a–e)} Lithiumverbindungen das nachstehend projizierte Strukturelement A, in dem Position 1 dem benzylständigen C-Atom mit höchster Ladungsdichte entspricht



⁹⁾ R. Zenger, W. Rhine und G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6048 (1974).

und die Positionen 2 und 3 entweder benachbarten Sechsring-^{4a-d}) oder Fünfring-C-Atomen ^{4e)} entsprechen. Das Lithiumatom nimmt gegenüber den Carbanionen wechselnde, zum Teil völlig unerwartete Positionen ein: Im Falle des Fluorens z. B. schneidet eine durch das Lithium führende Normale die Fluorenebene außerhalb der Ringe.

Einige der soeben beschriebenen, für Arylalkyl-lithium-diamin-Komplexe typischen Strukturmerkmale finden wir auch bei **2**, dem unseres Wissens ersten röntgenstrukturanalytisch untersuchten Organolithium-*etherat*, wieder: Es handelt sich ebenfalls um ein typisches Kontaktionenpaar mit dreifach koordiniertem Lithium, wobei die Liganden in einer Ebene mit dem Lithium annähernd unter einem Winkel von 120° angeordnet sind (sp²-Hybridisierung). Im Gegensatz zu den Organolithium-Amin-Komplexen sind jedoch zwei Carbanionen und nur ein Molekül der O-Base mit dem Lithium koordiniert. Der beobachtete Li...O-Abstand von 1.91 Å weist auf eine starke Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen der harten Lewissäure Li[⊕] und der harten O-Base hin; der Abstand ist gegenüber der Summe (2.08 Å) aus Li[⊕]-Ionenradius (0.68 Å)¹⁰⁾ und aus dem van der Waals-Radius des O-Atoms (1.4 Å)¹⁰⁾ verkürzt und mit dem Li[⊕]...O-Abstand in Lithiumsalz-Komplexen von Oligopeptiden¹¹⁾ (1.9 Å) bzw. von Kronenethern¹²⁾ (2.1 Å) vergleichbar. Der mittlere Li...C-Abstand (2.82 Å) gegenüber den Ring-C-Atomen liegt bei **2** dagegen deutlich über demjenigen in Lithiumalkylen (2.2 Å)^{3, 9)} und den oben erwähnten Organolithium-diamin-Komplexen (2.33^{4e)}, 2.40^{4a, 4d)}, 2.44^{4b)} bzw. 2.53 Å^{4c)}), die bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Lithium und den einzelnen Carbanionen sind sichtlich abgeschwächt.

Eine räumliche Orientierung der Lithiumionen auf die C-Zentren mit höchster Ladungsdichte hin, wie sie von *Stucky* und Mitarbeitern⁴⁾ beobachtet wurde, tritt in **2** nicht auf. Die nach *Hückel* berechneten Ladungsdichten betragen im Falle des Benzyl-, Fluorenyl-, Triphenylmethyl- und Indenylanions pro benzylständiges Zentrum 1.57, 1.32, 1.31 und 1.25, im Falle von **2** für die 1,3-Positionen der Allylbrücke nur noch 1.16. Da in den Ringen A des Carbanions **2** Zentren mit herausragender Elektronendichte nicht vorhanden sind, können für die Koordination des Lithiums gerade mit diesen Ringen elektrostatische Wechselwirkungen nicht von Bedeutung sein. Die beobachtete Struktur von **2** spricht eher für eine σ-bindende Wechselwirkung der sp²-Hybridorbitale des Lithiums mit dem Molekülorbital des Carbanions. Daneben könnten auch π-bindende Wechselwirkungen des leeren, in Abb. 5 senkrecht zur Zeichenebene stehenden p-Orbitals des Lithiums mit dem HOMO des Carbanions, wie dies in anderen⁴⁾ Fällen vermutet wird, für die Struktur von **2** mit ausschlaggebend sein, wengleich der vergrößerte C...Li-Abstand in **2** eine solche Wechselwirkung beeinträchtigt. Die Symmetrie des HOMO des Carbanions, wie sie sich nach *Hückel* ergibt, ist in Formelbild **B** schematisch wiedergegeben: Demnach liegt das Lithiumatom bei **2** wie in den von *Stucky* und Mitarbeitern⁴⁾ beschriebenen Fällen in einer Knotenfläche, so daß eine bindende Wechselwirkung des parallel zur Verbindungslinie C(1)...C(4) ausgerichteten p-Orbitals mit dem HOMO des Carbanions möglich wäre. Dies böte eine Erklärung für die beobachtete Orientierung des Lithiums auf C(2)

¹⁰⁾ Handbook of Chemistry and Physics, Edit. R. C. Weast, 55. Edit. 1974/75, CRC Press, Cleveland, Ohio.

