Synthese und Kristallstruktur von [LiCl·2THF]₂

Synthesis and Crystal Structure of [LiCl·2THF]₂

F. Ekkehardt Hahn* und Stefan Rupprecht

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135. D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. 46b, 143-146 (1991); eingegangen am 27. Juli 1990

Crystal Structure, Lithium Chloride THF Adduct

The reaction of lithiated catechol ligands with W(O)Cl₄ produces LiCl as a side product. The lithiumchloride from this reaction crystallizes as $(THF)_2Li(\mu-Cl)_2Li(THF)_2$. The X-ray analysis shows lithium in the center of a distorted tetrahedron made up from two THF molecules and two bridging chlorides with d(Li-Cl) = 2.342(3) and 2.308(3)Å.

1. Einleitung

Lithiumchlorid ist ein häufiges Nebenprodukt zahlreicher organischer und metallorganischer Reaktionen. Über die Molekülstruktur und den Assoziationsgrad von Lithiumchlorid in Ethern ist allerdings wenig bekannt. Dies ist bedauerlich, da die Präsenz von Lithiumchlorid die Löslichkeit und Reaktivität bestimmter Enolate dramatisch verändern kann [1, 2]. Die Gegenwart von Lithiumchlorid kann z. B. entscheidenden Einfluß auf die Stereochemie bei der Alkylierung von Enolaten haben [3, 4]. Die Alkylierung der Methylengruppe in der dritten Aminosäure des Immunsuppressivums Cyclosporin A in THF verläuft selektiv von der Si-Seite, wenn die Reaktion in der Gegenwart von 30 Äquivalenten LiCl durchgeführt wird [3]. Wir berichten hier über die Isolation und die Kristallstruktur eines Lithiumchlorid-THF-Adduktes.

2. Struktur von (THF)₂Li(μ-Cl)₂Li(THF)₂

Bei der Umsetzung von lithiierten Di(brenzkatechin)-Liganden der Form

R = N/CH CH CH CH (OLI) 1 \ (R = H Ben-

R-N{CH₂CH₂CH₂O[(C₆H₃(OLi)₂]₂} (R=H, Benzyl) mit W(O)Cl₄ fallen beim Abkühlen der Reaktionsmischung auf -78 °C große, farblose Kristalle aus. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte, bestehen diese Kristalle aus [LiCl·2THF]₂ (Abb. 1). Die isolierten Kristalle sind sehr gut löslich in THF. 0.5 g der Kristalle lösen sich in 5 ml THF bei -30 °C. Die Kristalle lassen sich bei -60 °C iso-

Die Kristalle sind nur unter THF stabil. Es ist uns gelungen, von diesen extrem instabilen Kristallen eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Für die Kristallpräparation kam eine modifizierte Version [5] der von Veith und Bärnighausen vorgeschlagenen Apparatur [6] zum Einsatz. Allerdings mußte auf das Einschmelzen der Kristalle in Kapillaren verzichtet werden. Die Kristalle wurden direkt in den kalten Stickstoffstrom (–105(5) °C) des Diffraktometers eingesetzt. Die Strukturanalyse zeigt dimeres LiCl, welches auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt. Das Lithium-Atom ist durch zwei THF-Mo-

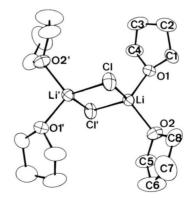


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{LiCl} \cdot 2\text{THF}]_2$ mit dem kristallographischen Numerierungsschema. Mit (') gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs -x, -y, -z.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/91/0200-0143/\$01.00/0

lieren. Am Vakuum oder beim Erwärmen auf $-20\,^{\circ}\text{C}$ entsteht ein weißes Pulver von solvatfreiem LiCl. Dieses Pulver ist immer noch sehr gut löslich in THF. Aus einer solchen THF-Lösung fallen beim Abkühlen auf $-78\,^{\circ}\text{C}$ wieder farblose Kristalle aus.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Dr. F. E. Hahn.

leküle sowie zwei verbrückende Chlor-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Abstände Li-Cl und Li-O betragen 2,342(3) und 2,308(3) Å bzw. 1,937(3) und 1,956(3) Å. Die Winkel am Lithium fallen in den Bereich von 102,94(11)° bis 113,92(14)°, während der Li-Cl-Li-Winkel nur 77,06(11)° beträgt.

