

Kristall- und Molekülstruktur von 2,6-Dimethoxyphenyllithium *

Hans Dietrich ^{*}, Waruno Mahdi und Winfried Storck

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. Januar 1988)

Abstract

The solid state structure of 2,6-dimethoxyphenyllithium has been determined by X-ray diffraction at 117 K. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with cell dimensions a 11.78(1), b 13.44(1), c 20.67(2) Å, α 80.60(9), β 78.46(9), γ 88.83(8)°, V 3162 Å³, Z 16. The final $R(F)$ based on 3369 data with $I > 2\sigma(I)$ was 0.070. The compound forms tetramers with approximate $\bar{4}2m$ symmetry and having a nearly regular Li₄ tetrahedron core. The tetramer is an aggregate of the two dimers.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von 2,6-Dimethoxyphenyllithium wurde röntgenographisch bei 117 K bestimmt. Die Verbindung kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern a 11.78(1), b 13.44(1), c 20.67(2) Å, α 80.60(9), β 78.46(9), γ 88.83(8)°, V 3162 Å³, Z 16. $R(F)$ bezogen auf 3369 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ war 0.070. Die Verbindung bildet tetramere Moleküle mit der annähernden Symmetrie $\bar{4}2m$ und einem praktisch regulären Li₄ Tetraeder im Zentrum. Das Tetramere wird als Aggregat von zwei Dimeren gedeutet.

Einführung

Nach der Vorschrift von G. Wittig [1] zur Synthese von 2,6-Dimethoxyphenyllithium (= DMPL) erhält man eine Ether-Lösung, aus der im Kühlschrank (bei 1°C) ausschliesslich (wenn auch nur in geringer Ausbeute) ein Komplex DMPL₆ · Li₂O kristallisiert, von dem wir eine vorläufige Elektronendichte-Studie angefertigt hatten [2]. Als wir zur Verbesserung dieser Studie weitere Kristalle benötigten,

* In memoriam Georg Wittig.

Tabelle 1

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von DMPL

Formel	$C_8H_9O_2Li$
Molekulargewicht	144.1 (monomer)
Gitterkonstanten	a 11.78(1), b 13.44(1), c 20.67(2) Å, α 80.60(9), β 78.46(9), γ 88.83(8)°
Zellvolumen	V 3162 Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 16$
Raumgruppe	Triklin $P\bar{1}$
Strahlung	Ag- K_α
Messtemperatur	117 K
Messbereich, Abtastungsmodus	2° < θ < 17°, $\omega/2\theta$ -Profilmessung
Zahl der insgesamt vermessenen Reflex-Profile	10195
$R_{avF^2} = \Sigma F ^2 - F_{av} ^2 / \Sigma F ^2$	0.062 (bezogen auf $F^2 > 2\sigma_{F^2}$)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	7462
Zahl der beobachteten Reflexe ($F^2 > 2\sigma_{F^2}$)	3369
Zahl der verfeinerten Parameter	1101
Verfeinerung mit F^2 und Gewichten	$w = 1/\sigma_{F^2}^2$
$R_{F^2} = \Sigma F_0 ^2 - F_c ^2 / \Sigma F_0 ^2$	0.104 (bezogen auf $F_0^2 > 2\sigma_{F_0^2}$)
$R_{wF^2} = (\Sigma w(F_0 ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_0 ^2)^2)^{1/2}$	0.103
$R_F = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 $	0.070

liessen wird die Kristallisation bei Raumtemperatur ablaufen. Dabei entstanden grosse Kristallplatten in guter Ausbeute (wie von G. Wittig [1] erwähnt), aber mit offensichtlich niedrigerer Kristallsymmetrie als bei dem Komplex $DMPL_6 \cdot Li_2O$. Kristalle des letzteren konnten wir unter diesen Bedingungen nicht einmal als Nebenprodukt finden.

Experimenteller Teil

Die neuen Kristalle sind im Gegensatz zu denen von $DMPL_6 \cdot Li_2O$ sehr leicht deformierbar, so dass es erst nach vielen Versuchen gelang, ein für die Röntgenstrukturbestimmung gerade noch brauchbares Präparat zu erhalten.

Kristallstrukturanalyse

Ein unregelmässig geformter Kristall mit den Abmessungen $0.45 \times 0.30 \times 0.30$ mm, unter Argon in eine Glaskapillare eingeschlossen, wurde für $\omega/2\theta$ -Profilmessungen auf einem Nonius-CAD4 Diffraktometer in einem kalten Stickstoffstrom bei 117 K eingesetzt. Das Phasenproblem konnte mit direkten Methoden (MULTAN 76 [3]) gelöst werden. Die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit F^2 und geblockter Matrix erfolgte mit dem Programmsystem X-RAY 76 [4] unter Verwendung von Atomformfaktoren aus den International Tables for X-Ray Crystallography [5] (siehe Tab. 1). Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. In Tab. 2 sind die Atomparameter zusammengestellt *.

* Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52837, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Figur 1 zeigt die asymmetrische Einheit der Struktur, bestehend aus zwei Tetrameren DMPL_4 (idealisierte Symmetrie $\bar{4}2m$), die aussehen, als ob sie durch Aggregation von zwei Dimeren DMPL_2 entstanden sind. Die meisten Bindungs-Längen und -Winkel treten innerhalb dieser "dimeren" Untereinheiten auf und sind in die Schemata in Fig. 2 und 3 eingetragen. Von R. Schleyer et al. haben als Struktur von DMPL ein ebenes Dimeres diskutiert [7].

Die Aggregation der Dimeren beruht auf der Tendenz des Lithiums zur Bildung einer möglichst isotropen Koordination. Eine ebene Koordination ist nur stabil, wenn die "nackten" Stellen des Lithiums ober- und unterhalb der Ebene durch sterische Hinderung blockiert sind. Im Aggregat DMPL_4 bekommt jedes Lithium einen Kontakt zur π -Elektronenwolke eines Benzolrings der anderen Molekülhälfte sowie je einen Kontakt zu deren beiden Lithiumatomen. Gleichzeitig faltet sich jede Molekülhälfte um 42 bis 67° so um ihre Li-Li-Achse, dass sich ihre Bindungen Li-C und Li-O von der anderen Molekülhälfte wegdrehen. So wird das Koordinations-Fünfeck $\text{O} \cdots \text{C}^\sigma \cdots \text{Li} \cdots \text{C}^\sigma \cdots \text{O}$ eines Lithiums im planaren DMPL_2 bei der Aggregation zu DMPL_4 ersetzt durch ein Polyeder, dessen acht Koordinationsstellen mit O, C^σ , Li, C^σ , O, C^π , Li, Li besetzt sind.

Der grosse Bereich des Faltungswinkels der Molekülhälften zeigt, dass dieser Winkel leicht deformierbar ist und daher von der triklinen Packung der Moleküle im Kristall stark beeinflusst wird. Das bedingt erhebliche Abweichungen von der Idealsymmetrie $\bar{4}2m$ der Moleküle und könnte die auffällige Empfindlichkeit der Kristalle bezüglich Deformationen erklären. Plausibel ist, dass die Abweichungen von der Idealsymmetrie des DMPL_4 im Innern des Moleküls am geringsten sind. Das Li_4 -Cluster im Zentrum ist sogar ein fast reguläres Tetraeder (was von der Symmetrie $\bar{4}2m$ gar nicht gefordert wird). Die mittlere Kantenlänge Li-Li ist 2.68(6) Å (vgl. Tab. 3).

Als weitere Deformationsmöglichkeit des Moleküls DMPL_4 haben wir die Verdrillung der beiden Dimethoxyphenyl-Reste innerhalb jeder Molekülhälfte bezüglich deren Längsachse geprüft. Sie bewirkt, dass die vier O-Atome einer

(Fortsetzung s. S. 9)

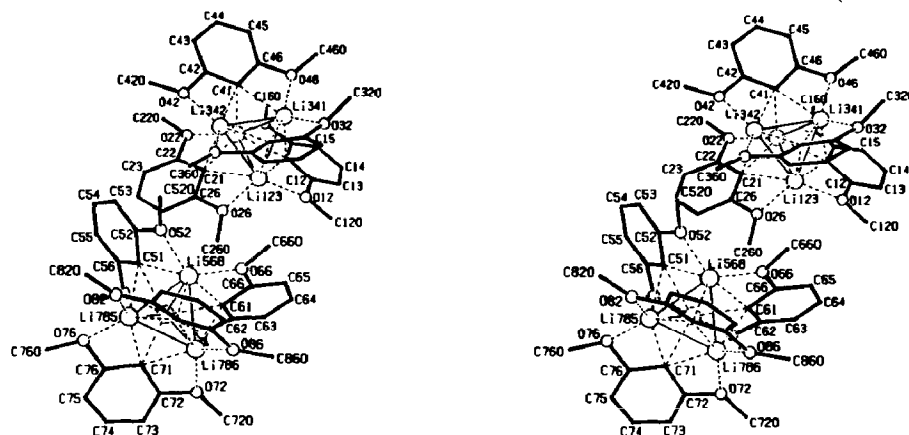


Fig. 1. Stereobild (ORTEP [6]) der asymmetrischen Einheit im Kristall, bestehend aus zwei tetrameren Molekülen mit den DMPL-Einheiten 1-2-3-4 bzw. 5-6-7-8; H-Atome weggelassen, Li_4 -Clusterkanten mit feinen Linien gezeichnet, Komplexbindungen gestrichelt.

