

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XX^{1a)}

Darstellung und Kristallstruktur des dimeren Phenyllithium · *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamins, Bis[μ -phenyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium]

Detlef Thoennes und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Eingegangen am 28. Dezember 1977

Das Addukt Phenyllithium · *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin wurde dargestellt und seine Kristallstruktur röntgenographisch ermittelt ($R = 0.066$, 1595 signifikante Reflexe). Die monokline Elementarzelle (Raumgruppe $C2/c$) enthält 4 Moleküle eines Dimeren. Ähnlich wie im dimeren Triphenylaluminium sind in jedem Molekül zwei Li-Atome durch zwei Phenyl-Gruppen verbrückt. Durch die Anlagerung eines Diamin-Liganden erreicht jedes Li-Atom vierfache Koordination.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XX^{1a)}

Preparation and Crystal Structure of Dimeric

Phenyllithium · *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine,

Bis[μ -phenyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)lithium]

The adduct phenyllithium · *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine has been prepared and its crystal structure determined by X-ray methods ($R = 0.066$, 1595 significant reflections). The monoclinic unit cell (space group $C2/c$) contains 4 molecules of a dimer. Similar to dimeric triphenylaluminium in each molecule two Li atoms are linked by two phenyl bridging groups. By the addition of one diamine ligand each Li atom obtains fourfold coordination.

Von den einfachen Lithiumorganyle sind die Strukturen von Methylithium¹⁾, Ethyllithium²⁾, Cyclohexyllithium³⁾ und 7*bH*-Indeno[1,2,2-*jk*]fluorenyllithium⁴⁾ bekannt. Eine Strukturuntersuchung von Phenyllithium war bislang mangels Einkristallen nicht möglich.

Weiterhin gelang die Strukturaufklärung einiger Lithiumorganyle mit zusätzlichen Elektronendonator-Liganden wie von dimerem μ -Bicyclo[1.1.0]butan-1-yl-*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin-lithium⁵⁾ (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin = tmeda) oder Benzylithium · dabco⁶⁾ (dabco = Diazabicyclo[2.2.2]octan).

¹⁾ ^{1a)} XIX. Mitteil.: E. Weiss und H. Köster, Chem. Ber. **110**, 717 (1977). — ^{1b)} E. Weiss und E. A. C. Lucken, J. Organomet. Chem. **2**, 197 (1964). — ^{1c)} E. Weiss und G. Hencken, ebenda **21**, 265 (1970).

²⁾ H. Dietrich, Acta Crystallogr. **16**, 681 (1963).

³⁾ R. P. Zenger, W. Rhine und G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6048 (1974).

⁴⁾ D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht und D. Rewicki, Angew. Chem. **89**, 490 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 474 (1977).

⁵⁾ R. P. Zenger und G. D. Stucky, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1973**, 2708.

⁶⁾ S. P. Pattermann, I. L. Karle und G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1150 (1970).

Die von uns untersuchte Verbindung Phenyllithium-tmeda erwies sich gleichfalls als dimer und vom gleichen Strukturtyp wie die genannte Bicyclo-butanyl-Verbindung. Von besonderem Interesse sind die dabei als Brücken-Liganden auftretenden Phenylgruppen, wie sie bisher nur bei $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ ⁷⁾ und $(\text{Me}_2\text{PhAl})_2$ ⁸⁾ nachgewiesen wurden.

Röntgenstrukturanalyse

Die Titelverbindung entsteht durch Zugabe von tmeda zu in Hexan suspendiertem Phenyllithium, welches dabei in Lösung geht. Sie kristallisiert beim Abkühlen in rhombischen Kristallen. Ein Einkristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm) wurde mit Hilfe eines rechnergesteuerten Diffraktometers ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Cu- K_α -Strahlung) vermessen.

