

# Moderne NMR-Spektroskopie von Organolithium-Verbindungen

Von Harald Günther\*, Detlef Moskau, Peter Bast und Dietmar Schmalz

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die moderne NMR-Spektroskopie, insbesondere die zweidimensionalen Meßmethoden, eröffnen auch für die Strukturaufklärung von Organolithium-Verbindungen neue Wege, wobei das Zusammenspiel der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{6/7}\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie besonders nützlich ist. So ermöglichen homo- und heteronukleare Verschiebungskorrelationen die komplette Zuordnung der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{6/7}\text{Li}$ -NMR-Spektren und geben damit wichtige Aufschlüsse über die in Lösung vorliegenden Aggregate und Komplexe. Nachbarschaften von  $^6\text{Li}$  und  $^1\text{H}$  lassen sich zudem durch Kern-Overhauser-Experimente nachweisen und die  $^{6/7}\text{Li}$ -NMR-Austauschspektroskopie liefert Informationen über Mechanismen und Energetik in Lösung ablaufender dynamischer Prozesse wie Aggregataustausch und Komplexierung. Anwendungsbereiche dieser neu konzipierten ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente werden – nach einer kurzen Beschreibung der wichtigsten experimentellen Aspekte sowie der typischen NMR-Parameter dieser Verbindungsklasse – anhand ausgewählter Beispiele erläutert. Die Ergebnisse zeigen, daß von hochauflösenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen lithiumorganischer Verbindungen in Zukunft noch detailliertere Auskünfte über Struktur und Reaktionsweisen dieser für die organische Synthese wichtigen Stoffklasse zu erwarten sind.

## 1. Einleitung

Das letzte Jahrzehnt hat der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) eine Vielzahl neuer Meßmethoden beschert, von denen die bedeutendsten heute bereits zum Standardrepertoire strukturgeorientierter NMR-Untersuchungen gehören<sup>[1]</sup>. Von dieser Entwicklung profitiert auch die Strukturaufklärung gelöster Organolithium-Verbindungen, die in der Organischen Synthese eine bedeutende Stellung einnehmen<sup>[2]</sup>. Wie zahlreiche, in den vergangenen Jahren durchgeführte Kristallstrukturanalysen belegen, zeigt diese Verbindungsklasse im Festkörper eine faszinierende Strukturvielfalt<sup>[3]</sup>. Ähnliches gilt in noch stärkerem Maß in Lösung, wo Organolithium-Verbindungen vom Typ  $\text{RLi}_n$  nicht monomer, sondern als oligomere Aggregate ( $\text{RLi}_n$ ) vorliegen. Durch Assoziation kommt es in Kohlenwasserstoffen zur Bildung von Dimeren, Tetrameren, Hexameren und sogar Nonameren, die häufig in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht stehen (Abb. 1). In basischen Lösungsmitteln wie Ethern oder durch Zusatz von komplexbildenden Aminen wie Tetramethylethylendiamin (TMEDA) wird die Oligomerisation zugunsten der Komplexbildung mit dem Lösungsmittel oder dem Amin zurückgedrängt. Weit kompliziertere Verhältnisse findet man bei Polylithium-Verbindungen, bei denen die Strukturforschung noch in den Anfängen steckt<sup>[4]</sup>.

Mit der Struktur variiert auch das Reaktionsverhalten gelöster Organolithium-Verbindungen<sup>[2c]</sup>, so daß Kenntnisse der Struktur für die Syntheseplanung wichtig sind. Die NMR-Spektroskopie als maßgebende physikalische

Methode für die Strukturaufklärung in Lösung nimmt deshalb auf diesem Gebiet seit langem eine dominierende Stellung ein<sup>[5]</sup>, zumal verschiedene Sonden benutzt werden können. Neben den gängigen Nucliden  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ , die zur Charakterisierung der organischen Liganden dienen, stehen mit den Isotopen  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  zwei weitere magnetische Kerne zur Verfügung, die zwar ein Quadrupolmoment besitzen, sich für NMR-Messungen aber trotzdem hervorragend eignen<sup>[6]</sup>. Große Bedeutung hat wegen der erwähnten Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Aggregaten auch die dynamische NMR-Spektroskopie von Organolithium-Verbindungen, da aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren Austauschmechanismen sowie thermodynamische und kinetische Parameter abgeleitet werden können.

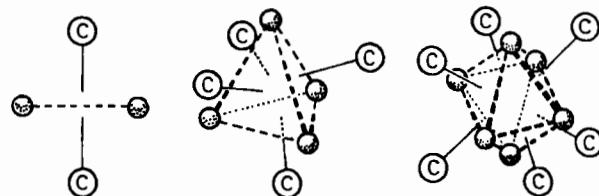


Abb. 1. Schematische Darstellung der Strukturen dimerer, tetramerer und hexamerer Aggregate von Organolithium-Verbindungen ( $\text{RLi}_n$ ) in Lösung [5].

Von der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (2D-NMR) gingen neue Impulse aus. So können einerseits die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Liganden mit Hilfe homo- und heteronuklearer Verschiebungskorrelationen besser zugeordnet werden, andererseits ermöglichen Polarisierungstransfer und Mehrquanten-Spektroskopie die Entwicklung neuer Meßmethoden unter Einbeziehung der Lithiumisotope. Der Nachweis von Kern-Overhauser-Effekten zwischen  $^6\text{Li}$  und benachbarten Protonen eröffnet die Chance zur Li-H-Abstandsbestimmung in Lösung und er-

[\*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. D. Moskau, Dipl.-Biol. P. Bast, Dipl.-Chem. D. Schmalz  
Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Postfach 10 1240, D-5900 Siegen

laubt Rückschlüsse auf die Regioselektivität bei Zweitmetallierung. Schließlich dürfte die zweidimensionale Austauschspektroskopie für das Studium von dynamischen Prozessen gelöster Organolithium-Verbindungen Bedeutung erlangen. Dieser Fortschrittsbericht zeigt das Potential der neuen Verfahren, von denen eine Reihe hier zum ersten Mal beschrieben werden, und bewertet es kritisch. Methodische Aspekte stehen dabei im Vordergrund.

## 2. Kerneigenschaften

In Tabelle 1 sind die für die NMR-Spektroskopie wichtigen Kerneigenschaften der Nuclide  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  zusammengestellt. Diejenigen von  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  sind weithin

Tabelle 1. Kerneigenschaften der Lithiumisotope  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  im Vergleich zu denen von  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  [a].

Kern	$N$ [%]	Spin I	$\gamma$	$Q$	$\nu_0$	$R(^{13}\text{C})$
$^6\text{Li}$	7.42	1	3.9366	$-8 \times 10^{-4}$	14.72	3.58
$^7\text{Li}$	92.58	3/2	10.396	$-4.5 \times 10^{-2}$	38.86	$1.54 \times 10^3$
$^1\text{H}$	99.985	1/2	26.751	—	100.00	$5.68 \times 10^3$
$^{13}\text{C}$	1.108	1/2	6.7263	—	25.15	1.00

[a] Abkürzungen und Symbole:  $N$  = natürliches Vorkommen;  $\gamma$  = magnetogyrisches Verhältnis in  $10^7$  rad  $\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$ ;  $Q$  = Quadrupolmoment in  $10^{-28} \text{ m}^2$ ;  $\nu_0$  = Resonanzfrequenz (MHz) bei einer Feldstärke  $B_0$  von 2.35 T;  $R(^{13}\text{C})$  = Signalstärke (Rezeptivität)  $\gamma^3 N I(N+1)$ , rel. zu  $^{13}\text{C}$ .

