

## Verzweigte, sternförmige Polysilyllithiumverbindungen: der Einfluss von $\beta$ -Silylsubstitution und Komplexierung auf die Molekülstruktur\*\*

Yitzhak Apeloig,\* Michael Yuzefovich,  
Michael Bendikov, Dmitry Bravo-Zhivotovskii,\*  
Dieter Bläser und Roland Boese

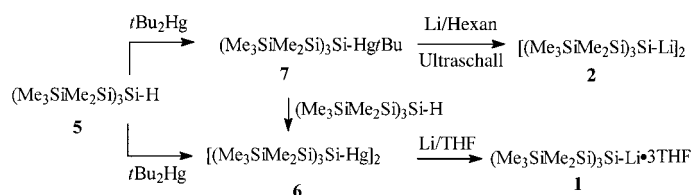
Professor Hideki Sakurai zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Unterschied zur Fülle an Informationen über Organolithiumreagentien<sup>[1]</sup> ist über die analogen Silyllithiumverbindungen trotz ihrer enormen Bedeutung in der Siliciumchemie<sup>[2]</sup> relativ wenig bekannt, und nur wenige Silylmetallreagentien wurden kristallstrukturanalytisch charakterisiert.<sup>[2, 3]</sup> Von besonderem Interesse sind verzweigte „Hypersilyl“-Anionen wie  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]^-$ , welche häufig zur Synthese neuartiger Verbindungen genutzt werden,<sup>[2]</sup> wie von uns z. B. für die Herstellung stabiler Silene.<sup>[4]</sup> Das  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]^-$ -Ion wurde in situ erstmals von Gilman und Smith<sup>[5]</sup> hergestellt. Später wurde das entsprechende Lithiumsalz in Form stabiler Komplexe mit den Liganden Tetrahydrofuran (THF),<sup>[6]</sup> 1,2-Dimethoxyethan (DME)<sup>[7a]</sup> und  $\eta^5$ -2,4,5-Tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -diphospholid- $\eta^6$ -toluollithium<sup>[7b]</sup> sowie als nichtkomplexiertes Dimer<sup>[8]</sup> isoliert und charakterisiert. Abgesehen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Li}$  wurden bisher nur die Strukturen von zwei weiteren verzweigten Silyllithiumverbindungen bestimmt.<sup>[3, 9]</sup>

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Kristallstrukturbestimmung der ersten verzweigten sternartigen Polysilyllithiumverbindung,  $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-Li}$ , mit drei Siliciumatomen in jeder Kette. Diese Verbindung wurde darüber hinaus in Form des THF-komplexierten Monomers  $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3 \text{ THF}$  **1** sowie des freien, nichtkomplexierten Dimers  $[(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-Li}]_2$  **2** isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Dass damit sowohl über die Molekülstruktur der komplexierten als auch über die der freien Form der gleichen Lithiumverbindung Informationen vorliegen, ist ein einzigartiger Fall. Abgesehen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3 \text{ THF}$  **3**<sup>[6b,c]</sup> und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Li}]_2$  **4**<sup>[8]</sup> konnten keine weiteren Beispiele gefunden werden, weder Silyl- noch Alkylolithiumverbindungen, deren nichtkomplexierte und komplexierte Form strukturell bekannt sind. Der Ver-

gleich der Strukturen der Silanide **1–4** bietet eine einzigartige Möglichkeit, den Einfluss der  $\beta$ - $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substitution und der Komplexierung durch THF auf die Molekülstruktur sowie die elektronischen Eigenschaften von Silyllithiumverbindungen zu untersuchen.

Die neuartigen Verbindungen **1** und **2** wurden durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-H}$  **5** mit *t*Bu<sub>2</sub>Hg hergestellt, wobei in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Reaktanten entweder  $[(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-Hg}]_2$  **6** oder  $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-Hg-tBu}$  **7** erhalten wird (Schema 1).<sup>[10]</sup> **6** reagiert mit Li in THF zu **1**, während aus **7** und Li in Hexan **2** entsteht (Schema 1).<sup>[11]</sup> Die Molekülstrukturen von **1** und **2** wurden durch Kristallstrukturanalyse<sup>[12]</sup> bestimmt (Abbildung 1 und 2).



Schema 1. Synthese der Silyllithiumverbindungen **1** und **2**.