¹¹⁾ E. Meulemans, P. Piret und H. van Meersche, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 1187 (1971).

¹²⁾ D. Moras und R. Weiss, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 400 (1973).

und C(3) hin, da die Vorzeichen der Hückel-Koeffizienten an C(10) und C(11) einer bindenden Wechselwirkung in der Umgebung letzterer Atome entgegenstehen.

Insgesamt bewirkt die stärkere Ladungsdelokalisierung innerhalb des Carbanions und der Übergang von *N*- zu *O*-Basen als Koordinationspartner starke Veränderungen in der Struktur der Lithiumverbindungen mit mesomeriestabilisierten Carbanionen. Es dürfte von besonderem Interesse sein, welche weiteren Änderungen auftreten, wenn keine Heterobasen mehr in der Koordinationssphäre des Lithiums vorhanden sind¹³⁾.

Wir danken den Herren Dr. *H.-J. Hecht* und Dipl.-Chem. *R. Reinhard* für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Diese Untersuchung wurde in dankenswerter Weise durch den *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, gefördert.

Experimenteller Teil

Substanzen: *1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propen* (1) wurde nach Lit.⁵⁾ dargestellt und aus Benzol/Benzin umkristallisiert (Schmp. 209°C). — *Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylylen)propenid-Diethylether* (2) wurde wie folgt erhalten: In einem Schlenk-Rohr wurden 0.114 g 1 in ca. 10 ml absol. Benzol unter Argon-Atmosphäre und leichtem Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 0.45 ml 0.75 M ether. Phenyllithium zugefügt. Die Lösung wurde im Verlauf einiger Tage von 75°C auf Raumtemp. abgekühlt, währenddessen an der Gefäßwand 2 in rubinroten Nadeln auskristallisierte. Die Kristalle wurden unter trockenem Argon abgesaugt und in Kapillaren eingeschmolzen.

Gang der Röntgenstrukturbestimmung von 1: An einem 0.9 × 0.7 × 0.6 mm großen Einkristall wurde die Intensität von 3017 unabhängigen Reflexen bei ca. 20°C in einem Θ -Bereich von $2.5^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$ auf einem rechnergesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer mit Zr-gefilterter Mo-K α -Strahlung nach der Dreiwertmethode gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ($\mu = 0.772 \text{ cm}^{-1}$). 2688 Reflexe hatten eine Intensität größer als 2σ und wurden als beobachtet eingestuft. Die Stabilität des Kristalls wurde durch regelmäßige Überprüfung der Intensität zweier Referenzreflexe kontrolliert.

Nach Anbringen der üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurde das Phasenproblem mit direkten Methoden unter Verwendung des Programmsystems MULTAN¹⁴⁾ gelöst, wobei sich die Lagen aller C-Atome ergaben. Die Lagen der H-Atome wurden aus Differenzsynthesen bestimmt, Orts- und Temperaturparameter mit Kleinste-Quadrate-Methoden¹⁵⁾ verfeinert, wobei für die Kohlenstoffatome anisotrope, für die Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Nach Konvergenz aller Parameter ergab sich für die beobachteten Reflexe $R = (\sum_h |F_h^o| - |F_h^c|) / \sum_h |F_h^o| = 0.064$ ¹⁶⁾. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Gang der Röntgenstrukturbestimmung von 2: An einem 0.5 × 0.3 × 0.1 mm großen Einkristall, der wegen seiner Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit unter Argon in einer Kapillare einge-

¹³⁾ Die Lithiumverbindung des 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluorens⁸⁾ kristallisiert ohne Heterobasen. Über die Struktur dieser Lithiumverbindung wird in Kürze berichtet: *D. Bladauski, H. Dietrich, H. J. Hecht und D. Rewicki*, in Vorbereitung.