Die Zellparameter betragen:

$$a = 2203.5 (8), b = 848.3 (2), c = 1852.5 (8) \text{ pm,}$$

$$\beta = 128.40 (3)^\circ, V = 2.7137 \times 10^9 \text{ pm}^3, \rho_{\text{röntg.}} = 0.98 \text{ g cm}^{-3},$$

Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$ (Dimere)

Tab. 1. Atomparameter und thermische Schwingungsparameter der asymmetrischen Einheit $\text{PhLi} \cdot \text{tmeda}$ (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1). Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^* \cdot b^* \cdot hk + 2U_{23}b^* \cdot c^* \cdot kl + 2U_{13}a^* \cdot c^* \cdot hl)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Li	0.4551(2)	0.1626(4)	0.6642(2)	0.0740(19)	0.0713(17)	0.0658(18)	-0.0046(14)	0.0482(15)	0.0012(15)
C(1)	0.4169(1)	0.2257(3)	0.7461(1)	0.0740(14)	0.0849(14)	0.0678(13)	-0.0099(10)	0.0468(11)	-0.0035(10)
C(2)	0.3752(1)	0.1476(3)	0.7693(1)	0.0737(14)	0.0953(15)	0.0725(13)	-0.0021(10)	0.0459(11)	-0.0044(11)
C(3)	0.3288(1)	0.2242(4)	0.7855(1)	0.0734(14)	0.1412(23)	0.0677(14)	-0.0040(13)	0.0486(12)	-0.0104(14)
C(4)	0.3205(1)	0.3943(4)	0.7777(2)	0.0794(16)	0.1347(23)	0.0822(16)	-0.0127(14)	0.0513(13)	0.0140(15)
C(5)	0.3583(2)	0.4667(3)	0.7536(2)	0.0990(18)	0.0943(17)	0.0934(17)	-0.0056(13)	0.0566(15)	0.0187(13)
C(6)	0.4043(1)	0.3887(1)	0.7386(2)	0.0891(15)	0.0861(15)	0.0855(14)	-0.0017(11)	0.0606(15)	0.0003(11)
C(7)	0.4537(2)	0.3517(4)	0.5213(2)	0.1003(18)	0.1739(28)	0.0786(16)	0.0398(17)	0.0541(15)	0.0004(19)
C(8)	0.3370(2)	0.3681(5)	0.5014(3)	0.1262(23)	0.1708(30)	0.1241(24)	0.0499(23)	0.0825(21)	0.0496(24)
N(1)	0.4004(1)	0.2650(2)	0.5288(1)	0.0741(12)	0.0957(13)	0.0671(11)	0.0057(9)	0.0420(9)	0.0005(9)
C(9)	0.3738(2)	0.1248(25)	0.4677(2)	0.1694(32)	0.1426(27)	0.0751(17)	-0.0140(16)	0.0622(20)	-0.0267(24)
C(10)	0.3463(2)	-0.0027(5)	0.4921(2)	0.1698(31)	0.1310(24)	0.0899(20)	-0.0303(18)	0.0551(20)	-0.0426(24)
N(2)	0.4049(1)	-0.0603(2)	0.5872(1)	0.1121(15)	0.0797(12)	0.0890(14)	-0.0227(10)	0.0609(12)	-0.0119(11)
C(11)	0.4623(2)	-0.1645(4)	0.5999(4)	0.1493(29)	0.1106(22)	0.2133(42)	-0.0493(24)	0.1199(31)	-0.0084(22)
C(12)	0.3602(2)	-0.1441(4)	0.6099(3)	0.1522(27)	0.1168(22)	0.1644(32)	-0.0425(21)	0.1092(26)	-0.0463(22)
H(2)	0.3788(14)	0.0338(32)	0.7754(17)	0.1077(76)					
H(3)	0.3015(18)	0.1574(38)	0.7968(23)	0.1424(98)					
H(4)	0.2872(15)	0.4401(29)	0.7902(18)	0.1117(75)					
H(5)	0.3589(16)	0.5891(33)	0.7474(19)	0.1245(91)					
H(6)	0.4279(14)	0.4442(27)	0.7230(17)	0.0975(66)					
H(7)	0.4756(21)	0.4524(41)	0.5752(27)	0.1626(127)					
H(72)	0.4275(18)	0.3759(39)	0.4597(23)	0.1367(99)					
H(73)	0.5009(17)	0.2956(32)	0.5501(20)	0.1289(92)					
H(81)	0.3124(24)	0.3177(43)	0.3251(29)	0.1699(131)					
H(82)	0.3083(20)	0.3934(39)	0.4338(26)	0.1534(115)					
H(83)	0.3650(20)	0.4672(41)	0.5443(25)	0.1493(109)					
H(91)	0.4204(17)	0.0080(36)	0.5062(20)	0.1196(84)					
H(92)	0.3301(26)	0.1712(48)	0.3978(34)	0.1872(149)					
H(101)	0.3253(22)	0.1490(45)	0.4771(29)	0.1597(118)					
H(102)	0.3246(23)	-0.1033(43)	0.4493(29)	0.1743(135)					
H(111)	0.4968(21)	-0.0895(45)	0.5899(27)	0.1701(132)					
H(112)	0.4345(24)	-0.2470(49)	0.5546(28)	0.1687(123)					
H(113)	0.4980(22)	-0.2010(44)	0.6673(29)	0.1765(143)					
H(121)	0.4014(26)	-0.1746(51)	0.6764(32)	0.1895(157)					
H(122)	0.3408(24)	-0.2325(50)	0.5695(27)	0.1794(140)					
H(123)	0.3328(23)	-0.0756(42)	0.6184(28)	0.1678(129)					