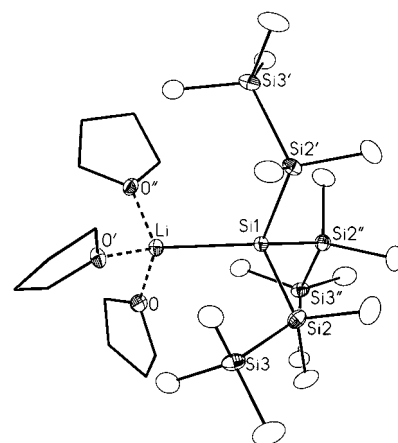


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (thermische Ellipsoide für Kohlenstoff (25 %), die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht berücksichtigt, die THF-Kohlenstoffatome sind als Endpunkte der Verbindungslinien dargestellt). Die mit ' und '' gekennzeichneten Atome sind symmetrieäquivalent (Symmetrieoperation  $z, x, y$  bzw.  $y, z, x$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Li 2.760(11), Si1-Si2 2.363(2), Si2-Si3 2.352(2), Li-O 1.972(6); Li-Si1-Si2 117.74(5), Si2-Si1-Si2' 100.08(6), Si1-Si2-Si3 115.88(7), Si1-Li-O 116.7(3), O-Li-O' 101.3(4).

Die Verbindungen **1** und **2** nehmen eine ungewöhnliche „gefaltete“ Konformation an, in welcher die  $\beta$ -Si-Si-Bindungen „nach innen“ weisen, d. h. in Richtung der Si-Li-Bindung (Abbildungen 1 und 2). Der Diederwinkel  $\theta$  ( $\theta = \angle(\text{X-Si1-Si2-Si3})$ ; Abbildung 3) beträgt 46.0° in **1** und 36.0° in **2**. Unserer Kenntnis nach ist dies das erste Beispiel für ein Polysilan mit einer „gefalteten“ Konformation, die typisch für Dendrimere ist.<sup>[13]</sup> Quantenmechanische Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G\*-Niveau<sup>[14]</sup> für  $(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  als Modell für **1**, in dem alle Methylgruppen von **1** durch Wasserstoffatome und die THF-Moleküle durch Wasser ersetzt wurden, ergeben ebenfalls eine

[\*] Prof. Y. Apeloig, Dr. D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov  
Department of Chemistry and the Lise Meitner – Minerva Center for Computational Quantum Chemistry  
Technion – Israel Institute of Technology  
32000 Haifa (Israel)  
Fax: (+972) 48233735  
E-mail: chapel@tx.technion.ac.il, chrbrzh@tx.technion.ac.il  
Dipl.-Ing. D. Bläser, Prof. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen  
Universitätsstraße 3–5, 45117 Essen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation, von der Minerva-Stiftung, München, und vom Fund for the Promotion of Research am Technion – Israel Institute of Technology gefördert. D.B.-Z. dankt dem israelischen Einwanderungsministerium für ein Kamea-Stipendium. Wir danken Dr. I. Kalikhman für ihre Unterstützung bei den NMR-Messungen sowie den Gutachtern für hilfreiche Kommentare.

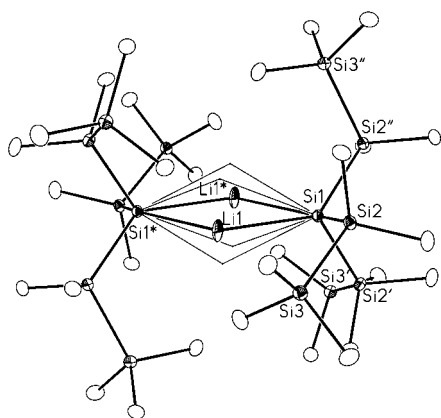


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide für Kohlenstoff (25 %), die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht berücksichtigt, die THF-Kohlenstoffatome sind als Endpunkte der Verbindungslinien dargestellt). Die mit ' und '' gekennzeichneten Atome sind symmetrieäquivalent (Symmetrieoperation  $-x, x-y, z$  bzw.  $y-x, x, -z$ ), ebenso  $\text{Si}^*$  und  $\text{Li}^*$  (Inversionszentrum bei  $-x, -y, 1-z$ ). Nur zwei Positionen der sechs fehlgeordneten äquivalenten Lithiumatome (in den Positionen  $-x, -y, 1-z$ ;  $-y, x-y, z$ ;  $y, y-x, -z$ ;  $y-x, -x, z$ ;  $x-y, x, -z$ ) sind als schattierte Ellipsoide dargestellt, die anderen als Schnittpunkte der entsprechenden Si-Li-Verbindungslinien. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1-Si1 2.711(8), Li1-Si\* 2.737(7), Li1...Li1\* 2.641(16), Si1-Si2 2.3659(6), Si2-Si3 2.3608(6); Si1-Li1-Si\* 122.0(3), Li1-Si1-Li1\* 58.0(3), Li1-Si1-Si2 87.4(2), Li1-Si1-Si2' 133.6(2), Li1-Si1-Si2'' 119.4(2), Li1\*-Si1-Si2 143.1(3), Li1\*-Si1-Si2' 94.1(2), Si2-Si1-Si2' 102.62(2), Si1-Si2-Si3 112.06(2).