bekannt und dienen hier nur zum Vergleich. Beide Lithiumkerne haben einen Kernspin  $I > 1/2$  und somit ein Quadrupolmoment, das beim Isotop  $^6\text{Li}$  jedoch so klein ist, daß dieser Kern sich nahezu wie ein Spin-1/2-Kern verhält und daher für NMR-Untersuchungen an Organolithium-Verbindungen besonders gut geeignet ist<sup>[7]</sup>. Die bei Kernen mit  $I > 1/2$  häufig störende Linienverbreiterung aufgrund schneller Quadrupolrelaxation ist in  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektren kaum zu beobachten und hält sich auch bei  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren in erträglichen Grenzen. Die Resonanzsignale beider Kerne lassen sich deshalb einfach messen, doch sind skalare Spin-Spin-Kopplungen  $J$  in der Regel für  $^6\text{Li}$  besser aufgelöst. Dies gilt insbesondere für die bei Untersuchungen zur Dynamik gelöster Organolithium-Verbindungen unerlässlichen Tieftemperaturmessungen, bei denen die beschleunigte  $^7\text{Li}$ -Quadrupolrelaxation Signalaufspaltungen durch Linienverbreiterungen verdeckt<sup>[8]</sup>. Erst  $^6\text{Li}$ -Markierung macht den Strukturparameter  $^1J(\text{C}, \text{Li})$  allgemein zugänglich, wie die Pionierarbeiten von *Fraenkel et al.*<sup>[9]</sup> und *Seebach et al.*<sup>[10]</sup> gezeigt haben. Bei manchen Experimenten ist zusätzlich  $^{13}\text{C}$ -Markierung angebracht, die für das betreffende Kernpaar optimale Nachweisempfindlichkeit schafft. Da  $^6\text{Li}$ -Markierung einfach realisiert werden kann – bei der Mehrzahl der Synthesen wird direkt metallisches Lithium eingesetzt oder  $^6\text{Li}$  indirekt über ein gängiges Lithiumreagens wie *N*-Butyllithium<sup>[2a]</sup> eingeführt – und dieses Isotop einfach erhältlich ist<sup>[11]</sup>, ist die gegenüber  $^7\text{Li}$  reduzierte Rezeptivität<sup>[6a]</sup> für das NMR-Experiment kein Hindernis.  $^6\text{Li}$  hat ferner den Vorteil, daß seine Resonanzfrequenz der des Deuterons sehr ähnlich ist (58.86 gegenüber 61.40 MHz bei einer Magnetfeldstärke von 9.4 T), so daß bei vielen Spektrometern die  $^2\text{H}$ -Lockspule für  $^6\text{Li}$ -NMR-Experimente, z. B. zur  $^{13}\text{C}$ - $^6\text{Li}$ -Entkopplung, benutzt werden kann.

## 2.1. Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen

Das kleine Quadrupolmoment des  $^6\text{Li}$ -Kerns bringt es mit sich, daß an der Spin-Gitter-Relaxation von  $^6\text{Li}$  neben dem Mechanismus der Quadrupolrelaxation andere Mechanismen maßgeblich beteiligt sind. Dies wurde zuerst von *Wehrli* gefunden<sup>[17]</sup>, der bei Alkyllithium-Verbindungen bis zu 35% dipolare Relaxation über  $^6\text{Li}$ - $^1\text{H}$ -Wechselwirkungen feststellte und erstmals  $^6\text{Li}$ - $^1\text{H}$ -Kern-Overhauser-Effekte (NOEs) messen konnte. Sie sind eine wertvolle Ergänzung zu den Strukturinformationen, die man aus Spin-Spin-Kopplungen erhält.  $^7\text{Li}$  relaxiert fast vollständig nach dem Quadrupolmechanismus und weist wesentlich kürzere Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  auf als  $^6\text{Li}$ , für das selbst in Organolithium-Verbindungen Werte von 125 s möglich sind<sup>[12]</sup>. Bei solvatisierten  $^6\text{Li}^+$ -Ionen wurden sogar  $T_1$ -Werte von bis zu 1000 s gemessen<sup>[13]</sup>! Für die in der FT-NMR-Spektroskopie obligate Kalibrierung des 90°-Anregungsimpulses eignet sich deshalb für  $^6\text{Li}$  die Steady-State-Methode<sup>[14]</sup>, da sie keine langen Relaxationsintervalle zwischen den Einzelexperimenten verlangt. Die unterschiedlichen dipolaren Beiträge von  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  zur Spin-Gitter-Relaxation benachbarter Kerne ermöglichen, wie *Jackman et al.* für Phenyllithium gezeigt haben<sup>[15]</sup>, die Bestimmung der Li-C- und Li-H-Abstände in Aggregaten gelöster Organolithium-Verbindungen durch die Isotopensubstitutions-Methode<sup>[16]</sup>: Ersetzt man einen Kern "X" (Spinquantenzahl I) mit starker Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch sein Isotop " $^m\text{X}$ " (Spinquantenzahl S) mit schwacher Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so gilt für den Unterschied in der Spin-Gitter-Relaxationsrate  $R_1$  des benachbarten  $^{13}\text{C}$ -Kerns

$$R_1^{\text{exp}}(^m\text{X}) - R_1^{\text{exp}}(^m\text{X}) = R_1^{\text{DD}}(^m\text{X}) \left[ 1 - \frac{\gamma_{m\text{X}}^2 S(S+1)}{\gamma_{n\text{X}}^2 I(I+1)} \right] \quad (a)$$

Über die Korrelationszeit  $\tau_c$  kann dann der Abstand  $r_{\text{C}-\text{X}}$  nach

$$r_{\text{C}-\text{X}} = \sqrt[6]{\hbar^2 \gamma_{^3\text{C}}^2 \gamma_{n\text{X}}^2 \tau_c / R_1^{\text{DD}}(^m\text{X})} \quad (b)$$

bestimmt werden.  $\tau_c$  erhält man aus der unter gleichen Bedingungen gemessenen dipolaren Relaxationsrate  $R_1^{\text{DD}}$  eines anderen  $^{13}\text{C}$ -Kerns im Molekül sowie dessen C–H-Bindungslänge.

## 2.2. Chemische Verschiebungen

Chemische Verschiebungen von Li-Kernen wurden bisher wenig untersucht. Rechnungen<sup>[17]</sup> und Messungen an Aryllithium-Verbindungen<sup>[18]</sup> ergaben, daß der diamagnetische Anisotropieeffekt organischer Liganden die  $^7\text{Li}$ -Resonanzfrequenz maßgebend beeinflußt. Da der Verschiebungsbereich extrem klein ist (ca. 2–3 ppm, d. h. nach Tabelle 1 bei 2.35 T nur ca. 65 Hz für  $^6\text{Li}$  und ca. 120 Hz für  $^7\text{Li}$ ) und die Resonanzfrequenzen aufgrund der Aggregatbildung sehr stark vom Medium und der Konzentration abhängen, sind  $^{6/7}\text{Li}$ -chemische Verschiebungen für Strukturuntersuchungen von Organolithium-Verbindungen wenig aussagekräftig. Hinzu kommt, daß in der Regel mit externen und obendrein verschiedenen Referenzverbindungen gemessen wird, was weitere Abweichungen und Unsicherheiten mit sich bringt. Immerhin wurde

bei Li-Salzen geladener  $\pi$ -Elektronensysteme ein diamagnetischer Ringstrom  $^6\text{Li}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>[19]</sup>. Hier kann die  $^7\text{Li}$ -Verschiebung auch zur Untersuchung der Ionenpaar-Struktur herangezogen werden<sup>[20]</sup>. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der organischen Reste folgen den bekannten Einflüssen, wobei die Ladungsdichte bei Aryllithium-Verbindungen RLi keine große Rolle spielt. Wichtig sind vielmehr die Anisotropie der C-Li-Bindung (für  $^1\text{H}$ )<sup>[21]</sup> sowie der durch elektronische  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bedingte lokale Paramagnetismus (für  $^{13}\text{C}$ )<sup>[22]</sup>. So sind die Verhältnisse im Phenyllithium denen im Pyridin<sup>[23]</sup> sehr ähnlich.

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen von Alkyllithium-Verbindungen RLi sind kürzlich genauer analysiert worden<sup>[24]</sup>. Gegenüber den entsprechenden Daten in den Kohlenwasserstoffen RH ergeben sich Tieffeldverschiebungen von  $5.3 \pm 0.7$  und  $7.5 \pm 0.5$  ppm für  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Kohlenstoffatome. Sterische Wechselwirkungen in verzweigten Alkylgruppen vermindern den  $\gamma$ -Effekt und können sogar Hochfeldverschiebung bewirken. Die Resonanz des  $\delta$ -Kohlenstoffatoms wird nicht durch die Metallierung beeinflußt, während Effekte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom stark variieren. Für primäre Alkylgruppen wird eine Abschirmung von  $5.9 \pm 0.9$  ppm gefunden, die bei  $\alpha$ -Verzweigung, d.h. in sekundären und tertiären Alkyllithium-Verbindungen ansteigt. Für sekundäre Systeme ergibt sich ein Zusammenhang zwischen  $\delta(^{13}\text{C})$  und dem Aggregationsgrad: In tetrameren Aggregaten ist die Abschirmung größer als in hexameren.