Diese Struktur unterscheidet sich von der des lösungsmittelfreien LiCl(NaCl-Struktur [7]), bei der die Koordinationszahl von Lithium 6 ist und der von [ClLi·O = $P(NMe_2)_3$]₄ [8] mit der Koordinationszahl 4 für Li. Eine Vierring-Struktur wurde für LiCl bei 820 °C mittels Elektronenbeugung gefunden [9]. Die Li(μ Cl)₂Li-Einheit findet sich auch in [(2 Me-py)₂Li(μ -Cl)₂Li(2 Me-py)] [10]. Die Struktur der Titelverbindung ähnelt der von {[Me₂C(O)]₂Li(μ -Br)₂Li[(O)CMe₂]₂} [11], in der sich ebenfalls eine durch vier Lösungsmittelmoleküle stabilisierte Li(μ -X)₂Li-Einheit findet. Das hier beschriebene LiCl·THF-Addukt cokristallisiert außerdem mit Pentakis(4-methylphenyl)bismuth [12].

Das Auftreten des in der Titelverbindung beobachteten planaren Li(μ -Cl)₂Li-Vierringes ist somit nicht ungewöhnlich. Die direkte Kristallisation von LiCl aus THF führt aber meist zu Lithiumchlorid mit Steinsalz-Struktur und wird durch die Schwerlöslichkeit dieses Materials [8] in Ethern erschwert. Andererseits bereitet die Separation von Lithiumchlorid bei Reaktionen von Organolithium-Reagenzien mit organischen oder anorganischen Chloriden oft erhebliche Probleme, weil das gebildete LiCl zu gut löslich ist. Dieses Verhalten läßt sich durch das Auftreten des dimeren, gut löslichen [LiCl·2THF], teilweise erklären. Gegenwärtig verstehen wir aber noch nicht, welche Faktoren zur Bildung des gut THF-löslichen Solvates einerseits und von LiCl mit Steinsalzstruktur andererseits führen.

3. Experimentelles

Darstellung von kristallinem [LiCl·2THF],

Farblose Kristalle der Titelverbindung wurden durch Reaktion von äquimolaren Mengen W(O)Cl₄ und R-N{[CH₂CH₂CH₂O[2,3-(OLi)₂C₆H₃]} $_3$ (R = H, Benzyl) in THF und anschließendes Abkühlen der tiefroten Reaktionsmischung auf -78 °C erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von [LiCl·2THF],[13]

Ein geeigneter Kristall wurde bei –140 °C auf einen Glasfaden geklebt und direkt in den kalten Stickstoffstrom (–105(5) °C) eines Enraf Nonius CAD-4 Diffraktometers eingesetzt. Diffraktometermessungen [14] ergaben eine monokline Zelle.

Die Zellparameter wurden auf der Basis von 24 Reflexen in 2θ -Bereich $24,5^{\circ} \le 2\theta \le 27,0^{\circ}$ verfeinert. Danach wurden alle Daten $h, k, \pm l$ bei -105(5) °C im 2θ -Bereich $2^{\circ} \le 2\theta \le 53^{\circ}$ mittels θ - 2θ Scan-Technik und MoK $_{\alpha}$ -Strahlung vermessen. Die Intensitäten von 3 Intensitäts-Kontroll-Reflexen (-4,4,2;4,5,0;-3,5,-3) wurden nach jeweils 2 h Bestrahlungszeit gemessen, um eine eventuelle Zersetzung des Kristalls zu erkennen. Dieselben Reflexe wurden benutzt, um die Kristallorientierung nach jeweils 200 Intensitätsmessungen zu kontrollieren. Am Ende der Datensammlung wurden 5 ψ -Scans für eine empirische Absorptionskorrektur vermessen.

Die Rohintensitäten wurden in F_0 's umgerechnet. Es erfolgten Korrekturen für Lorentz- und Polarisationseffekte [15]. Die Intensitätsänderung der Kontroll-Reflexe betrug 2,6%. Daher erfolgte keine Zerfallskorrektur. Die ψ -Scans zeigten, daß keine Absorptionskorrektur nötig war ($\mu = 3,21$ cm⁻¹).

