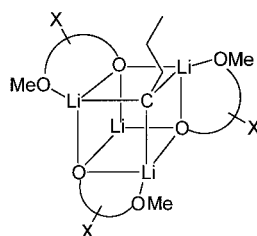
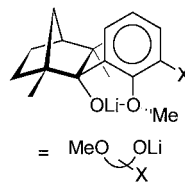


gemessene Reflexe, davon 7308 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.068$). Absorptionskorrektur: $\mu = 3.808 \text{ mm}^{-1}$, 0.20–0.35 Transmission. 340 verfeinerte Parameter, keine Restraints. $R1 = 0.0293$, $wR2 = 0.0721$ ($I > 2\sigma(I)$); $R1 = 0.0315$, $wR2 = 0.0729$ (alle Daten). $S = 1.215$. Min./max. Restelektronendichte $-1.74/1.53 \text{ e \AA}^{-3}$. **9**: $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{PW}$, $M_r = 772.41$, gelber Block, $0.45 \times 0.24 \times 0.24 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.2268(2)$, $b = 11.9268(2)$, $c = 12.8261(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.3309(7)$, $\beta = 74.1527(7)$, $\gamma = 82.6207(7)^\circ$, $V = 1554.48(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.650 \text{ g cm}^{-3}$, 28950 gemessene Reflexe, davon 7118 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.051$). Absorptionskorrektur: $\mu = 3.817 \text{ mm}^{-1}$, 0.26–0.41 Transmission. 520 verfeinerte Parameter, keine Restraints. $R1 = 0.0216$, $wR2 = 0.0522$ ($I > 2\sigma(I)$); $R1 = 0.0232$, $wR2 = 0.0529$ (alle Daten). $S = 1.071$. Min./max. Restelektronendichte $-0.97/1.50 \text{ e \AA}^{-3}$.

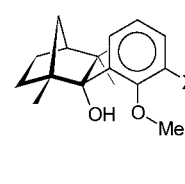
- [11] a) J.-T. Hung, S.-W. Yang, P. Chand, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10966–10971; b) J.-T. Hung, S.-W. Yang, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6786–6790.
- [12] a) M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, H. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706–7710; b) D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. G. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1281–1288.
- [13] a) G. Märkl, M. Horn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1477–1480; b) W. Ando, A. Sekiguchi, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6830–6831; c) N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, H.-W. Lerner, S. Dick, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 471–478, zit. Lit.; d) W. Ando, Y. Kabe in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 42, S. 2401–2461.
- [14] A. G. Brook, S. S. Hu, A. K. Saxena, A. J. Lough, *Organometallics* **1991**, *10*, 2758.
- [15] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- [16] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703–4709.
- [17] K. Lammertsma, B. Wang, J.-T. Hung, A. W. Ehlers, G. M. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11650–11655. (Für Phosphiran wurde auf dem G2(MP2)-Niveau eine Ringspannungsenergie von $20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet.)
- [18] Ältere Daten zur Ringspannung von Siliran: a) J. A. Boat, M. S. Gordon, R. L. Hilderbrandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 352–358; b) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3408–3414; c) A. Skancke, D. Van Vechten, J. F. Liebman, P. N. Skancke, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *376*, 461–468.
- [19] A. L. Spek, PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Niederlande, **2000**.
- [20] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, The DIRDIF97 Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Niederlande, **1997**.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.



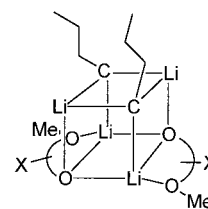
X = H **1**
X = SiMe₃ **1-Si**



2-Li
2-Si-Li



2
2-Si



3
3-Si

Chirale Modifizierung von *n*-Butyllithium: Steuerung von Stöchiometrie, Struktur und Enantioselektivität durch modulare Fencholat-Einheiten**