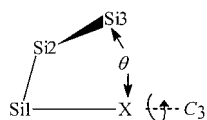
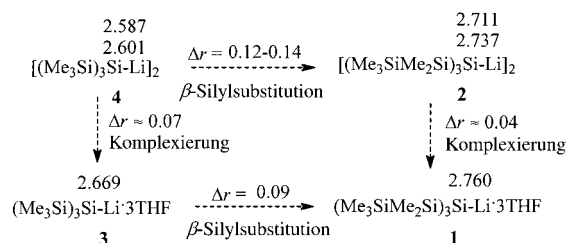


Abbildung 3. Definition des Diederwinkels  $\theta$  in den Lithiumsilaniden **1** und **2**:  $\theta = \angle(\text{X-Si1-Si2-Si3})$ , wobei der Punkt X auf der  $C_3$ -Symmetrieachse der  $\text{Si}_3\text{Si}$ -Einheit liegt.

„gefaltete“ Konformation mit  $\theta = 43.1^\circ$ .<sup>[15]</sup> Ähnliche „gefaltete“ Konformationen nehmen auch das Silan  $(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{Si-H}$  und weitere Modellsysteme an. Diesen Rechnungen zufolge ist also die „gefaltete“ Konformation eine inhärente Eigenschaft von **1** und **2** und nicht auf andere Faktoren wie z. B. Kristallpackungseffekte zurückzuführen.

Der Vergleich der Strukturen von **1** und **2** mit denen der analogen Silanide **3**<sup>[6b,c]</sup> und **4**,<sup>[8]</sup> welche in jedem Zweig

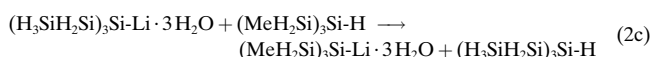
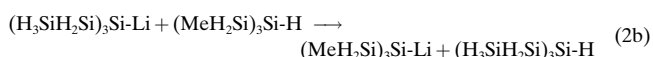
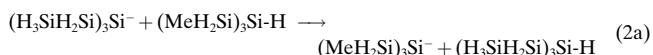
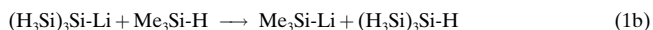
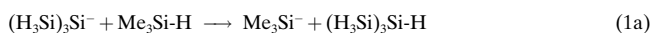
jeweils eine  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe weniger aufweisen, ergibt folgende interessante Befunde (Schema 2): 1) Die Si-Li-Bindungen in **1** (2.760 Å) und **2** sind deutlich länger (um 0.09–0.14 Å) als die in **3** (2.669 Å<sup>[6c, 16]</sup>) bzw. **4**. Diese Bindungsaufweitung kann auf den Einfluss der  $\beta\text{-Me}_2\text{Si}$ -Gruppe zurückgeführt werden.<sup>[17]</sup> 2) Der Vergleich der Dimerstrukturen **2** und **4** mit denen der entsprechenden THF-komplexierten Verbindungen **1** bzw. **3** zeigt, dass die Komplexierung durch THF die Si-



Schema 2. Änderung der Si-Li-Bindungslängen [Å] in den Verbindungen **1–4**.

Li-Bindung um 0.02–0.08 Å weitet. Diese Bindungsaufweitung ist deutlich kleiner als die infolge der  $\beta\text{-Me}_2\text{Si}$ -Substitution.<sup>[18]</sup>