Die systematisch abwesenden Reflexe (h,0,l,h+l=2n+1,0,k,0,k=2n+1) erlaubten die Fest-

Tab. I. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in $(THF)_2Li(\mu-Cl)_3Li(THF)_2^a$.

Aton	n Aton	n Distanz	Aton	n Aton	n Aton	n Winkel
Li	Cl .	2,342(3)	Li	Cl	Li'	77,06(11)
Li	$C1'^b$	2,308(3)	Cl	Li	Cl'	102,94(11)
Li	O1	1,937(3)	Cl	Li	O1	109,66(14)
Li	O_2	1,956(3)	C1'	Li	O1	113,50(15)
O1	C 1	1,437(3)	Cl	Li	O_2	110,21(14)
O_2	C5	1,416(3)	Cl'	Li	O_2	113,92(14)
O 1	C4	1,434(3)	O1	Li	O_2	106,58(15)
O_2	C8	1,442(3)	C1	O1	C4	107,7(2)
C1	C2	1,482(4)	C 5	O_2	C8	197,9(2)
C 5	C6	1,474(4)	O1	C1	C2	107,3(2)
C2	C3	1,482(5)	O_2	C 5	C6	107,1(2)
C6	C7	1,440(6)	C1	C2	C3	105,6(2)
C3	C4	1,483(4)	C5	C6	C7	106,2(3)
C7	C8	1,434(5)	C2	C3	C4	103,3(2)
			C6	C7	C8	107,5(3)
			O1	C4	C3	105,8(2)
			O2	C8	C7	105,8(2)

^a Standardabweichungen sind in dieser und allen folgenden Tabellen in Klammern angegeben; ^b mit (') gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs -x, -y, -z.

Tab. II. Datensammlungs- und Strukturverfeinerungsparameter für (THF)₂Li(μ-Cl)₂Li(THF)₂.

a [Å]	9,634(3)			
b [Å]	11,415(3)			
c [Å]	9,626(3)			
β [$^{\circ}$]	96,04(3)			
$V[A^3]$	1052,7(11)			
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung Nr. 15)			
Formelgewicht [g/mol]	373,22 (Dimer)			
Z	2 Dimere			
$d_{c} [g/cm^{3}]$	1,18			
$\mu_{\rm c} [{\rm cm}^{-1}]$	3,21			
Kristallgröße [mm]	$0.25 \times 0.35 \times 0.45$			
Meßtemperatur [°C]	-105(5)			
Strahlung $[\lambda, A]$	MoK_{α} , 0,71073			
Monochromator	Graphit $(2\theta_{\rm m} = 12,2^{\circ})$			
2θ-Bereich [°]	$2 \le 2\theta \le 53$			
Gemessene Intensitäten	$0 \le h \le 12$			
	$0 \le k \le 14$			
C T	$-12 \le l \le 12$			
Scan-Typ	θ -2 θ			
Scan-Geschwindigkeit [θ, °/min]	Variabel, min. 1,3, max. 6,7			
Scan-Breite $[\Delta\theta, ^{\circ}]$	Variabel, $0.63 + 0.35[\tan(\theta)]$			
Gemessene Intensitäten	2414			
Symmetrieunabhängige Intensitäten	2168			
Beobachtete Reflexe $(F_o^2) \ge 3 \sigma(F_o^2)$ $R[\%^a]$	1566 5,04			
$R_{\rm w}$ [%]	7,53			
p-Faktor	0,07			
GOF	1,76			
Zahl der Variablen	109			
Zam der variaulen	107			

^a Definition der *R*-Werte: $R = \Sigma ||F_o| - |F_c||/\Sigma ||F_o||$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma_{(F)}]^2 = 4F^2/[\sigma_{(F^2)}]^2$, mit $\sigma_{(F^2)} = \{[\sigma_{(I)}]^2 + [p(F^2)]^2\}^{1/2}$ und GOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(n_o - n_v)]^{1/2}$; mit n_o Anzahl der F_o 's und n_v Zahl der Variablen

legung der Raumgruppen (P2₁/n). Die Struktur wurde mittels Patterson-Methoden gelöst. Eine Fourier-Synthese auf der Basis der verfeinerten Positionsparameter des Chloratoms zeigte die Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome. Nach der isotropen und anisotropen Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurden dem Strukturmodell alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [16] zugefügt. Der stärkste Peak einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese hatte eine Intensität von 0,23 e⁻/Å³ und befand sich 0,95 Å von C7. Weitere Datensammlungs- und Kristallparameter finden sich in Tab. II.