Tabelle 2

Atomparameter (Standard-Fehler in Klammern) von DMPL₄. Die Temperaturfaktoren sind definiert durch: $T_{\text{aniso}} = \exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)); T_{\text{iso}} = \exp(-2\pi^2U \sin^2\theta/\lambda^2)$. Die Parameter U_{ij} wurden transformiert nach $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha)$

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C(11)	0.6678(5)	0.3615(4)	0.8368(3)	0.017(2)	C(12)	0.6358(5)	0.2942(4)	0.8960(3)	0.022(3)
C(13)	0.6974(5)	0.2767(4)	0.9476(3)	0.024(3)	C(14)	0.7989(5)	0.3289(4)	0.9394(3)	0.030(3)
C(15)	0.8403(5)	0.3956(4)	0.8810(3)	0.022(3)	C(16)	0.7718(5)	0.4060(4)	0.8328(3)	0.024(3)
O(12)	0.5327(3)	0.2423(3)	0.8987(2)	0.025(2)	C(120)	0.4774(6)	0.1806(5)	0.9585(3)	0.046(3)
O(16)	0.8103(3)	0.4681(3)	0.7696(2)	0.025(2)	C(160)	0.9126(5)	0.5280(4)	0.7584(3)	0.033(3)
C(21)	0.5809(5)	0.3224(4)	0.6896(3)	0.022(3)	C(22)	0.6484(5)	0.3549(4)	0.6264(3)	0.022(3)
C(23)	0.6441(5)	0.3160(4)	0.5673(3)	0.025(3)	C(24)	0.5648(6)	0.2399(4)	0.5726(3)	0.028(3)
C(25)	0.4971(5)	0.1975(4)	0.6336(3)	0.027(3)	C(26)	0.5097(5)	0.2421(4)	0.6888(3)	0.022(3)
O(22)	0.7280(3)	0.4304(3)	0.6272(2)	0.029(2)	C(220)	0.7974(6)	0.4793(4)	0.5664(3)	0.044(3)
O(26)	0.4489(3)	0.2031(3)	0.7533(2)	0.027(2)	C(260)	0.3676(5)	0.1208(4)	0.7611(3)	0.030(3)
C(31)	0.3650(5)	0.4121(4)	0.8264(3)	0.019(3)	C(32)	0.3312(5)	0.4252(4)	0.8933(3)	0.020(3)
C(33)	0.2231(5)	0.4023(4)	0.9347(3)	0.024(3)	C(34)	0.1398(5)	0.3643(4)	0.9081(3)	0.028(3)
C(35)	0.1610(5)	0.3539(4)	0.8408(3)	0.028(3)	C(36)	0.2717(6)	0.3796(4)	0.8043(3)	0.025(3)
O(32)	0.4221(3)	0.4659(3)	0.9180(2)	0.026(2)	C(320)	0.3838(5)	0.5412(4)	0.9616(3)	0.034(3)
O(36)	0.2994(3)	0.3791(3)	0.7352(2)	0.025(2)	C(360)	0.2178(5)	0.3401(4)	0.7035(3)	0.030(3)
C(41)	0.5724(5)	0.5822(4)	0.7263(3)	0.021(3)	C(42)	0.5618(5)	0.6192(4)	0.6615(3)	0.022(3)
C(43)	0.6072(5)	0.7119(4)	0.6227(3)	0.030(3)	C(44)	0.6697(6)	0.7695(4)	0.6541(3)	0.040(3)
C(45)	0.6821(5)	0.7413(4)	0.7195(3)	0.033(3)	C(46)	0.6291(5)	0.6491(4)	0.7535(3)	0.023(3)
O(42)	0.4975(4)	0.5546(3)	0.6347(2)	0.030(2)	C(420)	0.4728(6)	0.5839(5)	0.5701(3)	0.040(3)
O(46)	0.6294(4)	0.6159(3)	0.8210(2)	0.032(2)	C(460)	0.6828(6)	0.6778(5)	0.8572(3)	0.046(3)
C(51)	0.1163(5)	0.0684(4)	0.6546(3)	0.027(3)	C(52)	0.0619(5)	0.1633(4)	0.6466(3)	0.025(3)
C(53)	0.0972(5)	0.2406(4)	0.5949(3)	0.029(3)	C(54)	0.1917(6)	0.2308(4)	0.5453(3)	0.035(3)
C(55)	0.2570(5)	0.1405(5)	0.5508(3)	0.033(3)	C(56)	0.2130(5)	0.0651(4)	0.6056(3)	0.027(3)
O(52)	-0.0282(3)	0.1690(3)	0.7007(2)	0.033(2)	C(520)	-0.1043(6)	0.2578(4)	0.6983(3)	0.044(3)
O(56)	0.2759(4)	-0.0267(3)	0.6165(2)	0.033(2)	C(560)	0.3662(6)	-0.0502(5)	0.5643(3)	0.058(3)
C(61)	0.1439(5)	-0.0495(4)	0.8138(3)	0.022(3)	C(62)	0.2477(5)	-0.0957(4)	0.8260(3)	0.027(3)
C(63)	0.3001(5)	-0.0959(4)	0.8787(3)	0.027(3)	C(64)	0.2452(5)	-0.0405(4)	0.9280(3)	0.029(3)
C(65)	0.1452(5)	0.0140(4)	0.9194(3)	0.028(3)	C(66)	0.1005(5)	0.0063(4)	0.8646(3)	0.028(3)
O(62)	0.2987(3)	-0.1425(3)	0.7696(2)	0.026(2)	C(620)	0.4115(5)	-0.1878(4)	0.7710(3)	0.030(3)

Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U
O(66)	0.0013(4)	0.0604(3)	0.8506(2)	0.033(2)	C(660)	-0.0543(5)	0.1266(4)	0.8961(3)	0.036(3)
C(71)	0.0849(6)	-0.2105(4)	0.6940(3)	0.033(3)	C(72)	0.1235(5)	-0.2945(4)	0.7320(3)	0.031(3)
C(73)	0.1737(6)	-0.3802(4)	0.7050(3)	0.041(3)	C(74)	0.1765(6)	-0.3836(5)	0.6392(4)	0.052(4)
C(75)	0.1316(6)	-0.3075(5)	0.5990(3)	0.049(3)	C(76)	0.0877(6)	-0.2230(5)	0.6295(3)	0.035(3)
O(72)	0.1048(4)	-0.2899(3)	0.7994(2)	0.035(2)	C(720)	0.1595(6)	-0.3605(5)	0.8422(3)	0.049(3)
O(76)	0.0462(4)	-0.1394(3)	0.5894(2)	0.036(2)	C(760)	-0.0123(6)	-0.1594(5)	0.5385(3)	0.051(4)
C(81)	-0.1392(5)	-0.0628(4)	0.7676(3)	0.022(3)	C(82)	-0.2138(5)	-0.0106(4)	0.7300(3)	0.023(3)
C(83)	-0.3231(6)	0.0245(4)	0.7560(3)	0.036(3)	C(84)	-0.3632(6)	0.0047(4)	0.8237(3)	0.034(3)
C(85)	-0.2976(6)	-0.0534(4)	0.8659(3)	0.032(3)	C(86)	-0.1892(5)	-0.0851(4)	0.8335(3)	0.026(3)
O(82)	-0.1690(3)	0.0034(3)	0.6615(2)	0.030(2)	C(820)	-0.2335(6)	0.0581(5)	0.6152(3)	0.043(3)
O(86)	-0.1185(3)	-0.1474(3)	0.8706(2)	0.030(2)	C(860)	-0.1445(6)	-0.1629(5)	0.9416(3)	0.043(3)
Li(341)	0.5264(9)	0.485(7)	0.8304(5)	0.032(5)	Li(342)	0.4529(9)	0.4551(7)	0.7200(5)	0.024(4)
Li(123)	0.5204(9)	0.3000(7)	0.8032(5)	0.021(4)	Li(124)	0.6814(9)	0.4329(7)	0.7293(5)	0.029(5)
Li(785)	-0.0166(9)	-0.0669(8)	0.6702(5)	0.033(5)	Li(786)	0.0111(9)	-0.1580(7)	0.7927(5)	0.029(5)
Li(567)	0.1923(9)	-0.0786(7)	0.7085(5)	0.027(4)	Li(568)	0.0097(9)	0.0404(7)	0.7591(5)	0.025(4)
Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U
H(13)	0.664(3)	0.233(3)	0.986(2)	0.00(1)	H(14)	0.853(3)	0.324(3)	0.972(2)	0.00(1)
H(15)	0.920(3)	0.425(3)	0.873(2)	0.00(1)	H(23)	0.698(3)	0.339(3)	0.520(2)	0.01(1)
H(24)	0.539(5)	0.233(4)	0.531(3)	0.08(2)	H(25)	0.412(5)	0.149(4)	0.633(3)	0.07(2)
H(33)	0.206(3)	0.409(3)	0.982(2)	0.00(1)	H(34)	0.053(3)	0.344(3)	0.938(2)	0.01(1)
H(35)	0.093(3)	0.338(3)	0.824(2)	0.01(1)	H(43)	0.596(5)	0.725(4)	0.570(3)	0.06(2)
H(44)	0.729(4)	0.816(4)	0.619(2)	0.05(2)	H(45)	0.751(5)	0.783(4)	0.742(3)	0.09(2)
H(53)	0.051(3)	0.298(3)	0.590(2)	0.01(1)	H(54)	0.240(6)	0.281(5)	0.500(3)	0.12(3)
H(55)	0.340(4)	0.143(4)	0.512(2)	0.04(2)	H(63)	0.389(5)	-0.113(4)	0.886(3)	0.08(2)
H(64)	0.290(3)	-0.030(3)	0.970(2)	0.00(1)	H(65)	0.098(4)	0.036(4)	0.961(2)	0.06(2)
H(73)	0.202(3)	-0.426(3)	0.734(2)	0.01(1)	H(74)	0.237(7)	-0.439(6)	0.611(4)	0.18(3)
H(75)	0.126(6)	-0.313(5)	0.540(3)	0.12(3)	H(83)	-0.373(4)	0.051(3)	0.729(2)	0.03(2)
H(84)	-0.467(5)	0.003(4)	0.852(3)	0.07(2)	H(85)	-0.336(5)	-0.066(4)	0.916(3)	0.07(2)
H(121)	0.533(5)	0.139(4)	0.981(3)	0.08(2)	H(122)	0.449(5)	0.223(5)	1.002(3)	0.10(2)
H(123)	0.395(5)	0.145(4)	0.954(3)	0.08(2)	H(161)	0.925(5)	0.576(4)	0.796(3)	0.07(2)
H(162)	0.969(5)	0.498(5)	0.760(3)	0.10(3)	H(163)	0.935(4)	0.575(3)	0.709(2)	0.03(2)
H(221)	0.856(7)	0.430(6)	0.539(4)	0.17(4)	H(222)	0.746(5)	0.504(4)	0.526(3)	0.07(2)
H(223)	0.861(4)	0.529(4)	0.579(2)	0.05(2)	H(261)	0.311(5)	0.126(4)	0.720(3)	0.08(2)
H(262)	0.425(6)	0.040(5)	0.753(4)	0.14(3)	H(263)	0.323(5)	0.102(4)	0.805(3)	0.09(2)
H(321)	0.368(5)	0.599(5)	0.929(3)	0.10(3)	H(322)	0.331(4)	0.506(3)	1.006(2)	0.02(2)