Rechnungen für das Modellanion  $[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}]^-$  auf dem B3LYP/6-31+G\*+ZPE-Niveau ergaben, dass die  $\alpha\text{-H}_3\text{Si}$ -Substituenten das Silylanion stark stabilisieren, und zwar um 43.1 kcal mol<sup>-1</sup> für drei  $\alpha\text{-H}_3\text{Si}$ -Gruppen relativ zur Situation mit drei Methylsubstituenten [Gl. (1a)]. In  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si-Li}$  ist der  $\alpha$ -Silyleffekt kleiner: 19.7 kcal mol<sup>-1</sup> [Gl. (1b)].  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substituenten stabilisieren ebenfalls das Silylanion und die Silyllithiumverbindung, der Effekt ist jedoch drei- bis fünfmal kleiner als bei den  $\alpha\text{-H}_3\text{Si}$ -Substituenten: Drei  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Gruppen stabilisieren das Anion um 12.1 kcal mol<sup>-1</sup> [Gl. (2a)] und die Silyllithiumverbindung um nur 3.9 kcal mol<sup>-1</sup> [Gl. (2b)]. Die Stabilisierung durch die  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substituenten ist damit beim Silylanion etwa dreimal größer als bei der entsprechenden Silyllithiumverbindung.<sup>[19]</sup>  $(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch die drei  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substituenten um 9.0 kcal mol<sup>-1</sup> stabilisiert [Gl. (2c)], dieser Wert liegt zwischen dem für das entsprechende Silylanion und dem für die nichtkomplexierte Silyllithiumverbindung. Der Beitrag der Hyperkonjugation zwischen dem anionischen Siliciumzentrum und den benachbarten  $\beta\text{-Si-Si}$ -Bindungen zur  $\beta$ -Silylstabilisierung ist klein. Daher ist die Si2-Si3-Bindung in  $[(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{Si}]^-$  mit 2.364 Å nur geringfügig länger als die in  $(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{SiH}$  (2.356 Å). Die Si2-Si3-Bindung in **1** ist mit 2.352 Å sogar kürzer als die Si1-Si2-Bindung (2.363 Å). Die Stabilisierung von Silylanionen durch  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Gruppen ist demzufolge im Wesentlichen auf eine Ladungspolarisation und nicht auf hyperkonjugative Wechselwirkungen zurückzuführen.



Es liegt nahe, die deutliche Verlängerung der Si-Li-Bindung in **1** gegenüber der in **3** sowie der in **2** gegenüber der in **4** auf elektronische Wechselwirkungen zwischen der Si-Li-Bindung und den  $\beta\text{-Si-Si}$ -Bindungen zurückzuführen. Dichtefunktionalrechnungen auf dem B3LYP/6-31+G\*-Niveau ergaben allerdings, dass das nicht der Fall ist. Die berechneten Si-Li-Bindungslängen in den verschiedenen relevanten Modellverbindungen hängen nur geringfügig von der  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substitution ab, und zwar sowohl in den nicht-komplexierten als auch in den komplexierten Systemen:  $r(\text{Si-Li}) = 2.460$  ( $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si-Li}$  **8a**), 2.459 ( $(\text{MeH}_2\text{Si})_3\text{Si-Li}$ ), 2.468 ( $(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{Si-Li}$  **9a**), 2.458 ( $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Li}$ ), 2.677 ( $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **8b**), 2.676 ( $(\text{MeH}_2\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 2.655 Å ( $(\text{H}_3\text{SiH}_2\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **9b**).<sup>[20]</sup> Diese Rechnungen belegen, dass die  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Gruppen eine nur untergeordnete Rolle bei der Beeinflussung der Si-Li-Bindungslängen spielen

(vgl. z.B. **9a** mit **8a** oder **9b** mit **8b**). Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Li} \cdot 3\text{THF}$  **10** mit nur einem  $\beta\text{-Me}_3\text{Si}$ -Substituenten nahezu den gleichen Wert für  $r(\text{Si-Li})$  ( $2.657\text{ \AA}$ )<sup>[3]</sup> aufweist wie **3**. Wir nehmen daher an, dass *sterische Faktoren*, welche in **1** und **2**, jedoch nicht in den berechneten Modellsystemen (die statt Methylgruppen Wasserstoffatome aufweisen) vorhanden sind, für die deutliche Aufweitung der Si-Li-Bindung durch die  $\beta\text{-Me}_3\text{Si}$ -Substitution verantwortlich sind (Schema 2). Des Weiteren ergaben die Rechnungen für **9b**, dass die Aufweitung der Si-Li-Bindung von  $2.655$  auf  $2.760\text{ \AA}$  nur einen geringen Energiebetrag ( $0.2\text{ kcal mol}^{-1}$ ) erfordert, was darauf hinweist, dass sogar geringe sterische Effekte (oder Kristallpackungskräfte) zu einer Bindungsdehnung führen können.<sup>[21a]</sup> Die Kristallstrukturanalyse zeigt eine deutliche sterische Abstoßung sowohl in **1** als auch in **2**, z.B. in **2** zwischen den  $\beta\text{-Me}_3\text{Si}$ -Gruppen (die Methyl-Methyl-Abstände ( $\text{C}\cdots\text{C}$   $3.861\text{ \AA}$ ) sind etwas kürzer<sup>[22]</sup> als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien ( $4.00\text{ \AA}$ )<sup>[23]</sup> und in **1** zwischen den  $\text{OCH}_2$ -Gruppen der THF-Moleküle und den  $\beta\text{-Me}_3\text{Si}$ -Gruppen ( $\text{C}\cdots\text{C}$   $3.962\text{ \AA}$ ).