¹⁴⁾ *P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain*, MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. of York, Version 1975.

¹⁵⁾ *J. M. Stewart, G. T. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall*, Technical Report TR-192, Computer Science Center, University of Maryland 1972.

¹⁶⁾ Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden.

Tab. 1. Atomparameter für 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propen (**1**) nach Abschluß der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern). Bezifferung s. Abb. 1. Die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor $f_i = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$

Atom	Ortskoordinaten			Temperaturfaktoren $\cdot 10^2$					
	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	0.4116(2)	0.7631(2)	0.4225(2)	5.9(2)	5.9(2)	5.5(1)	0.0(1)	2.8(1)	0.4(1)
C(2)	0.5087(3)	0.7271(3)	0.4226(3)	9.1(2)	6.3(2)	7.4(2)	1.7(2)	5.8(2)	0.5(1)
C(3)	0.6196(3)	0.7660(3)	0.5039(3)	7.3(2)	8.8(2)	9.2(2)	2.3(2)	5.8(2)	1.8(2)
C(4)	0.6372(2)	0.8379(3)	0.5886(3)	5.3(2)	8.3(2)	7.5(2)	1.2(1)	3.9(1)	1.5(2)
C(5)	0.6240(2)	1.0091(3)	0.7681(2)	5.2(2)	7.3(2)	5.9(2)	-1.0(1)	1.8(1)	0.3(1)
C(6)	0.5910(3)	1.0774(3)	0.8293(2)	8.0(2)	6.9(2)	4.4(1)	-2.1(2)	1.9(1)	-1.1(1)
C(7)	0.4757(3)	1.0836(3)	0.7951(2)	7.8(2)	7.2(2)	6.2(2)	-0.3(2)	3.1(2)	-1.0(2)
C(8)	0.3886(2)	1.0263(3)	0.7001(2)	6.4(2)	7.2(2)	5.3(1)	0.4(1)	2.8(1)	-0.9(1)
C(9)	0.3450(2)	0.8931(2)	0.5308(2)	3.8(1)	5.5(1)	4.5(1)	0.1(1)	1.7(1)	0.5(1)
C(10)	0.4285(2)	0.8385(2)	0.5084(2)	4.6(1)	4.3(1)	4.4(1)	0.0(1)	2.5(1)	0.5(1)
C(11)	0.5420(2)	0.8750(2)	0.5914(2)	3.8(1)	4.9(1)	5.1(1)	0.3(1)	2.3(1)	1.4(1)
C(12)	0.5365(2)	0.9505(2)	0.6713(2)	4.5(1)	5.0(1)	4.0(1)	-0.6(1)	1.7(1)	0.4(1)
C(13)	0.4183(2)	0.9610(2)	0.6568(2)	5.0(1)	5.0(1)	4.5(1)	0.5(1)	2.4(1)	0.4(1)
C(14)	0.1221(3)	0.7601(3)	0.5900(2)	8.3(2)	11.6(3)	5.8(2)	3.1(2)	4.0(2)	1.4(2)