fortgesetzt

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U
H(323)	0.469(4)	0.573(3)	0.971(2)	0.03(2)	H(361)	0.164(4)	0.265(3)	0.730(2)	0.03(1)
H(362)	0.161(4)	0.364(4)	0.700(2)	0.04(2)	H(363)	0.268(4)	0.338(4)	0.657(2)	0.04(2)
H(421)	0.429(5)	0.641(5)	0.566(3)	0.09(2)	H(422)	0.550(4)	0.604(3)	0.536(2)	0.01(1)
H(423)	0.419(4)	0.535(3)	0.554(2)	0.02(1)	H(461)	0.762(5)	0.701(4)	0.837(3)	0.06(2)
H(462)	0.640(6)	0.731(5)	0.865(4)	0.12(3)	H(463)	0.660(6)	0.647(5)	0.916(4)	0.13(3)
H(521)	-0.054(6)	0.312(5)	0.705(3)	0.12(3)	H(522)	-0.162(5)	0.262(4)	0.658(3)	0.07(2)
H(523)	-0.182(6)	0.230(5)	0.748(4)	0.14(3)	H(561)	0.331(5)	-0.050(5)	0.512(3)	0.10(3)
H(562)	0.443(6)	-0.007(6)	0.554(3)	0.13(3)	H(563)	0.399(6)	-0.132(6)	0.584(4)	0.16(3)
H(621)	0.480(4)	-0.130(3)	0.775(2)	0.03(2)	H(622)	0.407(6)	-0.236(5)	0.815(3)	0.11(3)
H(623)	0.421(5)	-0.217(4)	0.721(3)	0.07(2)	H(661)	-0.109(5)	0.083(5)	0.947(3)	0.10(3)
H(662)	0.009(6)	0.183(5)	0.893(3)	0.10(3)	H(663)	-0.126(5)	0.149(5)	0.874(3)	0.09(3)
H(721)	0.087(6)	-0.408(5)	0.853(3)	0.13(3)	H(722)	0.257(5)	-0.345(4)	0.822(3)	0.07(2)
H(723)	0.144(5)	-0.344(4)	0.896(3)	0.05(2)	H(761)	0.053(4)	-0.173(4)	0.501(2)	0.04(2)
H(762)	-0.103(5)	-0.213(4)	0.562(3)	0.08(2)	H(763)	-0.062(6)	-0.108(5)	0.516(3)	0.11(2)
H(821)	-0.315(4)	0.019(3)	0.620(2)	0.02(1)	H(822)	-0.242(4)	0.120(4)	0.629(3)	0.06(2)
H(823)	-0.180(5)	0.070(4)	0.558(3)	0.07(2)	H(861)	-0.146(5)	-0.114(4)	0.953(3)	0.07(2)
H(862)	-0.230(4)	-0.194(4)	0.956(2)	0.04(2)	H(863)	-0.050(5)	-0.188(5)	0.958(3)	0.10(3)