### 2.3. Skalare Spin-Spin-Kopplungen

Die Bestimmung der  $^{13}\text{C}, ^{6(^7)\text{Li}}$ -Kopplungen<sup>[25]</sup> und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalmultiplizitäten hat in den letzten Jahren unser Wissen über die Strukturen gelöster Organolithium-Verbindungen beträchtlich erweitert<sup>[9, 10, 26]</sup>. Einen Überblick über die gefundenen Gesetzmäßigkeiten gibt Tabelle 2, die auf der Arbeit von Seebach et al.<sup>[10a]</sup> aufbaut. Die  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ -Werte liegen zwischen ca. 2 und 18 Hz, wobei die kleineren Beträge durch Austauschprozesse innerhalb einzelner Aggregate, die auch bei tiefen Temperaturen auf der NMR-Zeitskala noch schnell sind, zustandekommen.

Unter diesen Bedingungen hat jeder  $^{13}\text{C}$ -Kern im zeitlichen Mittel mit allen Lithiumatomen Kontakt, so daß die Kopplung mit den  $^6\text{Li}$ -Kernen über alle Positionen gemittelt wird. Der Betrag der gemessenen  $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplung und die Multiplizität des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals hängen deshalb unmittelbar mit dem Aggregationsgrad  $n$ <sup>[10a]</sup> zusammen. Für derartige dynamische Systeme gilt die empirische Regel  $|J| \approx 18/n$ . Bei schnellem Austausch zwischen verschiedenen Aggregaten verschwindet die Linienaufspaltung. So beobachtet man bei Raumtemperatur in  $^{6(^7)\text{Li}}$ -NMR-Spektren von Organolithium-Verbindungen typischerweise nur ein Singulett, da sich selbstverständlich auch die chemischen Verschiebungen mitteln. Von statischen Spektren redet man dagegen, wenn die Austauschgeschwindigkeit so klein ist, daß eine  $^{13}\text{C}, ^6(^7)\text{Li}$ -Kopplung nur mit den nächsten Nachbarn innerhalb eines Aggregats erfolgt.

Skalare Kopplungen zu  $^7\text{Li}$  sind entsprechend dem Verhältnis  $\gamma(^7\text{Li})/\gamma(^6\text{Li})$  2.64mal so groß wie Kopplungen zu  $^6\text{Li}$ . Neben Kopplungen zu  $^{13}\text{C}$  sind auch skalare Wechselwirkungen der Lithiumnuclide mit anderen Kernen nachgewiesen worden; so beträgt  $^1J(^7\text{Li}, ^{31}\text{P})$  zwischen 39 und 40 Hz<sup>[27, 28]</sup> und  $^1J(^{6(^7)\text{Li}}, ^{29}\text{Si})$  zwischen 20 und 29 bzw. 51 Hz<sup>[29]</sup>. Für sehr verdünnte Lösungen (0.01 M) des Komplexes 1 im Temperaturbereich von 20 bis  $-40^\circ\text{C}$  gelang sogar die Messung von  $J(^7\text{Li}, ^1\text{H})$  (8.4 Hz)<sup>[30]</sup>.

$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{IrHLLi-PMDETA } 1$   
PMDETA = Pentamethyldiethylentriamin

### 3. Anwendungen neuer Meßverfahren

Zur Untersuchung der organischen Liganden in Organolithium-Verbindungen kann das ganze Arsenal der ein- und zweidimensionalen Meßmethoden<sup>[1]</sup> der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Dies ist für die wichtigen homo- und heteronuclearen Verschiebungskorrelationen in einzelnen Fällen bereits demonstriert worden<sup>[31, 32]</sup>. Absolute Zuordnungen von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen sind am sichersten durch das zweidimensionale INADEQUATE-Experiment<sup>[33]</sup> zu erreichen, das jedoch wegen seiner Unempfindlichkeit – man detektiert die  $^{13}\text{C}$ -Satellitensi-

Tabelle 2. Systematik der  $^{13}\text{C}, ^6(^7)\text{Li}$ -Spinsysteme für Aggregate von Organolithium-Verbindungen des Typs  $(\text{RLi})_n$  mit charakteristischen Daten für die Abhängigkeit von  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$  vom Aggregationsgrad  $n$  ( $n$ -Propyllithium [36, 26d], *tert*-Butyllithium [70a], Phenyllithium [10], Trichlormethylolithium [10]).

Aggregat	$(\text{RLi})_6$		$(\text{RLi})_8$		$\text{R}(\text{Li})_6$		$(\text{RLi})_4$		$(\text{RLi})_2$	
Struktur										
Zustand	dynamisch [a]	statisch [a]	dynamisch	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch	statisch	statisch	statisch
$x$	9	?	8	?	6	3	4	3	2	1
Multiplizität	19	—	17	—	13	7	9	7	5	3
$J$ [Hz]										
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-Li}$	2.2	—	2.5	—	3.3	—				
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Li}$							4.1	5.4		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Li}$									8.0	
$\text{Cl}_3\text{C-Li}$										17.0

[a] Dynamisch bedeutet Wechselwirkung mit allen Lithiumatomen des Aggregats im Gebiet des schnellen Austauschs. Statisch bedeutet selektive Wechselwirkung mit einer reduzierten Zahl von Lithiumatomen im Sinne einer Mehrzentrenbindung; die  $^{13}\text{C}$ -Multiplizität folgt dem Ausdruck  $2x+1$  ( $x$  = Zahl der Lithiumkerne); für  $^7\text{Li}$  gilt  $3x+1$ .

gnale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum – konzentrierte Proben verlangt. Dieses Experiment versagt allerdings, wenn die relative chemische Verschiebung zwischen benachbarten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen einen kritischen Wert, der von der Feldstärke und der Auflösung abhängt, unterschreitet<sup>[33]</sup>. Außerdem ist es bei Organolithium-Verbindungen schwierig oder unmöglich, das Signal des metallierten C-Atoms zu erfassen, da es durch Kopplung zu  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  verbreitert ist. Ist dessen Zuordnung unsicher, sollte das Experiment mit  $^7\text{Li}$ -Entkopplung oder bei  $^6\text{Li}$ -markierten Proben mit  $^6\text{Li}$ -Entkopplung durchgeführt werden. Möglichkeiten und Grenzen der INADEQUATE-Methode demonstriert Abbildung 2 am Beispiel des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des 1-Naphthyl-lithium-TMEDA-Komplexes<sup>[34]</sup>.

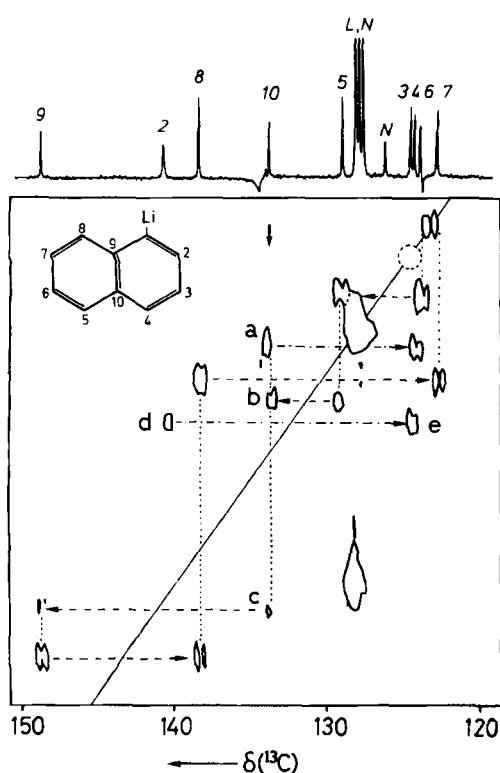


Abb. 2. Zweidimensionales INADEQUATE-Experiment [33] für 1-Naphthyl-lithium-TMEDA im Bereich der Resonanzen von C-2 bis C-10 (Konturdiaagramm; Meßfrequenz 100.61 MHz; Standard TMS; ca. 1 M in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; Meßzeit 37 h; Fremdsignale L = Solvens, N = Naphthalin). Die Resonanzen bei  $\delta$  = 148.6 und 133.7 wurden durch ein DEPT-Experiment [35] den quartären Kohlenstoffatomen zugeschrieben. Die Zuordnungskette beginnt bei C-10, denn nur hier werden drei Korrelationssignale mit direkt benachbarten  $^{13}\text{C}$ -Kernen beobachtet (a, b, c). Die C,C-Verknüpfung verläuft vom Signal c über C-9 als einzigem quartären Nachbarn bis C-4. Hier ist sie unterbrochen, da das stark gekoppelte, zum Singulett entartete AB-System von C-3 und C-4 ( $\Delta\delta$  = 24.3 Hz,  $J \approx 60$  Hz) nicht detektiert werden kann [33]. Das verbleibende Signalpaar d, e ist C-2 und C-3 zuzuordnen, wobei die absolute Zuordnung sich dadurch ergibt, daß nur das Signal bei  $\delta$  = 124.39 ein stark gekoppeltes AB-System (B-Teil bei  $\delta$  = 124.15) liefern kann. Das Resultat der Messung stimmt mit dem Ergebnis der kombinierten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation [31] überein.