CC5877.G61

⁷⁾ J. F. Malone und W. S. McDonald, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2646.

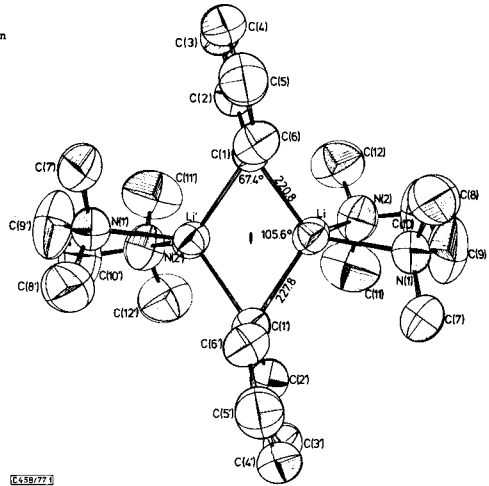
⁸⁾ J. F. Malone und W. S. McDonald, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2649.

Die Struktur wurde, basierend auf 1595 signifikanten und symmetrieunabhängigen Reflexen (keine Absorptionskorrekturen), mit Hilfe von Direktmethoden gelöst und mittels LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen verfeinert (Programm-System SHEL-X 76⁹⁾, Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, H-Atome isotrop). Der abschließende *R*-Wert ist 0.066 (ungewichtet). In Tab. 1 sind die Atomparameter, in Tab. 2 die Atomabstände und -winkel zusammengestellt.

Tab. 2. Wichtigste Atomabstände (in pm) und Winkel (in Grad) in $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1)