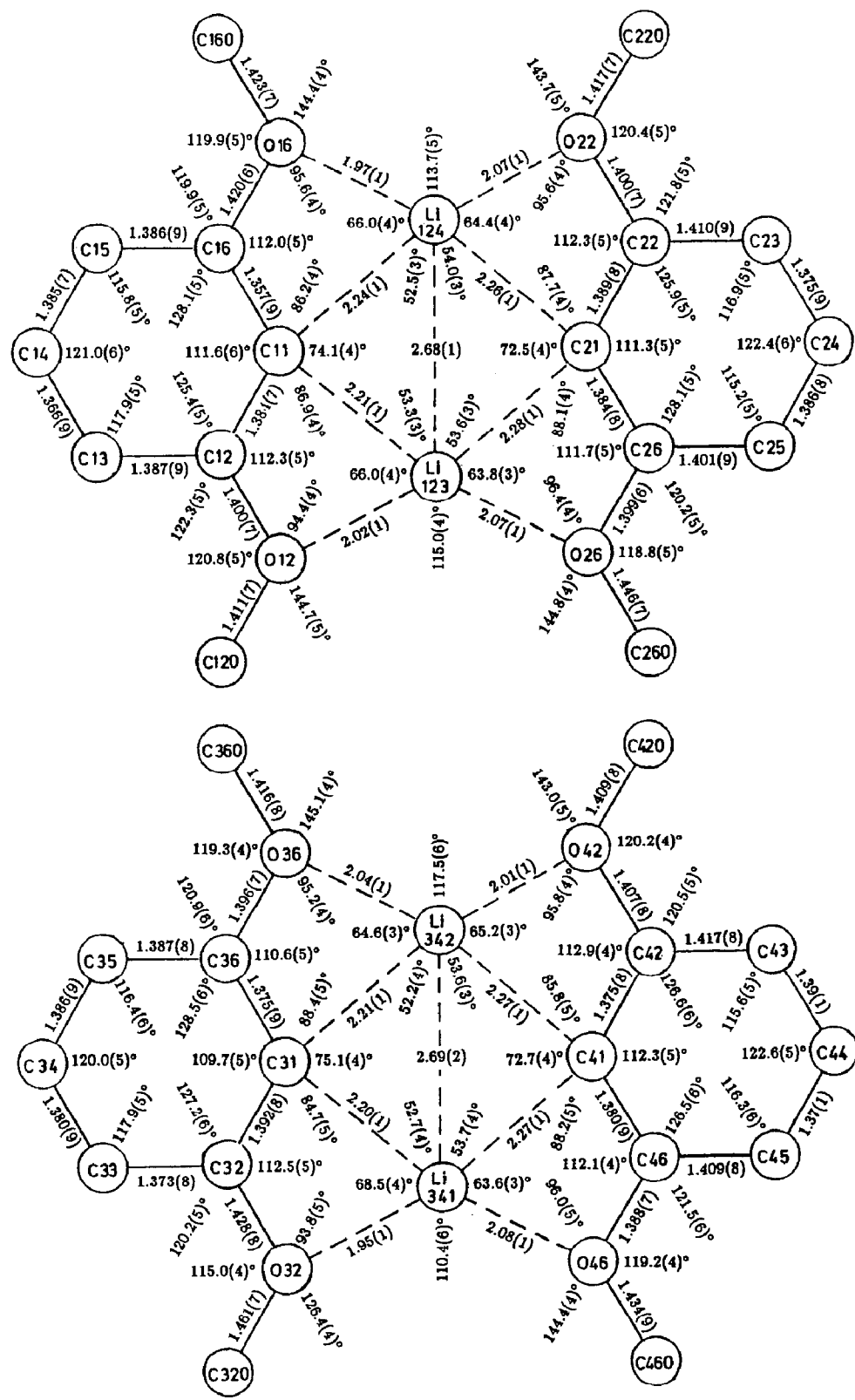


Fig. 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) der Molekülhälften 1-2 (oben) und 3-4 (unten).