C(15)	0.0518(4)	0.6795(4)	0.5968(4)	14.6(4)	13.1(4)	8.5(3)	5.1(3)	7.9(3)	4.6(3)
C(16)	-0.0674(4)	0.6706(4)	0.5125(4)	13.0(4)	10.3(3)	13.4(4)	1.0(3)	10.2(3)	3.2(3)
C(17)	-0.1171(3)	0.7429(3)	0.4196(3)	7.2(2)	8.1(2)	9.0(2)	-0.3(2)	5.4(2)	0.5(2)
C(18)	-0.1747(2)	0.9378(3)	0.2242(2)	5.2(1)	7.7(2)	5.7(2)	0.4(1)	2.7(1)	-0.8(1)
C(19)	-0.1758(3)	1.0238(3)	0.1564(3)	7.8(2)	9.7(3)	7.0(2)	3.2(2)	4.4(2)	1.8(2)
C(20)	-0.0779(3)	1.0857(3)	0.1857(3)	9.8(2)	9.1(3)	10.6(3)	3.9(2)	7.0(2)	3.9(2)
C(21)	0.0268(3)	1.0623(3)	0.2870(3)	7.8(2)	6.5(2)	13.7(3)	0.2(2)	7.7(2)	0.8(2)
C(22)	0.1320(2)	0.9292(3)	0.4696(2)	4.1(1)	7.5(2)	6.6(2)	-0.4(1)	2.6(1)	-2.3(1)
C(23)	0.0738(2)	0.8339(3)	0.4983(2)	5.2(1)	7.6(2)	4.4(1)	1.2(1)	2.6(1)	-0.7(1)
C(24)	-0.0456(2)	0.8254(2)	0.4123(2)	4.7(1)	6.3(2)	5.4(1)	0.1(1)	3.1(1)	-0.8(1)
C(25)	-0.0711(2)	0.9119(2)	0.3263(2)	4.2(1)	5.6(1)	5.0(1)	0.0(1)	2.7(1)	-0.9(1)
C(26)	0.0307(2)	0.9744(2)	0.3580(2)	4.8(1)	5.7(2)	6.5(2)	0.0(1)	3.3(1)	-0.9(1)
C(27)	0.2283(2)	0.8800(2)	0.4601(2)	4.7(1)	6.1(2)	6.2(2)	0.0(1)	2.6(1)	-1.0(1)
H(1)	0.336(2)	0.741(2)	0.370(2)	6.4(8)					
H(2)	0.498(2)	0.671(3)	0.363(2)	8.0(9)					
H(3)	0.688(3)	0.738(3)	0.493(3)	13(1)					
H(4)	0.721(3)	0.866(3)	0.649(3)	11(1)					
H(5)	0.699(2)	0.987(2)	0.786(2)	5.1(7)					
H(6)	0.660(3)	1.121(3)	0.890(3)	10(1)					
H(7)	0.452(3)	1.142(3)	0.845(3)	12(1)					
H(8)	0.293(3)	1.028(3)	0.674(2)	10(1)					
H(14)	0.206(3)	0.769(3)	0.645(2)	10(1)					
H(15)	0.077(3)	0.632(3)	0.655(3)	12(1)					
H(16)	-0.118(3)	0.623(3)	0.515(3)	10(1)					
H(17)	-0.199(3)	0.735(3)	0.361(3)	11(1)					
H(18)	-0.242(2)	0.891(3)	0.203(2)	7.6(9)					
H(19)	-0.253(3)	1.045(3)	0.081(3)	12(1)					
H(20)	-0.080(3)	1.147(3)	0.125(3)	13(1)					
H(21)	0.095(3)	1.104(3)	0.311(3)	10(1)					
H(22)	0.164(2)	0.997(2)	0.528(2)	7.9(8)					
H(27)	0.197(2)	0.823(2)	0.385(2)	7.8(8)					