Bernd Goldfuss,* Melanie Steigelmann und Frank Rominger

Professor Dr. Günter Helmchen zum 60. Geburtstag gewidmet

Chiral modifizierte lithiumorganische Reagentien haben für enantioselektive Synthesen^[1] sowie als Initiatoren in asymmetrischen anionischen Polymerisationen^[2] eine herausragende Bedeutung. Die Kontrolle von Reaktivitäten und Selektivitäten durch geeignete chirale Moderatoren ist entscheidend für deren erfolgreichen Einsatz.^[3] Untersuchungen in Lösung^[4] und im Festkörper^[1a,g,h,5] geben wertvolle Hinweise auf die Natur der chiralen Organolithiumsysteme^[6] und eröffnen Möglichkeiten für ein rationales Design neuartiger Reagentien.^[7] Obwohl *n*-Butyllithium (*n*BuLi) zu den meistverwendeten Lithiumorganen zählt und einige Röntgenstrukturanalysen achiraler *n*BuLi-Komplexe bekannt sind,^[8] liegen bisher nur sehr wenige Strukturuntersuchungen von chiral modifizierten *n*BuLi-Systemen vor.^[5b,c,9]

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und die Struktur des enantiomerenreinen *n*BuLi-Lithiumfencholat-Komplexes **1**.^[9] Er entsteht nach Mischen von *o*-Anisylfenchol **2** und *n*BuLi in Hexan als farbloser Niederschlag und enthält ein Äquivalent *n*BuLi sowie drei Lithiumfencholat-Einheiten **2-Li** (Abbildung 1).^[9] Mit **2-Si**, das einen zur Methoxygruppe *ortho*-ständigen SiMe₃-Substituenten aufweist, als Präkatalysator werden höhere Reaktivitäten und Enantioselektivitäten

[*] Dr. B. Goldfuss, Dipl.-Chem. M. Steigelmann, Dr. F. Rominger^[+]
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
Internet: www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/OC/goldfuss
E-mail: Bernd.Goldfuss@urz.uni-heidelberg.de

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Sachbeihilfe sowie Liebig-Stipendium für B.G.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GO 930/1-1 und Habilitationsstipendium für B.G.), vom Forschungspool der Universität Heidelberg sowie von der Degussa-Hüls AG und der BASF AG gefördert. B.G. dankt Prof. P. Hofmann für großzügige Unterstützung in Heidelberg und insbesondere Prof. G. Boche (Marburg), Prof. D. Hoppe (Münster) und Prof. D. Seebach (Zürich) für wertvolle Hinweise. Teile dieser Arbeit wurden auf dem 37th IUPAC Congress (gleichzeitig 27. GDCh-Hauptversammlung) in Berlin (1999) und dem SFB-424-Symposium in Münster (2000) präsentiert.

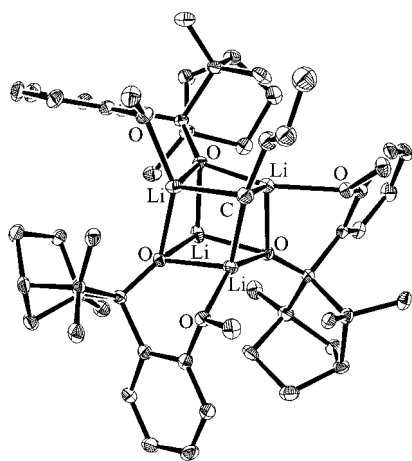


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

in Additionen von Diethylzink an Benzaldehyd erzielt als mit **2**.^[10] Im Folgenden zeigen wir, dass auch **2-Si** in der Lage ist, *n*BuLi zu binden (\rightarrow **3-Si**) und somit chiral zu modifizieren. Der SiMe₃-Substituent in **2-Si** beeinflusst die Stöchiometrie und die Struktur des enantiomerenreinen *n*BuLi-Komplexes und führt zu höheren Enantioselektivitäten in *n*BuLi-Additionen an Benzaldehyd.