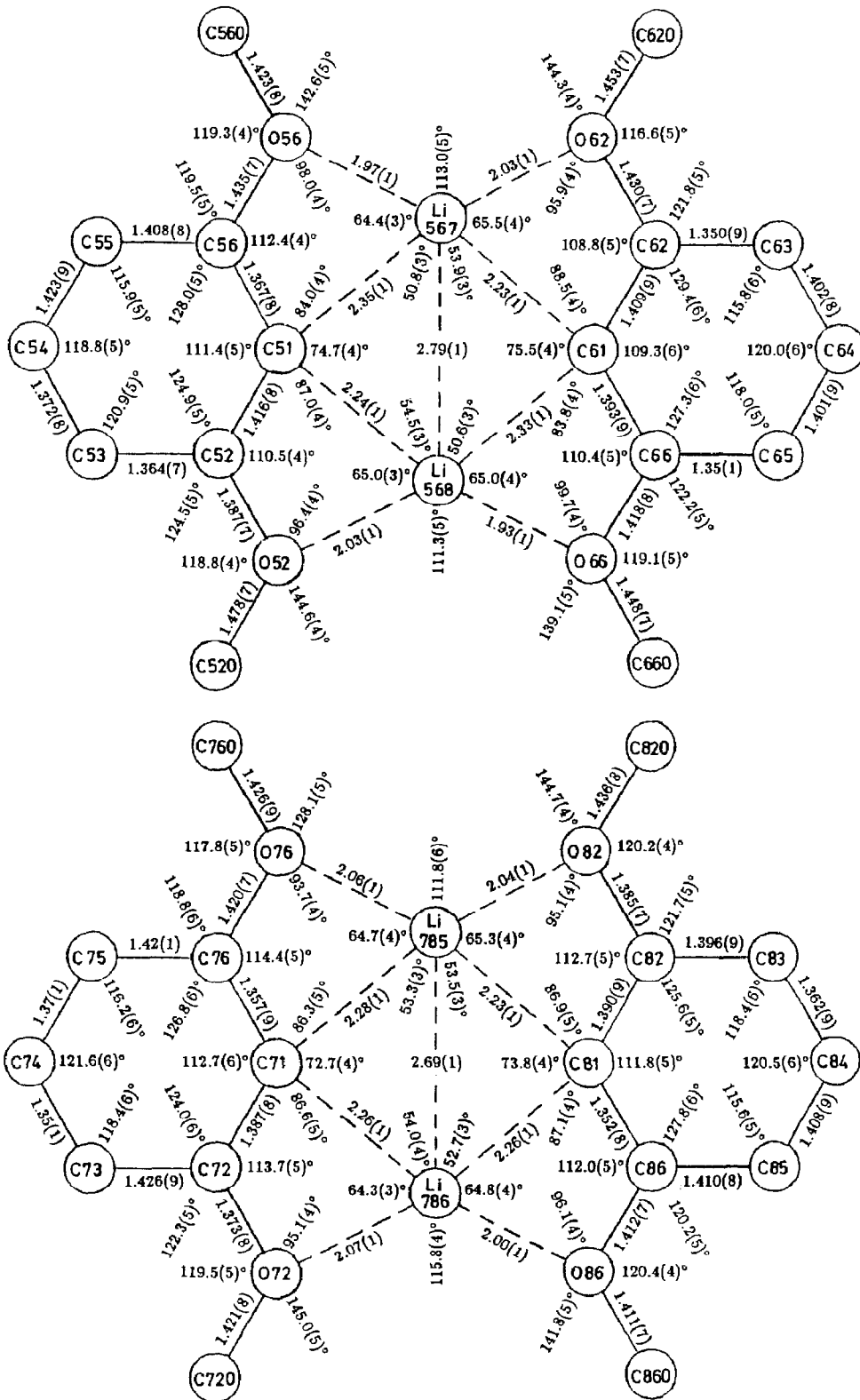


Fig. 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) der Molekülhälften 5–6 (oben) und 7–8 (unten).

Tabelle 3

Vergleich einiger ausgewählter Winkel und Mittelwerte von Abständen innerhalb der zwei DMPL₄-Moleküle (Numerierung der DMPL-Einheiten nach Fig. 1)

Molekül $n_a - m_a - n_b - m_b$	1-2-3-4		5-6-7-8	
Molekülhälfte $n - m$	1-2	3-4	5-6	7-8
Winkel zwischen den Ring-Ebenen (°)	42	49	67	43
Dieder (~ Torsions-) Winkel (°):				
O(<i>n</i> 2)-O(<i>n</i> 6)-O(<i>m</i> 2)-O(<i>m</i> 6)	-0.10(9)	3.94(9)	-1.3(1)	-0.9(1)
O(<i>m</i> 2)-O(<i>m</i> 6)-O(<i>n</i> 2)-O(<i>n</i> 6)	-0.10(9)	4.12(9)	-1.3(1)	-0.9(1)
Mittelwerte ^a :				
Li ₄ -Tetraederkantenlänge (Å)	2.69(2)		2.67(8)	
Abstand Li _{äq} ··· Ring-Ebene (Å)	-0.24(5)		-0.3(1)	
Abstand Li _{ax} ··· Ring-Ebene (Å)	2.02(8)		1.8(1)	

^a Für Mittelwerte \bar{x} wird als Fehler $(\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2)^{\frac{1}{2}}$ angegeben.

Molekülhälfte kein ebenes Viereck mehr bilden. Eine solche Torsion lässt sich mit geeigneten durch die O-Atome definierbaren Diederwinkeln abschätzen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Nur für die Molekülhälfte mit den DMPL-Einheiten 3-4 wird ein nennenswerter Winkel gefunden (4°). Die Verdrillung ist in Fig. 1 gerade noch erkennbar.