Im folgenden werden Meßverfahren behandelt, die auf der Basis der neuen Pulsmethoden speziell für die Spektroskopie der metallierten C-Atome und des Lithiums entwickelt wurden, also für die Spinsysteme  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$  und  $^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}$ . Wegen der weitaus günstigeren NMR-Eigenschaften von  $^6\text{Li}$  steht das System  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$  dabei im Vordergrund.

### 3.1. Multiplizitäts-Selektion und $J, \delta$ -Spektroskopie

Die Signalmultiplizität skalar gekoppelter  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{Li}_x$ -Spinsysteme kann im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Bestimmung von  $x$ ) am besten für  $^6\text{Li}$ -markierte Verbindungen ermittelt werden. Will man  $y$  bestimmen, müssen die  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale im  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Erleichtert wird diese Messung durch  $^{13}\text{C}$ -Markierung der metallierten Positionen. In der Regel gilt für Aggregate von Organolithium-Verbindungen mit markiertem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom  $y = 1$ , da zwischen den einzelnen organischen Liganden im Aggregat keine Spin-Spin-Kopplung auftritt. Für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen erhält man dann einfache Aufspaltungsmuster erster Ordnung für  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}_x$ -Spinsysteme (Tabelle 2). Dies gilt beispielsweise für Aggregate von Monolithium-Verbindungen des Typs  $(\text{RLi})_n$ , bei denen das markierte Kohlenstoffatom im zeitlichen Mittel mit bis zu neun Li-Kernen<sup>[36]</sup> Kontakt haben kann; bei langsamem Austausch beobachtet man Koordination mit bis zu drei Li-Kernen. Mehrere  $^6\text{Li}$ -Nachbarn mit unterschiedlichen Kopplungen bewirken kompliziertere Aufspaltungsmuster, womit insbesondere bei Polylithium-Verbindungen gerechnet werden muß (vgl. Abschnitt 3.3).

In  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektren sind dagegen immer einfache Multipletts zu erwarten, da homonukleare  $^6\text{Li}$ ,  $^6\text{Li}$ -Kopplungen vernachlässigbar klein sind (vgl. Abschnitt 3.2) und die metallierten Kohlenstoffatome keine homonuklearen Kopplungspartner haben, wenn, wie allgemein üblich, nur diese Position im Molekül  $^{13}\text{C}$ -markiert ist.

Für die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Multipletts haben sich die  $J$ -modulierten Spinecho-Verfahren bewährt (attached proton test<sup>[37]</sup>), die für  $\text{CX}_n$ -Gruppen ( $X = \text{Spin-1/2-Kern}$ ) die Signalphasen  $-1$  ( $\text{CH}$ ),  $+1$  ( $\text{CH}_2$ ) und  $-1$  ( $\text{CH}_3$ ) liefern. Durch gepulste  $^{13}\text{C}$ -Entkopplung wird eine entsprechende Phasenselektion für alle  $^6\text{Li}$ -Signale, die mit  $^{13}\text{C}$ -Kernen gekoppelt sind, erreicht, wie dies Abbildung 3a, b anhand zweier Signale im  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum von Dilithio(phenylsulfonyl)trimethylsilylmethan **2**<sup>[38]</sup> zeigt.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{CLi}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  **2**

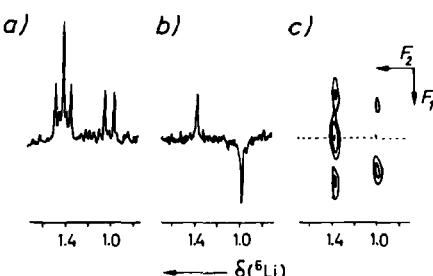


Abb. 3. a) Triplet ( $J = 4.1$  Hz) und Dublett ( $J = 5.6$  Hz) für ein  $^{13}\text{C}_2$ ,  $^6\text{Li}$ - und ein  $^{13}\text{C}^6\text{Li}$ -Spinsystem im 58.86-MHz- $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum von  $^6\text{Li}$ - und  $^{13}\text{C}$ -markiertem Dilithio(phenylsulfonyl)trimethylsilylmethan **2** (Meßfrequenz 58.86 MHz; ext. Standard 1 M LiBr/[D<sub>8</sub>]THF). b) Nach Phasenselektion mit der Methode der gepulsten  $^{13}\text{C}$ -Entkopplung (Meßzeit 1 h). c) Zweidimensionales  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ -aufgelöstes  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum (Meßzeit 5.7 h).

Falls sich die  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ -Werte stark unterscheiden, sind mehrere Experimente zur optimalen Phasenselektion notwendig. Führt man ein zweidimensionales  $J, \delta$ -NMR-Experiment<sup>[39]</sup> durch, erhält man das in Abbildung 3c gezeigte  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ -aufgelöste  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum.

Phasenselektion während der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren-Aufnahme durch gepulste  $^6\text{Li}$ -Entkopplung entspricht der für  $^{13}\text{C}, ^2\text{H}$ -Spinsysteme entwickelten Spinecho-Methode<sup>[40]</sup>, wobei die Intensitäten der CX,-Signale (X = Spin-1-Kern) bei einer Evolutionszeit  $t_1 = 1/2J$  durch Gleichung (c)<sup>[40c]</sup> gegeben sind.

$$I = I_0(-1/3)^n \quad (\text{c})$$

Für praktische Anwendungen ist dieses Verfahren aber weniger geeignet, da die Signalintensität bereits für  $n=3$  stark reduziert ist und das Signal für  $n>3$  nahezu verschwindet.

Neben der Multiplizitätsbestimmung ermöglicht die zweidimensionale  $J,\delta$ -Spektroskopie auch die Vereinfachung komplizierter Spektren, da Kopplungen zu dritten Kernen nur in der  $F_2$ -Dimension auftreten<sup>[41]</sup>. Auf diese Weise konnten in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren lithierter Organophosphor-Verbindungen die  $^{31}\text{P}^7\text{Li}$ - von den homonuklearen  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen unterschieden werden<sup>[28]</sup>.