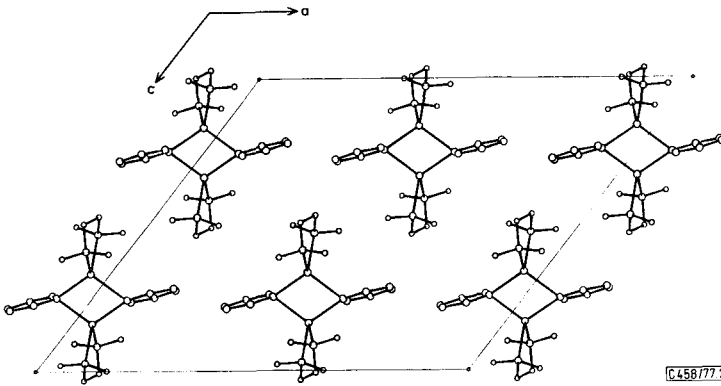
Atome	Abstand	Atome	Winkel
Li — Li	249,0(6)	C(1) — Li — C(1')	105,6(2)
Li — C(1)	220,8(6)	Li — C(1) — Li'	67,4(1)
Li — C(1')	227,8(6)	N(1) — Li — N(2)	84,5(1)
Li — N(1)	217,7(4)	C(6) — C(1) — C(2)	111,8(3)
Li — N(2)	220,8(4)	C(1) — C(2) — C(3)	123,7(2)
C(1) — C(2)	159,9(4)	C(2) — C(3) — C(4)	120,6(3)
C(1) — C(6)	140,1(3)	C(3) — C(4) — C(5)	118,5(3)
C(2) — C(3)	159,3(5)	C(4) — C(5) — C(6)	119,9(3)
C(3) — C(4)	156,7(5)	C(5) — C(6) — C(1)	125,5(3)
C(4) — C(5)	155,7(5)	C(7) — N(1) — C(8)	108,7(3)
C(5) — C(6)	157,5(5)	C(7) — N(1) — C(9)	106,9(3)
N(1) — C(7)	146,6(5)	C(8) — N(1) — C(9)	112,2(2)
N(1) — C(8)	144,8(5)	N(1) — C(9) — C(10)	114,0(4)
N(1) — C(9)	148,7(4)	C(9) — C(10) — N(2)	113,2(3)
C(9) — C(10)	144,3(7)	C(10) — N(2) — C(11)	115,2(4)
N(2) — C(10)	147,8(4)	C(10) — N(2) — C(12)	104,8(3)
N(2) — C(11)	144,0(6)	C(11) — N(2) — C(12)	109,5(3)
N(2) — C(12)	147,1(7)		

[C.55/77.5a.2]



[C.58/77.1]

Abb. 1. Struktur von $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ ¹⁰⁾ und Atom-Numerierung



[C.458/77.2]

Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ ¹⁰⁾ entlang der *b*-Achse

Im dimeren Assoziat, das durch eine C_2 -Symmetrieoperation aus dem Monomeren (asymmetrische Einheit) erzeugt wird, bilden die Atome Li und Li' mit den beiden Brücken-C-Atomen C(1) und C(1') ein räumliches Viereck. Die beiden durch Li, Li', C(1) einerseits

⁹⁾ G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.

¹⁰⁾ Zeichnungen wurden mit Hilfe des Zeichenprogramms ORTEP angefertigt. C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

und Li, Li', C(1') andererseits aufgespannten Ebenen schließen einen Winkel von 146.6° ein. Der Li–Li'-Abstand ist mit $249.0(6)$ pm etwas kürzer als der im tetrameren Methyl-lithium ($268(5)$ pm¹⁰⁾ und nur wenig länger als die kürzesten Li–Li-Abstände in Ethyl-lithium ($242.4(9)$ pm²⁾ und Cyclohexyllithium ($238.3(6)$ pm³⁾). Die Li–C(1)- und Li–C(1')-Abstände betragen $220.8(6)$ bzw. $227.8(6)$ pm. Vergleichbare Werte sind $218.8(4)$ pm in Ethyllithium²⁾ und $218.0(5)$ pm in Cyclohexyllithium³⁾.

Während im Viereck Li, C(1), Li', C(1') der Winkel am Li(Li') fast tetraedrisch ist ($105.6(2)^\circ$), beträgt der Winkel an den Brücken-C-Atomen nur $67.4(1)^\circ$. Dieser Winkel ist damit kleiner als die entsprechenden Winkel in den genannten Al-Verbindungen^{7, 8)} ($76-78^\circ$) und liegt mehr in der Größenordnung der entsprechenden Winkel im Ethyl-lithium²⁾ ($66.1(2) - 68.6(2)^\circ$).