Schliesslich haben wir Kleinste-Quadrate-Ebenen an die Atome angepasst, die nach der Punktsymmetrie $\bar{4}2m$ auf Spiegelebenen liegen sollten. Für das Molekül mit den DMPL-Einheiten 1-2-3-4 sind das z. B. die Atome C(14), C(11), C(21), C(24), Li(341), Li(342) (vgl. Fig. 1 und 2) und für die dazu senkrechte Ebene die Atome C(34), C(31), C(41), C(44), Li(123) und Li(124). Als mittlere Abweichungen (berechnet wie in Tab. 3) ergaben sich 0.024 bzw. 0.033 Å, als Schnittwinkel der beiden Ebenen 88°. Für das Molekül 5-6-7-8 erhielten wir entsprechend 0.043 bzw. 0.050 Å und 89°. Das letztere Molekül ist, wie auch schon Tab. 3 zeigt, stärker von der Deformation durch die Packung im Kristall betroffen.

Die Bindungen C^π-Li sind (wie erwartet) länger und variabler, als C^σ-Li. Der Abstand des axialen Li von der Ringebene beträgt im Mittel +1.9(1) Å, der der äquatorialen Li-Atome -0.3(2) Å (vgl. auch Tab. 3). Diese Unsymmetrie der Koordination am Benzolkern führt zu dessen Deformation zu einer flachen Wanne. Wie von vielen Phenyllithium-Derivaten bekannt, fließt ein Teil der hauptsächlich in dem metallierten *sp*²-Orbital lokalisierten negativen Ladung durch Zunahme des Gewichts der *p*-chinoiden Grenzstruktur zu C(4). Die dadurch bedingte Steigerung des *p*-Charakters an C(1) und C(4) sowie die polarisierende Wirkung des axialen Li verursachen vermutlich die wannenartige Deformation des Rings. Der Effekt wird an allen 8 unabhängigen Benzolringen gefunden. Für die Winkel zwischen Wannenboden (C(2), C(3), C(5), C(6)) und den Spitzen (C(6), C(1), C(2)) bzw. (C(3), C(4), C(5)) ergaben sich die Mittelwerte +3(1) bzw. +2(1)°, für die Abstände des axialen Lithiums von C(1) und C(4) 2.34(6) bzw. 4.6(1) Å.

Interessant ist ein Vergleich von DMPL₄ mit dem Komplex DMPL₆ · Li₂O, dessen Kern Li₄OLi₄ aus zwei Tetraedern besteht, von denen jedes eine Fläche zur (oktaedrischen) Koordination des zentralen O-Atoms beisteuert. An die restlichen 6 Tetraederkanten ist - ganz ähnlich wie in DMPL₄ - je eine 2,6-Dimethoxyphenylgruppe äquatorial gebunden, mit axialem Kontakt zum dritten Li der

betreffenden Tetraederfläche. Allerdings ist die äquatoriale Bindung etwas verzerrt (Abstände von der Ringebene -0.22 und -0.42 Å, Abstände C^σ-Li 2.484 und 2.283 Å), das axiale Li-Atom gehört zum Koordinations-Oktaeder des zentralen O-Atoms und ist an eine Methoxygruppe eines Nachbarliganden gebunden, deren O-Atom schräg über C(1) und deren CH₃-Gruppe ungefähr über der Mitte des Rings steht. Das sind vielleicht die Gründe dafür, dass in DMPL₆·Li₂O die Benzolringe nicht wannenförmig verzerrt sind. Die Durchsicht von 11 in den letzten Jahren im Zusammenarbeit mit von R. Schleyer et al. und Boche et al. untersuchten Strukturen [8] von Li- und Na-organischen Verbindungen mit Metall-Kontakten zu Phenylgruppen bestätigte, dass eine wannenartige Ringdeformation nur auftritt, wenn lediglich eine Seite des Rings einen axialen Kontakt zum Metall hat und kein anderer Ligand dieses Kations dem Ring zu nahe kommt.

Es wäre noch zu erwähnen, dass in Lösung möglicherweise auch gefaltete Dimere vorkommen, an die Donorgruppen (anstelle eines zweiten Dimeren) komplex gebunden sind.

Dank

Wir danken Prof. L. Brandsma und Prof. P. von R. Schleyer für die Mitteilung ihrer Ergebnisse einer Raumtemperaturstudie von DMPL₄.

Literatur

- 1 G. Wittig, in W. Foerst (Hrsg.), *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band 1, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1963, S. 476.
- 2 H. Dietrich und D. Rewicki, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 281.
- 3 P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 76*, University of York, England and Louvain, Belgium, 1976.
- 4 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *X-RAY 76*, Technical Report TR 446, Computer Science Center, University of Maryland, 1976.
- 5 *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, England 1974, vol. IV, Tab. 2.2A S. 72ff, Tab. 2.2C S. 102.
- 6 C.K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.
- 7 J. Chandrasekhar und P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 260.
- 8 W.N. Setzer und P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 353.