Da skalare Spin-Spin-Kopplungen – und nur solche können in isotopen Medien gemessen werden – in der Regel über kovalente Bindungen (through bond) vermittelt werden, liegt es nahe zu fragen, ob die Beobachtung von  $^{6(7)}\text{Li},\text{X}$ -Kopplungen Rückschlüsse auf die Natur der betreffenden Li–X-Bindungen (ionisch oder kovalent) zuläßt. Streitwieser et al.<sup>[42]</sup> haben in diesem Zusammenhang erstmals darauf hingewiesen, daß skalare Spin-Spin-Kopplungen zwischen Kohlenstoff- und Lithiumkernen nicht notwendigerweise kovalente Bindungen zwischen diesen implizieren. Der als Spinpolarisation bezeichnete alternative Mechanismus ist in der NMR-Spektroskopie als Through-Space-Kopplung bekannt<sup>[43]</sup> und wurde bereits für Kopplungen, an denen  $^{19}\text{F}$ -Kerne beteiligt sind, diskutiert. Doch ist dieser Mechanismus, für den stereochemisch bedingte nicht-bindende Wechselwirkungen räumlich benachbarter Orbitale Voraussetzung sind, eher die Ausnahme als die Regel. Auch für eine rein ionische Li–X-Bindung wäre deshalb eine skalare Li,X-Kopplung denkbar, wenn nur der Orbitalkontakt hinreichend groß ist. Verschiedene Argumente lassen sich zugunsten dieser Interpretation anführen. So fällt auf, daß  $^{13}\text{C}, ^{6(7)}\text{Li}$ -Kopplungen über mehr als eine Bindung bisher nicht beobachtet wurden. Bei einem Through-Bond-Mechanismus sollte man aber auch geminale und vicinale  $^{13}\text{C}, ^{6(7)}\text{Li}$ -Kopplungen erwarten. Viele der gut aufgelösten  $^{13}\text{C}, ^7\text{Li}$ -Kopplungen sind ferner mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil unvereinbar, da die dann unsymmetrische Ladungsverteilung die  $^7\text{Li}$ -Quadrupolrelaxationsrate erhöhen und die NMR-Linien verbreitern sollte<sup>[44]</sup>. Aufgrund der mechanistischen Dichotomie für die skalare Spin-Spin-Wechselwirkung (through bond oder through space) läßt sich bisher nicht entscheiden, ob die gemessenen skalaren Spin-Spin-Kopplungen der Li-Kerne auf den kovalenten Anteil der betreffenden Li–X-Bindungen oder allein auf den Through-Space-Mechanismus zurückgehen. Angesichts der Dominanz des Through-Bond-Mechanismus bei anderen Kernen wäre das letzte sicher ungewöhnlich.

### 3.2. Homonukleare Verschiebungskorrelationen

Verschiebungskorrelationen sind zweifellos die wichtigsten zweidimensionalen Meßverfahren. Man unterscheidet

skalar und dipolar korrelierte Spektren, wobei die Ursache für die im 2D-NMR-Spektrum auftretenden Kreuzsignale im ersten Fall die skalare Spin-Spin-Kopplung, im zweiten der Kern-Overhauser-Effekt ist. Man erhält also einerseits Informationen über die Bindungen im betreffenden Molekül und erkennt andererseits räumliche Nachbarschaften.

Homonukleare  $\delta,\delta$ - oder COSY-Spektren<sup>[45]</sup> für  $^{6(7)}\text{Li}$  setzen entsprechende homonukleare Kopplungen voraus. Diese konnten bislang jedoch konventionell, d.h. durch Linienaufspaltung, nicht nachgewiesen werden. Da die meisten Organolithium-Verbindungen selbst bei tiefer Temperatur für die einzelnen Aggregate aus Symmetriegründen nur *ein*  $^6\text{Li}$ - oder  $^7\text{Li}$ -NMR-Signal zeigen (vgl. Abb. 1), mußten solche Messungen an Systemen mit einem  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -Isotopenverhältnis von ca. 1:1 durchgeführt werden. Aus der Linienbreite im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von Metyllithium, das tetramer vorliegt<sup>[46]</sup>, schlossen Brown et al.<sup>[47]</sup> auf einen Betrag von ca. 0.3 Hz für die  $^6\text{Li}, ^7\text{Li}$ -Kopplung über eine Bindung.

Wir konnten mit einem COSY-Experiment für 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien 3<sup>[48]</sup> erstmals eine homonukleare  $^1J(^6\text{Li}, ^6\text{Li})$ -Kopplung nachweisen<sup>[49]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung (Abb. 4)<sup>[50]</sup> ergab zwei

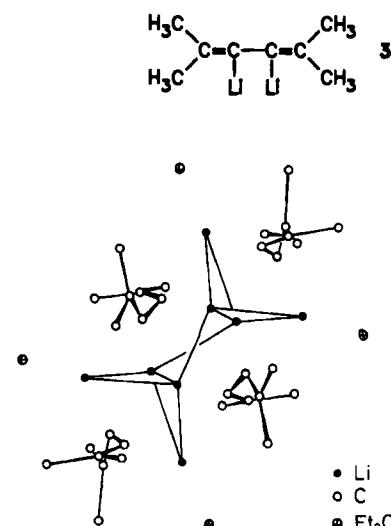


Abb. 4. Struktur von 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien 3 im Kristall [50].

verschiedene Li-Positionen. In THF gelöst ergibt 3 bei  $-78^\circ\text{C}$  zwei  $^6\text{Li}$ -NMR-Signale; das COSY-Experiment (Abb. 5) beweist, daß zwischen den beiden  $^6\text{Li}$ -NMR-Signalen eine skalare Spin-Spin-Kopplung existiert. Dies spricht dafür, daß 3 im Festkörper und in Lösung die gleiche Struktur hat. Beide  $^6\text{Li}$ -NMR-Signale sind dem gleichen Aggregat zuzuordnen, das damit wie das Molekül im Kristall zwei Sorten von Lithiumatomen enthalten muß. Die  $^6\text{Li}, ^6\text{Li}$ -Kopplung beträgt ca. 0.1 Hz. Dies stimmt gut mit dem von Brown et al. abgeschätzten Wert für die  $^6\text{Li}, ^7\text{Li}$ -Kopplung überein, wenn man die entsprechenden  $\gamma$ -Faktoren berücksichtigt.

COSY-Experimente mit Quadrupolkernen sind bisher für  $^{11}\text{B}$ <sup>[51]</sup>,  $^{51}\text{V}$ <sup>[52]</sup> und  $^2\text{H}$ <sup>[53]</sup> sowie in einigen Fällen für  $^{14}\text{N}$ <sup>[54]</sup> gelungen. Breite Linien und/oder kleine skalare Kopplungen wirken sich negativ aus und können den

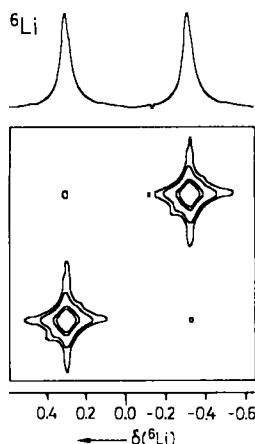


Abb. 5.  $^6\text{Li},^6\text{Li}$ -COSY-Spektrum von 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien **3** [49], aufgenommen mit der für den Nachweis kleiner Kopplungen entwickelten Pulssequenz  $90^\circ_x - t_1 - \Delta, 90^\circ_x, \Delta, \text{FID}(t_2)$  [45] (Meßfrequenz 58.86 MHz; Meßzeit 1.2 h).

Nachweis der Kreuzsignale verhindern. Nach dem Produktoperator-Formalismus<sup>[55]</sup> erhält man für die Abhängigkeit der Kreuzsignalintensität  $I_k$  von der Evolutionszeit  $t_1$  bei COSY-Experimenten mit Spin-1-Kernen folgenden Ausdruck:

$$I_k = I_0 \sin 2\pi J t_1 \exp(-t_1/T_2) \quad (d)$$

Die graphische Darstellung (Abb. 6) zeigt, daß bei kleinen Kopplungen und kurzen transversalen Relaxationszeiten die Kreuzsignalintensität für  $t_1 = T_2$  ein Maximum erreicht. Experimente mit dem Quadrupolkern  $^2\text{H}$  ergaben gute Resultate mit der zum Nachweis kleiner Kopplungen und zur Unterdrückung von Diagonalsignalen entwickelten Pulssequenz (1)<sup>[45]</sup>

$$90^\circ_x - t_1 - \Delta, 45^\circ, \Delta - \text{FID}(t_2) \quad (1)$$

mit  $t_1(\text{max}) + \Delta = T_2$ .

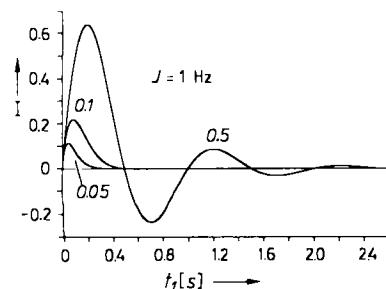


Abb. 6. Intensitäten der Kreuzsignale als Funktion der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  (0.5, 0.1, 0.05 s) und der Evolutionszeit  $t_1$  für COSY-Experimente mit Spin-1-Kernen und kleinen Kopplungen.

Wie erwartet ist das COSY-Experiment für  $^7\text{Li}$  mit dem größeren Quadrupolmoment weniger erfolgreich. Trotzdem gelang für **3** der Nachweis homonuclearer  $^7\text{Li},^7\text{Li}$ -Kopplungen, wenn auch nicht so gut wie im Fall von  $^6\text{Li}$ <sup>[54]</sup>.