C65771Tab.1

geschlossen worden war, wurde die Intensität von 2183 unabhängigen Reflexen bei ca. 20°C in einem Θ -Bereich $5^\circ \geq \Theta \geq 71^\circ$ auf einem lochstreifengesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer mit Ni-gefilterter Cu- K_α -Strahlung nach der Fünfwertmethode gemessen. 1611 Reflexe mit einer Intensität größer als 2σ wurden als beobachtet eingestuft. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 5.25 \text{ cm}^{-1}$). Eine lineare Abnahme der Intensität zweier Referenzreflexe um 10%, die innerhalb der zehntägigen Meßzeit auftrat, wurde durch eine entsprechende Korrektur der gemessenen Intensitäten berücksichtigt. Nach Lösung des Phasenproblems und Durchführung der Verfeinerungen, wie vorstehend bei **1** beschrieben, ergab sich nach Konvergenz aller Parameter ein R-Wert 0.046¹⁶⁾. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 2 enthalten.

Tab. 2. Atomparameter für Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylyl)propenid-Diethylether (2) nach Abschluß der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern). Bezifferung s. Abb. 2. Die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor $f_i = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$

Atom	Ortskoordinaten			Temperaturfaktoren 10^2					
	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	0.0091(2)	0.3284(1)	0.4337(3)	4.5(1)	4.6(1)	5.4(1)	0.1(1)	0.0(1)	0.0(1)
C(2)	0.0255(2)	0.3909(1)	0.5341(3)	5.4(1)	4.4(1)	6.3(2)	0.3(1)	0.7(1)	0.0(1)
C(3)	0.0997(2)	0.3957(1)	0.6255(3)	6.3(2)	4.8(1)	6.2(2)	-1.0(1)	0.4(1)	-0.9(1)
C(4)	0.1576(2)	0.3525(1)	0.6190(3)	4.7(1)	5.7(1)	5.6(2)	-1.0(1)	-0.3(1)	0.2(1)
C(5)	0.2594(1)	0.1674(2)	0.5756(3)	3.8(1)	6.5(2)	6.4(2)	-0.2(1)	-0.1(1)	1.0(1)
C(6)	0.2838(2)	0.0915(2)	0.5443(4)	4.2(1)	6.6(2)	8.5(2)	0.8(1)	-0.1(1)	2.1(2)
C(7)	0.2379(2)	0.0451(1)	0.4381(4)	4.9(1)	5.2(1)	9.1(2)	1.0(1)	0.7(1)	1.5(1)
C(8)	0.1662(2)	0.0756(1)	0.3621(3)	4.8(1)	4.6(1)	6.8(2)	0.1(1)	0.4(1)	0.3(1)
C(9)	0.0644(1)	0.1928(1)	0.3414(3)	3.6(1)	4.2(1)	4.7(1)	0.0(1)	0.2(1)	0.2(1)
C(10)	0.0680(1)	0.2672(1)	0.4215(3)	3.8(1)	4.3(1)	4.4(1)	-0.2(1)	0.3(1)	0.3(1)
C(11)	0.1423(1)	0.2697(1)	0.5197(3)	3.8(1)	4.7(1)	4.7(1)	-0.5(1)	0.3(1)	0.3(1)
C(12)	0.1861(1)	0.1961(1)	0.5023(3)	3.6(1)	4.9(1)	5.0(1)	-0.1(1)	0.2(1)	0.7(1)
C(13)	0.1384(1)	0.1495(1)	0.3967(3)	3.7(1)	4.6(1)	5.0(1)	0.1(1)	0.4(1)	0.7(1)
C(27)	0.0000(0)	0.1598(2)	0.2500(0)	4.1(2)	4.0(2)	4.7(2)		0.1(1)	
O(1)	0.0000(0)	0.1706(1)	0.7500(0)	4.9(1)	4.5(1)	5.9(1)		-0.3(1)	
C(02)	-0.0641(2)	0.1224(2)	0.6771(0)	6.7(2)	5.1(1)	6.8(2)	-1.2(1)	0.0(1)	-0.5(1)
C(03)	-0.1262(2)	0.1722(2)	0.5883(4)	5.5(2)	7.6(2)	6.3(2)	-0.6(2)	-0.3(1)	-0.5(2)
Li	0.0000(0)	0.7183(4)	0.2500(0)	10.7(6)	4.7(4)	11.8(7)		-2.2(5)	
H(1)	-0.042(1)	0.325(1)	0.375(3)	5.6(7)					
H(2)	-0.016(2)	0.437(1)	0.539(3)	6.6(7)					
H(3)	0.109(2)	0.441(1)	0.701(3)	8.1(8)					
H(4)	0.209(1)	0.531(1)	0.687(3)	6.2(7)					
H(5)	0.292(2)	0.202(1)	0.648(3)	7.7(9)					
H(6)	0.337(2)	0.068(2)	0.598(3)	8.3(9)					
H(7)	0.256(1)	-0.011(1)	0.411(3)	7.4(7)					
H(8)	0.136(2)	0.037(1)	0.284(3)	7.3(8)					
H(27)	0.000(0)	0.102(2)	0.250(0)	3.7(8)					
H(021)	-0.034(2)	0.083(1)	0.604(3)	7.2(9)					
H(022)	-0.091(2)	0.092(2)	0.766(4)	8.0(9)					
H(031)	-0.101(2)	0.209(2)	0.497(4)	10(1)					
H(032)	-0.168(2)	0.144(2)	0.540(4)	11(1)					
H(033)	-0.154(2)	0.215(2)	0.656(4)	10(1)					

[C65/77]tab2

[65/77]