Die Phenylringe sind gegenüber der Achse C(1)–C(1') leicht abgewinkelt und stehen nicht ganz senkrecht auf der in Abb. 2 gewählten Projektionsebene. Ähnliche Verzerrungen wurden auch in den Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ und $(\text{Me}_2\text{PhAl})_2$ beobachtet. Auch hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel in den einzelnen Phenylgruppen ergeben sich analoge Befunde: der Winkel am Brückenkohlenstoff C(1) zu den Nachbaratomen C(2) und C(6) ist mit $111.8(3)^\circ$ deutlich kleiner als 120° (113.7° in $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$). Auch am *p*-ständigen C(4)-Atom beträgt der Winkel nur $118.5(3)^\circ$. Andererseits sind die Bindungswinkel an C(2) und C(6) aufgeweitet zu $123.7(2)^\circ$ bzw. $125.5(3)^\circ$. Es ist unklar, ob diese Deformationen spezifisch für Elektronenmangelbindungen sind und aus dem Abzug negativer Ladung aus den Phenylringen in den Li_2C_2 -Vierring resultieren oder allgemein bei an elektropositive Atome gebundenen Phenylgruppen auftreten^{7, 11)}. Die Phenylringe sind annähernd planar mit durchschnittlichen Abweichungen von 4.4 pm von der Besten Ebene.

Die Bindung von tmeda an das Li-Atom ist dadurch gekennzeichnet, daß die von den Atomen Li, N(1), N(2) aufgespannte Ebene nahezu senkrecht (88.0°) zur Ebene der Atome Li, C(1), Li' steht (entsprechend Li', N(1'), N(2') zur Ebene Li, C(1'), Li'). Die Li–N-Abstände liegen erwartungsgemäß bei 218 bis 220 pm. Auffallend aber nicht unerwartet ist der spitze Winkel ($84.3(1)^\circ$) am Li-Atom sowie der Befund, daß im aus Li und tmeda gebildeten Fünfring die Ethylen-Brücke stark gegenüber der N–Li–N-Ebene verdreht ist (durchschnittliche Abweichung 26.8 pm) und sich durch starke thermische Bewegung auszeichnet (vgl. Abb. 1).

Die hier beschriebene Struktur liegt offensichtlich nur im festen Zustand vor. Eine kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol ergab nur die Molmasse des Monomeren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Einkristall-Diffraktometers und Frau *H. Effinger* für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten. Der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte diese Arbeit mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ gelingt nur mit sehr reinen Ausgangssubstanzen bei Luft- und Feuchtigkeitsschluß. Diphenylquecksilber (Merck) wurde zweimal aus Ligroin (Sdp. $120-140^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Feinverteiltes Lithium wurde durch Eindampfen seiner Lösung in verflüssigtem Ammoniak gewonnen. tmeda wurde 14 Tage über Molekularsieb (4 \AA) getrocknet und anschließend destilliert.

¹¹⁾ K. Wade, *Elektron Deficient Compounds*, S. 126, Verlag Th. Nelson Ltd., London 1971.

*Phenyllithium*¹²⁾ wird durch 20stündiges Rühren (20°C) von 25 g (0.070 mol) Diphenylquecksilber und 1.0 g (0.144 mol) feinverteiltem Lithium in 200 ml Benzol/20 ml Ether dargestellt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. bis auf 100 ml eingengt und mit 100 ml Benzol wieder aufgefüllt. Auf dem siedenden Wasserbad wird bei 400 Torr der restliche Ether entfernt, bis rein weißes, mikrokristallines Phenyllithium aus der Lösung ausfällt. Das lichtempfindliche Präparat wird mehrmals mit heißem Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 7,8 g (64%).

Phenyllithium · N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin: Bei Zugabe von 24.1 ml einer 0.605 M Lösung (14.6 mmol) von tmeda in Hexan zu einer Suspension von 1.224 g (14.6 mmol) Phenyllithium in 100 ml Hexan geht letzteres in Lösung. Nach Filtrieren und Abkühlen der Lösung auf 0°C kristallisiert (PhLi · tmeda)₂ aus. Ausb. 1.1 g (55%). Die Kristalle zersetzen sich schon ab ca. 35°C unter Rotfärbung.

C₂₄H₄₂Li₂N₄ (400.5) Ber. C 71.98 H 10.57 Li 3.47 N 13.99
Gef. C 71.2 H 10.7 Li 3.5 N 14.3
Molmasse 214 (kryoskop. in Benzol)

¹²⁾ W. Schlenk und J. Holtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 262 (1917).