### 3.3. Heteronukleare Verschiebungskorrelationen

Heute stehen im Prinzip zwei Pulssequenzen zur Messung von heteronuklearen Verschiebungskorrelationen zur Verfügung: Die auf dem Polarisationstransfer beruhende

Standardmethode (Abb. 7a)<sup>[56]</sup> und eine Variante (Abb. 7b)<sup>[57]</sup>, bei der man Mehrquanten-Kohärenzen nutzt. In Organolithium-Verbindungen ist in erster Linie die  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Korrelation von Interesse, da bei komplizierteren Spektren die Ermittlung der  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Spinpaare anhand der Multiplizitäten im  $^{13}\text{C}$ - oder  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum nicht mehr möglich ist. Hier hilft nur selektive Entkopplung oder eine der zweidimensionalen Methoden, bei denen man zwischen  $^6\text{Li}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -Detektion wählen kann. Diese Experimente sind auch Voraussetzung für die Berechnung der betreffenden  $^{13}\text{C},^6\text{Li}$ -Spinsysteme.

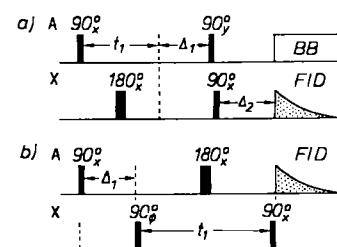


Abb. 7. Pulssequenzen zur Messung der zweidimensionalen heteronuklearen Verschiebungskorrelationen mit Polarisationstransfer (a) [56] und mit Mehrquanten-Kohärenzen (b) [57].

Das schon erwähnte Dilithiosulfon **2** bot die Möglichkeit, den Nutzen der  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation zu prüfen, da hier im  $^{13}\text{C}$ - wie im  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum einer  $^{13}\text{C}$ - und  $^6\text{Li}$ -markierten Probe zahlreiche einfache und kompliziertere Multipletts beobachtet werden (Abb. 8)<sup>[58]</sup>. Aufgrund der gegebenen Spektrometerkonfiguration kam für das Experiment (a) oder (b) nur  $^6\text{Li}$ -Detektion in Frage. Das Verfahren (a) versagte, offenbar wegen rascher transversaler  $^{13}\text{C}$ -Relaxation und Schwierigkeiten bei der Wahl des  $\Delta_1$ -Intervalls. Das Verfahren (b) war dagegen erfolgreich (Abb. 8d). Alle erhaltenen Korrelationen konnten durch selektive  $^{13}\text{C}$ -Entkopplung bestätigt werden. Das klassische selektive Doppelresonanz-Verfahren lieferte ferner zwei zusätzliche Korrelationen, die im 2D-NMR-Experiment, offenbar wegen der kleinen skalaren Kopplung, nicht nachgewiesen werden konnten.

Das Potential der  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation führen auch Experimente mit der Dilithiumverbindung **3** vor Augen<sup>[59]</sup>. Hier galt es, das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, in dem alle Signale der Tetramethylbutadienstruktur doppelt vorhanden sind, den „inneren“ und „äußeren“ Positionen (Abb. 4) zuzuordnen. Dies gelang durch den Nachweis, daß ein metalliertes Kohlenstoffatom mit zwei verschiedenen Lithiumkernen, einem „inneren“ und einem „äußeren“, koppelt. Im zweidimensionalen  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Doppelquintenspektrum (Abb. 9) beobachtet man zwei Kreuzsignale für das Hochfeld- $^{13}\text{C}$ - und für das Hochfeld- $^6\text{Li}$ -NMR-Signal. Berücksichtigt man die durch die Ligandengeometrie festgelegte Richtung der Carbanionorbitale an C-3 und C-4 (Abb. 4), so kann nur der Kohlenstoff des äußeren Liganden zwei verschiedene skalare Wechselwirkungen eingehen und damit zwei Korrelationssignale zeigen. Die Ergebnisse der dynamischen NMR-Spektroskopie, der 2D- $^1\text{H}$ -Austausch- und der 2D- $^{13}\text{C},^1\text{H}$ - $\delta, \delta$ -NMR-Spektroskopie, vervollständigten die Zuordnung der Signale.

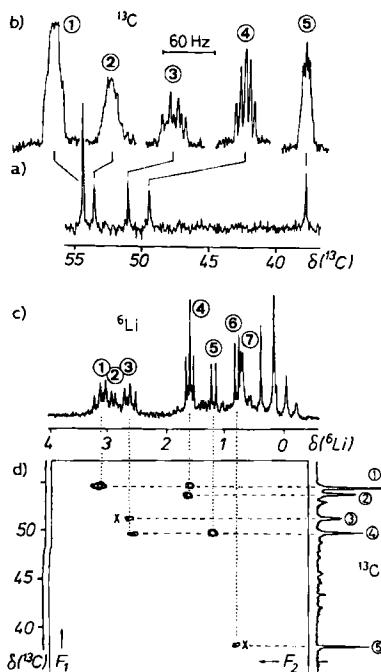


Abb. 8. a)  $^1\text{H},^6\text{Li}$ -entkoppeltes 100.61-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Dilitiosulfons 2 ( $-103^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ); b)  $^{13}\text{C}$ -Multiplett mit  $^6\text{Li}$ -Kopplung; c) 58.86 MHz- $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -markiertem 2 mit  $^{13}\text{C},^6\text{Li}$ -Kopplung (ext. Standard, vgl. Abb. 3); d) zweidimensionale  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation für 2 mit der in Abbildung 7b gezeigten Pulssequenz; die Korrelationen X wurden durch selektive  $^6\text{Li}[^{13}\text{C}]$ -Entkopplung gefunden [58] (Meßzeit 4.7 h).

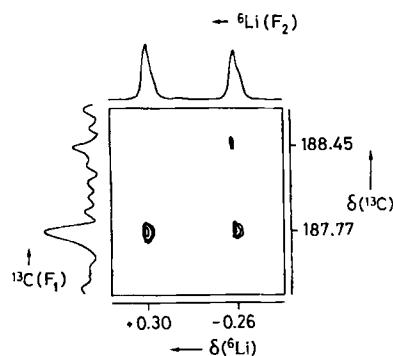


Abb. 9. Zweidimensionale  $^6\text{Li},^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation für 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (3) mit der in Abbildung 7b gezeigten Pulssequenz [59] (Meßzeit 8.7 h).

### 3.4. Kern-Overhauser-Effekte

Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE)<sup>[60]</sup> beruht auf dipolärer Kreuzrelaxation zwischen räumlich benachbarten Kernen, die nicht direkt durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Er ergänzt die Strukturaufklärung anhand skalarer Spin-Spin-Kopplungen, die fast ausnahmslos über Bindungen erfolgen. Damit ist die NMR-Spektroskopie die einzige Methode, die es ermöglicht, die Molekülstruktur in Lösung zu bestimmen.

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung gelöster Organolithium-Verbindungen ist von Bedeutung, daß zur Relaxation von  $^6\text{Li}$ -Kernen dipolare Wechselwirkungen mit benachbarten Protonen einen wesentlichen Beitrag liefern<sup>[7]</sup> (vgl. Abschnitt 2.1). Nachbarschaften von  $^6\text{Li}$  und  $^1\text{H}$  lassen sich daher über einen heteronuklearen  $^6\text{Li}[^1\text{H}]$ -NOE nachweisen, wobei die maximale Signalverstärkung

für  $^6\text{Li}$  bis zu 340% betragen könnte, wenn keine konkurrierenden Relaxationsmechanismen wirksam wären. Für  $^7\text{Li}$  sind solche Experimente wegen des anderen Relaxationsverhaltens nicht möglich.