Neutrale Atom-Formfaktoren wurden den Tabellen von Cromer und Waber [17] entnommen. Die Formfaktoren aller Nicht-Wasserstoffatome wurden um den realen und imaginären Teil der anomalen Dispersion korrigiert [18]. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. I zusammengefaßt. Positionsparameter und equivalente isotrope thermische Parameter finden sich in Tab. III.

Tab. III. Positionsparameter und isotrope thermische Parameter für $(THF)_2$ Li $(\mu$ -Cl)₂Li $(THF)_2$.

Ator	n x		у	Z	$B_{eq} [\mathring{A}]^a$
Cl	0,	08234(7)	0,14325(6)	0,01974(6)	4,66(1)
Li	-0,	0296(4)	0,0018(3)	0,1444(4)	3,42(7)
01	0,	0946(2)	-0.0497(2)	0,3041(2)	4,26(4)
O_2	-0,	1932(2)	0,0696(2)	0,2183(2)	4,64(4)
C1	0,	1593(3)	0.0391(3)	0,3948(3)	5,96(7)
C2	0,	3117(4)	0.0170(4)	0,4087(5)	8,3(1)
C3	0,	3342(3)	-0.0712(3)	0,3003(4)	6,78(8)
C4	0,	1993(3)	-0.1346(3)	0,2809(4)	5,66(7)
C5	-0,	3287(3)	0.0392(3)	0,1577(4)	6,48(8)
C6	-0,	4038(5)	0,1495(4)	0,1221(7)	10,2(2)
C7	-0,	3077(6)	0,2426(3)	0,1647(5)	10,2(1)
C8	-0,	1944(4)	0,1924(3)	0,2537(4)	6,03(7)

^a Der isotrope thermische Parameter B_{eq} ist definiert als 4/3 [$a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos y)\beta(1,2) + ac(\cos \beta)\beta(1,3) + bc(\cos \alpha)\beta(2,3)$; dabei sind a,b und c die Zellparameter und $\beta(i,j)$ sind die anisotropen thermischen Parameter.

- [1] L. M. Jackman und B. C. Lange, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4494 (1981).
- [2] L. M. Jackman und T. S. Dunne, J. Am. Chem. Soc. 107, 2085 (1985).
- [3] D. Seebach, Angew. Chem. 100, 1685 (1988).
- [4] Y. Yamamoto und J. Yamada, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 802.
- [5] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain und D. van der Helm, J. Organomet. Chem. 299, 67 (1986).
- [6] M. Veith und H. Bärnighausen, Acta Crystallogr. Sect. B, 30, 1806 (1974).
- [7] H. Ott, Phys. Zeitschr., 24, 209 (1923).
- [8] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey und R. Snaith, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1984**, 79.
- [9] H. Bauer, T. Ino und R. F. Porter, J. Chem. Phys. **33**, 685 (1960).
- [10] C. L. Raston, C. R. Whitaker und A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988, 991.
- [11] R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Taube, W. B. Schweizer und D. Seebach, Chem. Ber. 119, 434 (1986).

- [12] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer und K. Seppelt, Chem. Ber. 123, 761 (1990).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54627, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] CAD-4 Operation Manual, Enraf-Nonius, Delft, Holland (1977).
- [15] Structure Determination Package, User's Guide, B. A. Frenz ans Associates, College Station, Texas 77840 (1980).
- [16] M. R. Churchill, Inorg. Chem. 12, 1213 (1973).
- [17] D. T. Cromer und J. T. Waber, "International Tables for X-Ray Crystallography", **Vol IV**, Table 2.2B, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
- [18] D. T. Cromer und J. A. Ibers, "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol IV, Table 2.3.1, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).