Die Zugabe von *n*BuLi (in Hexan) zu **2-Si** führt zur Bildung eines farblosen Niederschlags, der nach Umkristallisation, Einkristallzüchtung und Röntgenstrukturanalyse als *n*BuLi-Lithiumfencholat-Komplex **3-Si** (Abbildung 2) identifiziert

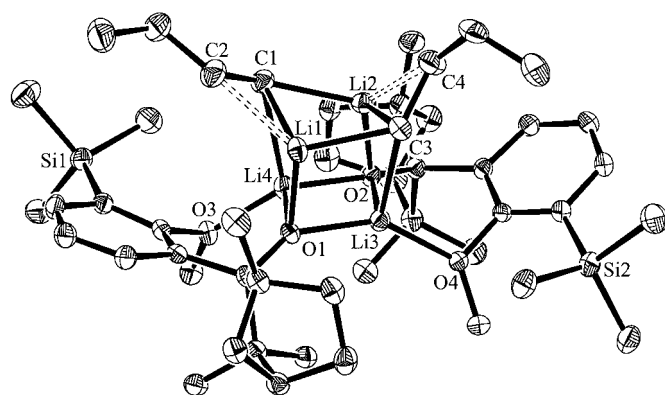
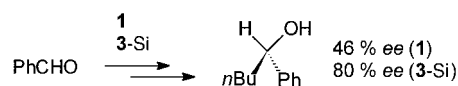


Abbildung 2. Struktur von **3-Si** im Kristall. Wasserstoffatome sowie ein *n*-Hexan-Molekül sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1-Li1 2.157(6), C1-Li2 2.172(6), C1-Li4 2.446(6), C3-Li1 2.192(6), C3-Li2 2.173(6), C3-Li3 2.450(6), O1-Li1 1.891(5), O1-Li3 1.926(5), O1-Li4 1.881(5), O2-Li2 1.919(5), O2-Li3 1.884(5), O2-Li4 1.896(5), C2-Li1 2.381(6), C4-Li2 2.359(6), O3-Li4 1.947(5), O4-Li3 1.974(5), Li1-H_{C2} 2.25, Li1-H_{C2} 2.32, Li2-H_{C4} 2.18, Li2-H_{C4} 2.31; Li1-C1-C2 78.5(2), Li2-C3-C4 77.0(2).

wurde.^[11] Zwei *n*BuLi-Moleküle und zwei Lithiumfencholat-Einheiten bilden in **3-Si** einen verzerrten Li₄C₂O₂-Kubus.^[12] Während in **1** die Lithiumionen in Nachbarschaft zu *n*-Butylid-Einheiten von Methoxygruppen koordiniert werden,^[9] weisen Li1 und Li2 in **3-Si** keine entsprechenden Bindungen auf. Stattdessen bilden diese Lithiumzentren kurze Kontakte zu den β-CH₂-Einheiten der Butylidgruppen

(Li1-C2 2.381(6), Li2-C4 2.359(6) Å). Sekundäre Li-CH₂-Wechselwirkungen innerhalb eines Aggregats werden auch in (cC₆H₁₁Li)₆,^[13] {(cCHCMe₂CMe₂)CH₂Li}₆,^[14] (*n*BuLi·LiOtBu)₆,^[8c] (*n*BuLi)₆,^[15] (*t*BuLi)₄,^[15] (*i*PrLi)₆,^[16] und (*t*BuCH₂CH₂Li·THF)₄,^[17] sowie zu den Kanten von Cyclopropanringen^[18] gefunden. Diese sekundären Li-C-Wechselwirkungen führen offensichtlich zu einer *trans*- (an C1) und einer *gauche*-Orientierung (an C3) der *n*-Butylid-Einheiten über den Li-C-Kanten des Li₄C₂O₂-Kubus in **3-Si** (Abbildung 2).

Wie **2** ist somit auch das Trimethylsilyl-Derivat **2-Si** in der Lage, *n*BuLi „abzufangen“, wobei jedoch ein Aggregat entsteht, das nicht wie mit **1** ein *n*BuLi:Lithiumfencholat-Verhältnis von 1:3, sondern von 2:2 aufweist. Sowohl **1** als auch **3-Si** butylieren Benzaldehyd, allerdings mit unterschiedlichen Enantioselektivitäten (Schema 1).^[19] Während **1** (*R*)-1-Phenyl-1-pentanol mit 46 % *ee* liefert, erhält man unter analogen Bedingungen mit **3-Si** den Alkohol mit 80 % *ee*.^[20]



Schema 1. Die Komplexe **1** und **3-Si** liefern bei enantioselektiven Additionen an Benzaldehyd bevorzugt (*R*)-1-Phenyl-1-pentanol.