Heteronukleare NOE-Experimente können eindimensional (1D), am besten nach der Methode der Differenzspektroskopie<sup>[61]</sup>, oder, wie zuerst *Rinaldi*<sup>[62]</sup> für das Kernpaar  $^{13}\text{C},^1\text{H}$  sowie *Yu* und *Levy*<sup>[63]</sup> für das Kernpaar  $^{31}\text{P},^1\text{H}$  gezeigt haben, zweidimensional mit der Pulssequenz (2) (HOESY<sup>[63]</sup>) durchgeführt werden ( $\text{I} = ^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$ ;  $\text{S} = ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^6\text{Li}$ ):

$$\text{I: } 90^\circ_x - t_1 - 90^\circ_x - t_m - \text{BB} \quad (2)$$

$$\text{S: } \xrightarrow{180^\circ_x} \xrightarrow{90^\circ_x} \text{FID}(t_2)$$

So konnten durch 1D- $^6\text{Li}[^1\text{H}]$ -NOE-Experimente Wasserstoffbrücken zwischen Li einerseits und B, Al, In und Ga andererseits in Hydrido[tris(trimethylsilyl)methyl]metallaten nachgewiesen werden<sup>[64]</sup>. Durch 2D-NMR-Experimente mit der Pulssequenz (2) konnten an einem 1:1-Aggregat aus Methyl- und 1-Naphthyllithium<sup>[31]</sup> sowie an 2-Lithio-1-phenyl-pyrrrol<sup>[65]</sup> kurze  $^6\text{Li}-^1\text{H}$  Abstände (< ca. 350 nm) erkannt werden. Da kurze  $^6\text{Li}-^1\text{H}$ -Abstände mit der Aktivierung der betreffenden C–H-Bindung für die Zweitmetallierung einhergehen, gibt die NOE-Spektroskopie auch Hinweise auf die Reaktivität des organischen Liganden. Quantitative Messungen von NOE-Aufbauraten sollten hier, wie in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[66]</sup>, genauere Abstandsmessungen ermöglichen. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis einer 1D- $^6\text{Li}[^1\text{H}]$ -NOE-Differenzmessung für den 1-Naphthyllithium-TMEDA-Komplex. Im Vergleich zum 2D-NMR-Experiment<sup>[31]</sup> gelingt der selektive Nachweis von  $^6\text{Li}-^1\text{H}$ -Nachbarschaften hier einfacher, da höhere digitale Auflösung erreicht werden kann.

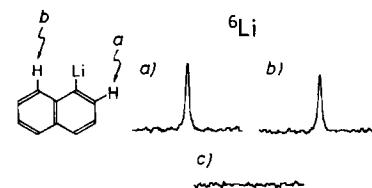


Abb. 10. Selektive 58.86-MHz- $^6\text{Li}[^1\text{H}]$ -Kern-Overhauser-Differenzspektren für 1-Naphthyllithium-TMEDA mit natürlicher Li-Isotopenverteilung; a) Einstrahlung bei 2-H, b) Einstrahlung bei H-8, c) Kontrollexperiment mit Off-Resonance-Entkopplung (Meßzeit jeweils 4 h). Die NOEs betragen ca. 8.5% bzw. 7%. Die Entkopplerleistung wurde durch ein SPI-Experiment mit Chloroform [68] kalibriert; Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Resonanzen vgl. [31].

### 3.5. 2D-Li,Li-NMR-Austauschspektren (EXSY)

Ob homonukleare Kern-Overhauser-Effekte für  $^6\text{Li},^6\text{Li}$ -Kernpaare nachweisbar sind, ist bisher noch nicht geprüft worden, jedoch hat *Wehrli* für  $^6\text{Li},^7\text{Li}$ -Kernpaare in Methyllithium nur 6% für den dipolaren Anteil an der  $^6\text{Li}$ -Relaxation abgeschätzt<sup>[7]</sup>. Für  $^6\text{Li},^6\text{Li}$ -Kernpaare reduziert sich dieser Beitrag auf weniger als 1% und ist damit zu vernachlässigen. Dagegen lassen sich 2D- $^6\text{Li},^6\text{Li}$ - und 2D- $^7\text{Li},^6\text{Li}$ -NMR-Austauschspektren für dynamische Systeme im Gebiet des langsamsten Austauschs mit der Pulssequenz (3)<sup>[67]</sup>

$$90^\circ_x - t_1 - 90^\circ_x - t_m - 90^\circ_x, \text{FID}(t_2) \quad (3)$$

ohne Schwierigkeiten messen, wie Abbildung 11a für 3 bzw. Abbildung 11b für einen inter-Aggregat-Austauschprozeß zeigen. Die Untersuchung dynamischer Prozesse bei gelösten Organolithium-Verbindungen durch NMR-Linienshapeanalyse<sup>[70]</sup> erhält durch die 2D-NMR-Experimente eine wertvolle Ergänzung, da nicht nur Austauschmuster erkannt werden können, sondern durch quantitative Auswertung der Kreuzsignalintensitäten auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zugänglich sind<sup>[71]</sup>.

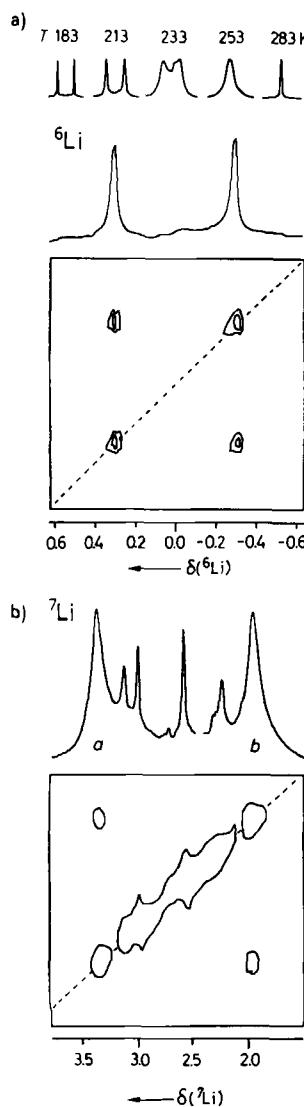


Abb. 11. a) 2D-<sup>13</sup>C-<sup>6</sup>Li-NMR-Austauschspektrum für den intra-Aggregat-<sup>6</sup>Li-Austausch in 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien 3 ([D<sub>8</sub>]THF, -83 °C, Meßfrequenz 58.86 MHz, ext. Standard 1 M LiBr/[D<sub>8</sub>]THF; Mischzeit 1 s, Meßzeit 1 h); zum Vergleich darüber die 1D-NMR-Spektren. b) Zweidimensionales <sup>7</sup>Li-<sup>7</sup>Li-NMR-Austauschspektrum für den inter-Aggregat-<sup>7</sup>Li-Austausch zwischen dem Diethylether-Komplex des dimeren 8-Dimethylaminonaphthyllithiums (Signal b) und dem etherfreien Aggregat (Signal a) ([D<sub>8</sub>]Toluol [69], -15 °C; Meßfrequenz 155.51 MHz; ext. Standard 1 M LiCl/D<sub>2</sub>O; Mischzeit 0.1 s; Meßzeit 45 min).

### 3.6. Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie

Diese aktuelle Technik<sup>[72]</sup> ist zweifellos auch für Organolithium-Verbindungen von Interesse, doch liegt hier bisher nur eine Untersuchung vor<sup>[73]</sup>. Dafür mag sowohl der relativ hohe Substanzbedarf (200–300 mg) als auch die für luft-

und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen schwierige Probenvorbereitung verantwortlich sein. <sup>13</sup>C- wie <sup>6</sup>Li-NMR-Messungen sollten wichtige Strukturinformationen liefern, die zwischen den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse einerseits und denen der NMR-Spektroskopie in Lösung andererseits eine Brücke schlagen könnten. Die erwähnte Studie an Methylolithium und Dilithiomethan<sup>[73]</sup> weist nach, daß <sup>6</sup>Li-Entkopplung auch in der Festkörper-NMR-Spektroskopie möglich ist und die Qualität der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dadurch beträchtlich steigt.

### 4. Ausblick

Die geschilderten Experimente demonstrieren, wie sich Strukturen von Organolithium-Verbindungen in Lösung in Zukunft sicherer und genauer bestimmen lassen werden. Dies vertieft und präzisiert unser Wissen über das Reaktionsverhalten dieser wichtigen Stoffklasse. Noch intensiver als bisher wird man versuchen müssen, die Mechanismen der in Lösung ablaufenden dynamischen Prozesse aufzuklären und quantitativ zu erfassen. 2D-NMR-Methoden können hier zu neuen Einsichten verhelfen. Aus bindungstheoretischer Sicht sind weitere Untersuchungen zum Mechanismus der <sup>13</sup>C, <sup>6</sup>(<sup>7</sup>)Li-Spin-Spin-Kopplung sowie zur Strukturabhängigkeit dieses Parameters wünschenswert. In verstärktem Maß gilt dies für Kopplungen zwischen Lithiumkernen, für die bisher nicht bekannt ist, ob sie über eine direkte Li,Li-Wechselwirkung oder geminal über den metallierten Kohlenstoff vermittelt werden. Interessante Ergebnisse kann man schließlich von der Festkörper-NMR-Spektroskopie lithiumorganischer Verbindungen erwarten, insbesondere da mit dieser Methode auch dynamische Phänomene im Kristall nachgewiesen werden können<sup>[74, 75]</sup>. Organolithium-Verbindungen werden daher auch in Zukunft reizvolle Studienobjekte für anspruchsvolle NMR-Untersuchungen bleiben.