Um die Ursprünge der Erhöhung des *n*BuLi-Anteils in **3-Si** gegenüber dem in **1** durch den SiMe₃-Substituenten aufzuklären, wurden die Bildungsenergien der röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Komplexe **1** und **3-Si** sowie der nicht beobachteten Spezies **1-Si** und **3** berechnet [ONIOM^[21](B3LYP^[22]/6-31 + G*:UFF^[23]), Tabelle 1, Gl. (1)–(4)].^[24] Für **2-Li** (X = H) wird die größte Bildungsenergie

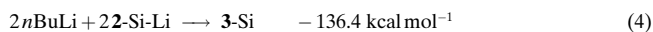
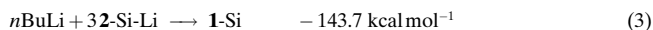
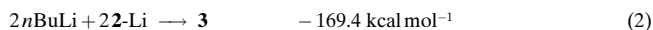
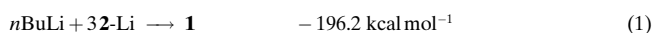
Tabelle 1. Gesamtenergien *E* (ONIOM(B3LYP/6-31 + G*:UFF)) zur Berechnung der relativen Bildungsenergien der *n*BuLi-Lithiumfencholate nach den Gleichungen (1)–(4).^[a]

Verb.	<i>E</i> [a.u.]	Verb.	<i>E</i> [a.u.]
<i>n</i> BuLi	–47.40173	1	–297.29345
2-Li	–83.19300	1-Si	–297.21014
2-Si-Li	–83.19314	3	–261.45943
		3-Si	–261.40716

[a] Die vollständig optimierten Strukturen (C₁-Symmetrie mit Ausnahme von *n*BuLi (C_s)) wurden durch Frequenzberechnung als Minima charakterisiert (NIMAG = 0). Nullpunktsenergien wurden bei den Komplexbildungsenergien nicht berücksichtigt.^[21]

für Komplex **1** mit einem *n*-Butylid:Fencholat-Verhältnis von 1:3 berechnet [Gl. (1), –196.2 kcal mol^{–1}]. Die Bildung von **3** aus *n*BuLi und **2-Li**, nun im Verhältnis 2:2, ist im Vergleich zu der von **1** um 27 kcal mol^{–1} weniger günstig [Gl. (2), –169.4 kcal mol^{–1}]. Dies erklärt die bevorzugte Bildung von **1**.^[9] Der SiMe₃-Substituent in **2-Si** begünstigt die 2:2-Stöchiometrie stärker: Die Bildung des 2:2-Aggregats **3-Si** [Gl. (4), –136.4 kcal mol^{–1}] ist um nur 7 kcal mol^{–1} ungünstiger als die Bildung des 1:3-Aggregats **1-Si** [Gl. (3), –143.7 kcal mol^{–1}] und **3-Si** wird experimentell gefunden.^[25] Ein Vergleich von Gleichung (1) und (3) ergibt eine signifikante Destabilisierung (53 kcal mol^{–1}) von **1-Si** gegenüber **1**, während der

Vergleich von Gleichung (2) und (4) zeigt, dass der SiMe₃-Substituent den Unterschied zwischen **3** und **3-Si** weniger (33 kcal mol⁻¹) beeinflusst.



Die berechnete Struktur von **1-Si** (Abbildung 3) macht den Ursprung der Destabilisierung gegenüber **1**^[9] deutlich. Aus der Anordnung der drei Trimethylsilylaryl-Einheiten resultieren abstoßende Wechselwirkungen zwischen den SiMe₃-Einheiten und den *endo*-ständigen Methylgruppen der Bicyclo[2.2.1]heptangerüste. Ähnliche Wechselwirkungen zwischen *endo*-Methylgruppen wurden als Ursprung für die bevorzugte (*R*)-Biaryl-Konformation in 2,2'-Bis(2-hydroxy-1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-1,1'-biphenyl identifiziert.^[26]

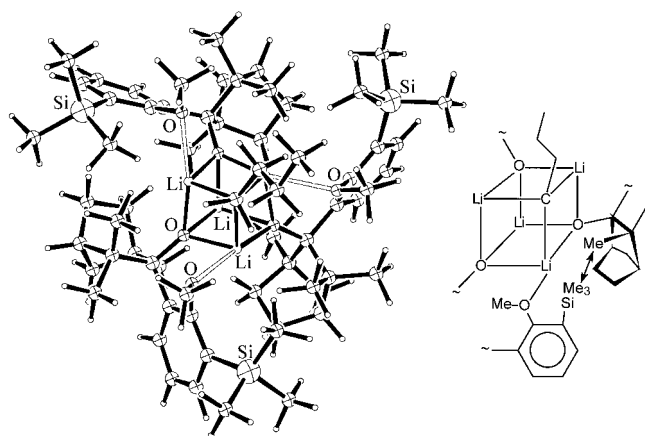


Abbildung 3. ONIOM(B3LYP/6-31 + G*:UFF)-optimierte Struktur von **1-Si**. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den SiMe₃-Gruppen und den *endo*-Methylgruppen der Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüste sind rechts schematisch dargestellt.

Der stereochemische Einfluss der SiMe₃-Gruppen führt somit zu einer Erhöhung des *n*BuLi:Lithiumfencholat-Verhältnisses von 1:3 in **1** auf 2:2 in **3-Si**. Zusätzlich bestehen agostische Wechselwirkungen zwischen den Lithiumionen und den β-CH₂-Einheiten in **3-Si**, diese Wechselwirkungen eröffnen die Möglichkeit modifizierter Reaktivitäten (z. B. erhöhte Neigung zur β-Hydrideliminierung)^[27] und Selektivitäten des gemischt-anionischen Aggregats **3-Si** im Vergleich zu denen von **1**. In der Tat werden für **3-Si** höhere Enantioselektivitäten bei Reaktionen mit Benzaldehyd gefunden als für **1**. Durch gezielte Variation des *ortho*-Substituenten X in der Anisylfencholat-Einheit bieten sich somit vielfältige Möglichkeiten zur Steuerung von Stöchiometrien, Strukturen und Selektivitäten in chiral modifizierten *n*-Butyllithium-Reagentien.

Experimentelles

Zur Synthese von **1** und **2-Si** siehe Lit. [9] und Lit. [10a].

Synthese und Kristallisation von **3-Si**: 1.0 mmol *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan, 0.63 mL) wurden bei 0 °C zu 0.5 mmol **2-Si** (166 mg) gegeben und bei 25 °C 30 min gerührt. Mehrmaliges Abkühlen auf –78 °C ergab einen farblosen, kristallinen Niederschlag aus dem durch Umkristallisation Einkristalle von **3-Si** gewonnen werden konnten.^[11]

Enantioselektive Butylierungen mit **1** und **3-Si**: Aus **2** (3 mmol, 781 mg) oder **2-Si** (2 mmol, 665 mg) wurden mit *n*BuLi (1.6 M Lösung, 4 mmol, 2.50 mL) die Komplexe **1** bzw. **3-Si** in Hexan hergestellt. Die Reaktionsmischungen wurden auf –78 °C gekühlt und nach 20 min mit Benzaldehyd (für **1**: 1 mmol, 106 mg; für **3-Si**: 2 mmol, 212 mg) versetzt. Nach 2 h bei –78 °C wurden die Mischungen auf 25 °C gebracht, 2 h gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Das Produkt (*R*)-1-Phenyl-1-pentanol wurde nach chromatographischer Reinigung (für **1**: Kieselgel, Toluol/Aceton 29/1; für **3-Si**: Petrolether/Essigsäureethylester 9/1) in 34 bzw. 38 % Ausbeute und mit 46 bzw. 80 % *ee* (GC, HPLC: DAICEL OB-H, Isopropanol/Hexan 0.8/99.2) erhalten.