*Herrn Prof. Dr. A. Maercker, Siegen, gilt unser Dank für zahlreiche wertvolle Hinweise. Ihm und Herrn Prof. Dr. H.-J. Gais, Freiburg, sowie ihren Mitarbeitern Dr. R. Dujardin und Dipl.-Chem. F. Brauers, Siegen, und Dipl.-Chem. J. Vollhardt, Freiburg, danken wir für die Überlassung wertvoller Substanzen und eine anregende Zusammenarbeit. Die großzügige Förderung unserer Untersuchungen durch den Fonds der Chemischen Industrie wird dankbar anerkannt.*

Eingegangen am 24. Juli 1987,  
veränderte Fassung am 21. August 1987 [A 644]

- [1] a) J. K. M. Sanders, B. K. Hunter: *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford 1987; b) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Woekaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford 1987; c) R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 351; d) G. A. Morris, *Magn. Reson. Chem.* 24 (1985) 371; e) Übersicht über Metallkern-NMR-Spektroskopie: R. Benn, A. Rufińska, *Angew. Chem.* 98 (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 861.
- [2] a) L. Brandsma, H. Verkrijssse: *Preparative Polar Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Springer, Berlin 1987; b) B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1974; c) M. Schlosser: *Polare Organometalle*, Springer, Heidelberg 1973.
- [3] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [4] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* 138 (1987) 1.

- [5] T. L. Brown, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 23.
- [6] a) B. Lindman, S. Forsén in R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978, S. 129–194; b) P. Laszlo in J. B. Lambert, F. G. Riddell (Hrsg.): *The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy*, Reidel, Dordrecht 1982, S. 261–308; c) F. W. Wehrli, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 9 (1979) 125.
- [7] F. W. Wehrli, *Org. Magn. Reson.* 11 (1978) 106.
- [8] G. E. Hartwell, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4415.
- [9] G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle, F. Schloss, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4745.
- [10] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308; b) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *ibid.* 63 (1980) 2046.
- [11] Martin Marietta Energy System Inc., Oak Ridge, TN (USA).
- [12] R. D. Thomas, D. H. Ellington, M. T. Clarke, unveröffentlicht, siehe [70a].
- [13] F. W. Wehrli, *J. Magn. Reson.* 23 (1976) 527.
- [14] J. R. Wesener, H. Günther, *J. Magn. Reson.* 62 (1985) 158.
- [15] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4627.
- [16] L. M. Jackman, J. C. Trewella, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5712; *ibid.* 101 (1979) 6428.
- [17] P. A. Scherr, R. J. Hogan, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6055.
- [18] J. A. Ladd, J. Parker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 930.
- [19] R. H. Cox, H. W. Terry, Jr., L. W. Harrison, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4815.
- [20] R. H. Cox, H. W. Terry, Jr., L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3297.
- [21] G. Fraenkel, D. G. Adams, R. R. Dean, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 944; G. Fraenkel, S. Dayagi, S. Kobayashi, *ibid.* 72 (1968) 953.
- [22] A. J. Jones, D. M. Grant, J. G. Russell, G. Fraenkel, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1624.
- [23] V. M. S. Gil, J. N. Murrell, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 248.
- [24] R. D. Thomas, M. T. Clarke, T. C. Young, *J. Organomet. Chem.* 328 (1987) 239; siehe auch J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. de Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 93 (1974) 29.
- [25] L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3244.
- [26] a) G. Fraenkel, H. Hsu, B. M. Su in R. O. Bach (Hrsg.): *Lithium: Current Applications in Science, Medicine, and Technology*, Wiley, New York 1985, S. 273; b) G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1527; c) R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2269; d) D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *ibid.* 67 (1984) 1083; e) R. D. Thomas, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* 6 (1987) 565; f) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *ibid.* 6 (1987), im Druck.
- [27] I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 220.
- [28] I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 61.
- [29] U. Edlund, T. Lejon, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6408.
- [30] T. M. Gilbert, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6391.
- [31] W. Bauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 970.
- [32] A. Rajca, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1782.
- [33] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2102; A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 212; Übersicht: J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 625.
- [34] Synthese: W. Neugebauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3283.
- [35] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 323; D. T. Pegg, D. M. Doddrell, M. R. Bendall, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2745.
- [36] G. Fraenkel, M. Henrichs, M. Hewitt, M. J. Geckle, B. M. Su, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3345.
- [37] S. L. Patt, J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 318.
- [38] J. Voilhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 696.
- [39] a) G. Bodenhausen, R. Freeman, D. L. Turner, *J. Chem. Phys.* 75 (1976) 839; b) R. Freeman, S. P. Kempsell, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 34 (1979) 663; c) siehe auch H. Günther, P. Schmitt, *Kontakte (Darmstadt)* 1985, Nr. 2, S. 3.
- [40] a) P. Schmitt, J. R. Wesener, H. Günther, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 511; b) J. R. Wesener, H. Günther, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 433; c) J. R. Wesener, P. Schmitt, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 10.
- [41] L. D. Hall, S. Sukumar, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3120; siehe auch [39c].
- [42] A. Streitwieser, Jr., J. E. Williams, Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4778.
- [43] J. Hilton, L. H. Sutcliffe, *Prog. NMR Spectrosc.* 10 (1975) 27.
- [44] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 1674.
- [45] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542; A. Bax: *Two-Dimensional NMR in Liquids*, Reidel, Dordrecht 1983; siehe auch H. Günther, D. Moskau, *Kontakte (Darmstadt)* 1986, Nr. 2, S. 41.
- [46] L. D. McKeever, R. Waak, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1057.
- [47] T. L. Brown, L. M. Seitz, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3245.
- [48] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 571.
- [49] H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maercker, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2251.
- [50] A. Maercker, R. Dujardin, B. Engelen, W. Buchmeier, M. Jung, unveröffentlicht.
- [51] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 29.
- [52] P. J. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7677.
- [53] D. Moskau, H. Günther, *Angew. Chem.* 99 (1987) 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 156.
- [54] D. Moskau, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen 1987.
- [55] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Prog. NMR Spectrosc.* 16 (1984) 163.
- [56] A. A. Maudsley, L. Müller, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 28 (1977) 463; G. Bodenhausen, R. Freeman, *ibid.* 28 (1977) 471.
- [57] L. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4481; A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 301.
- [58] H.-J. Gais, J. Voilhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, D. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [59] D. Moskau, F. Brauers, H. Günther, A. Maercker, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5532.
- [60] J. H. Noggle, R. E. Schirmer: *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York 1971.
- [61] J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, *Prog. NMR Spectrosc.* 15 (1983) 353.
- [62] P. L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5167.
- [63] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6995.
- [64] A. G. Avent, C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, M. E. Molla, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3854.
- [65] W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1103.
- [66] A. Kumar, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3654.
- [67] B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6441; J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546; Übersicht: R. Willem, *Prog. NMR Spectrosc.* 20 (1987) 1.
- [68] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Magn. Reson.* 12 (1973) 337.
- [69] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Goubitz, C. Arlen, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C75.
- [70] Jüngste Beispiele: a) R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* 5 (1986) 1851; b) J. Heinzer, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1848.
- [71] E. W. Abel, T. P. J. Coston, K. G. Orrell, V. Sik, D. Stephenson, *J. Magn. Reson.* 70 (1986) 34, zit. Lit.
- [72] C. A. Fyfe: *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C. Press, Guelph, Kanada 1983.
- [73] J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, H. Steinfink, C. S. Yannoni, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3717.
- [74] J. R. Leyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 208.
- [75] a) B. H. Meier, C. B. Storm, W. L. Earl, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6072; b) R. Benn, H. Grondorf, G. Erker, R. Nolte, *Organometallics*, im Druck.