Eingegangen am 6. Juni 2000 [Z15228]

- [1] Übersichten: a) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282–2316; b) P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552–560; c) D. Enders, U. Reinhold, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1895–1946; d) S. E. Denmark, O. J.-C. Nicaise, *Chem. Commun.* **1996**, 999–1004; e) C. Fehr, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2726–2748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2566–2587; f) E. Juaristi, A. K. Beck, J. Hansen, T. Matt, T. Mukhopadhyay, M. Simson, D. Seebach, *Synthesis* **1993**, 1271–1290; g) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; h) „Stereospecificity in Chemistry and Biochemistry“: D. Seebach, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1984**, *27*, 93–145. Anti-AIDS-Pharmazeutika: i) L. Tan, C. Chen, R. D. Tilley, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 724–727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 711–713; j) B. Weber, S. Kolczewski, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Synthesis* **1999**, 1593–1606.
- [2] a) T. Oishi, K. Onimura, Y. Isobe, H. Yanagihara, H. Tsutsumi, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 310–320; b) K. Onimura, H. Tsutsumi, T. Oishi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5971–5976; c) T. Uno, S. Habaue, Y. Okamoto, *Chirality* **1998**, *10*, 711–716.
- [3] a) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49–69; b) D. J. Berrisford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 178–180.
- [4] a) P. I. Arvidsson, P. Ahlberg, G. Hilmersson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1348–1354; b) A. Thompson, E. G. Corley, M. F. Huntington, E. J. J. Grabowski, J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2028–2038; c) D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5810.
- [5] a) I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328–2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2158–2160; *n*-, *i*- und *t*BuLi · Li-Valinol-Derivate: b) P. G. Williard, C. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11693–11694; *rac*-Lithium-1,3-bis(dimethylaminomethyl)benzol · (*n*BuLi)₂: c) J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 463–467; d) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600–2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522–2524.
- [6] Übersichten zu Organolithiumsystemen: a) A.-M. Sapsee, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry*, Wiley, New York, **1995**; b) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187–1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129–1140; c) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, 4th ed., 1952–, Vol. E19d, **1993**, S. 1; d) W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, Greenwich, **1992**.
- [7] P. I. Arvidsson, G. Hilmersson, Ö. Davidsson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2348–2355.

- [8] Lithiiertes Aluminium-*tert*-butylamid ($n\text{BuLi}$)₂: a) J. K. Brask, T. Chivers, G. P. A. Yap, *Chem. Commun.* **1998**, 2543–2544; lithiiertes Diphenylamin ($n\text{BuLi}$)₂: b) R. D. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1261–1263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1215–1217; $n\text{BuLi} \cdot \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: c) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1568–1572; d) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1573–1574; $[n\text{BuLi} \cdot \text{LiO}t\text{Bu}]_4$: e) M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 334–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 308–310.
- [9] B. Goldfuss, S. I. Khan, K. N. Houk, *Organometallics* **1999**, 16, 2927–2929.
- [10] a) B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1785–1792; b) B. Goldfuss, M. Steigelmann, S. I. Khan, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 77–82; c) B. Goldfuss, M. Steigelmann, *J. Mol. Model.* **2000**, 6, 166–170.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von **3-Si**: SHELXTL V5.10, $\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Li}_4\text{O}_4\text{Si}_2$, $M_r = 891.23$, $T = 200(2)$ K, $\lambda = 0.71073$ Å, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $a = 10.3514(1)$, $b = 21.8005(3)$, $c = 12.3909(1)$ Å, $\beta = 98.703(1)^\circ$, $V = 2764.01(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.071$ g cm⁻³, 20901 gemessene Reflexe, davon 9020 unabhängig ($R(\text{int}) = 0.0343$) und 7114 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), Absorptionskoeffizient $\mu = 0.104$ mm⁻¹, Absorptionskorrektur: semiempirisch aus Äquivalenten, max./min. Transmission 0.96/0.71, Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 , 9020 Daten, 26 Restraints, 609 Parameter, Flack-Parameter 0.10(11), R -Werte ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.048$, $wR_2 = 0.102$, max./min. Restelektronendichte 0.21/–0.21 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-145225“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Das $\text{Li}_4\text{C}_2\text{O}_2$ -kubische Aggregat ist einer Recherche in der Cambridge Structural Database (**1999**) zufolge bisher beispieles.
- [13] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6048–6055.
- [14] A. Maercker, M. Bsata, W. Buchmeier, B. Engelen, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2547–2554.
- [15] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580–582.
- [16] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5507–5508.
- [17] T. Kottke, R. J. Lagow, D. Hoffmann, R. D. Thomas, *Organometallics* **1997**, 16, 789–792.
- [18] B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12183–12189.
- [19] Über die reagierenden Spezies in Lösung kann bisher noch wenig ausgesagt werden.
- [20] (+)-(R)-1-Phenyl-1-pentanol: D. Seebach, W. Langer, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1701–1709.
- [21] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *THEOCHEM* **1999**, 461–462, 1–21. Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau wurden die LiCH_2 -Gruppen der $n\text{BuLi}$ -Moleküle und die LiO-Fragmente der Lithiumfencholat-Einheiten berechnet. H-Atome wurden als Linker zwischen den quantenmechanischen und den Kraftfeld-Bereichen verwendet.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [23] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024–10035.
- [24] Gaussian 98, Revision A.5, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W.

Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

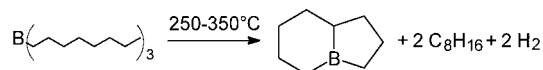
- [25] Ein bevorzugtes Auskristallisieren einer energetisch ungünstigeren Spezies wäre möglich.
- [26] a) B. Goldfuss, F. Rominger, *Tetrahedron* **2000**, 56, 881–884. Zum Ursprung pyramidal-trikordinierter Lithiumionen, induziert durch Bicyclo[2.2.1]heptan-Fragmente, siehe: b) B. Goldfuss, F. Eisenberger, *Aust. J. Chem.* **2000**, 53, 209–212.
- [27] K. N. Houk, N. G. Roudan, P. von R. Schleyer, E. Kaufman, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2821–2823.

C-H-Aktivierung durch direkte Boran-Kohlenwasserstoff-Dehydrierung: kinetische und thermodynamische Aspekte**

Bernd Goldfuss,* Paul Knochel,* Lars O. Bromm und Kolja Knapp

Professor Manfred Regitz zum 65. Geburtstag gewidmet

Selektive C-H-Aktivierungen und Funktionalisierungen von Kohlenwasserstoffen sind herausfordernde chemische Prozesse mit großem Synthesepotential.^[1] Übergangsmetall-katalysierte^[2, 3] und metallfreie C-H-Aktivierungen^[4] werden intensiv untersucht.^[5] Die allylische C-H-Aktivierung mit Organoboranreagentien hat sich als wertvolle Methode in der organischen Synthese etabliert.^[6] Köster und Rotermund entdeckten 1960, dass bei Pyrolysen von Triorganoboranen (z. B. Tri-*n*-octylboran) Bicycloorganoborane, Alkene und molekularer Wasserstoff gebildet werden (Schema 1).^[7] Nach weiteren Untersuchungen schlugen Köster et al. einen Vier-Zentren-Mechanismus für die beobachtete Spaltung der C-H- und die Knüpfung der C-B-Bindung vor (Schema 2).^[8]



Schema 1. Pyrolyse von Tri-*n*-octylboran.

[*] Dr. B. Goldfuss

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
Internet: www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/OC/goldfuss
E-mail: Bernd.Goldfuss@urz.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. L. O. Bromm,
Dipl.-Chem. K. Knapp
Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7680
E-mail: knoch@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Sachbeihilfe sowie Liebig-Stipendium für B.G.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GO 930/1-1 und Habilitationsstipendium für B.G.), vom Forschungspool der Universität Heidelberg sowie von der Degussa-Hüls AG und der BASF AG gefördert. B.G. dankt Prof. P. Hofmann für großzügige Unterstützung in Heidelberg und insbesondere Prof. A. Berndt (Marburg), Prof. G. Frenking (Marburg) und Prof. H. Mayr (München) für wertvolle Hinweise.