Anders als die  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substitution, die keinen Einfluss auf die Si-Li-Bindungslänge ausübt, führt die Komplexierung der Modellverbindungen **8a** und **9a** durch drei Wassermoleküle (wodurch sich **8b** bzw. **9b** ergeben) Rechnungen zufolge zu deutlich längeren Si-Li-Bindungen (um ca.  $0.2\text{ \AA}$ ).<sup>[20]</sup>

Worin besteht nun der Einfluss der  $\beta$ -Silylsubstitution und der Komplexierung durch THF auf den ionischen/kovalenten Charakter von Lithiumsilaniden? Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal des formal anionischen Si-Atoms Si1 in **1** (gelöst in Toluol) tritt bei  $\delta = -177$  auf und ist damit um  $12\text{ ppm}$  gegenüber dem von **3** ( $\delta = -189$ ) tieffeldverschoben. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung infolge einer  $\beta\text{-Me}_3\text{Si}$ -Substitution liegt bei  $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Si-Li}$  ( $\delta = -62.7$ ) im Vergleich mit  $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si-Li}$  ( $\delta = -74.9$ )<sup>[11a]</sup> und bei **10** ( $\delta = -182$ )<sup>[3]</sup> im Vergleich mit **1** vor. Eine Tieffeldverschiebung wird für gewöhnlich als Folge einer verringerten negativen Ladung am Si-Atom interpretiert. Da die Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale aber nur recht gering ausfallen, ist eine Interpretation auf der Grundlage der Ionizität der Bindung fragwürdig. Daher wandten wir uns der theoretischen Analyse zu. In Übereinstimmung mit Klinkhammer<sup>[8]</sup> fanden wir für alle Lithiumsilanide (d.h. **8** und **9**) stark ionische Si-Li-Bindungen. Entsprechend der berechneten Natural-Bond-Orbitals(NBO)-Ladungen<sup>[24a,b]</sup> (MP2/6-31+G\*/B3LYP/6-31+G\*) führt die  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substitution nur zu einer geringen Änderung der Ladung am Lithiumatom ( $0.80$ – $0.83$  Elektronen in **8a** und in **9a**) oder am  $\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Fragment ( $0.89$ – $0.90$  Elektronen in **8b** und in **9b**). Die  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Substitution beeinflusst jedoch die Ladungsverteilung im Silanid-Ion: Die Ladung am zentralen Siliciumatom in **9a** und **9b** ist aufgrund der Ladungspolatrision in den  $\beta\text{-H}_3\text{Si}$ -Gruppen gegenüber der in **8a** bzw. **8b** um ca.  $0.1$  Elektronen verringert. Die Komplexierung erhöht die Ladung am  $\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Fragment im Vergleich mit der Ladung am Lithiumatom im nichtkomplexierten Monomer ( $0.90$  bzw.  $0.80$ – $0.83$  Elektronen). Eine Natural-Resonance-Theory-(NRT)-Analyse<sup>[24a,c]</sup> ergab, dass die Ionizität der Si-Li-Bindung in **8a** ( $76$ – $81\%$  ionischer Charakter) bei Dehnung von  $2.5$  auf  $2.8\text{ \AA}$  weitgehend unverändert bleibt. Dies lässt

vermuten, dass die beobachteten Verlängerungen der Si-Li-Abstände in **1** und **2** gegenüber denen in **3** bzw. **4** (Schema 2) nicht mit einer Erhöhung des ionischen Charakters der Si-Li-Bindungen einhergehen. Wir schließen daraus, dass die Ionizität der Si-Li-Bindung sich infolge einer  $\beta$ -Silylsubstitution nicht verändert, durch die Komplexierung mit THF aber geringfügig erhöht wird.

Ersten Versuchen zufolge unterscheiden sich die Dimere **2** und **4** in ihrer Reaktivität von den durch THF komplexierten Lithiumsilaniden **1** und **3**. Weitere Studien zur den Unterschieden in der Chemie der eng verwandten Silanide **1**–**4** sowie zur Synthese komplexerer Silanide werden zurzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Vakuum mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt.

$(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si-Li} \cdot 3\text{THF}$  **1**:  $7.1\text{ g}$  ( $5.7\text{ mmol}$ ) **6**,<sup>[10]</sup> das durch Umsetzung von **5** (erhalten aus  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si-Li}$  in Hexan)<sup>[10]</sup> mit  $t\text{Bu}_2\text{Hg}$  hergestellt worden war, wurden mit Lithium im Überschuss ( $7.0\text{ g}$ ,  $1.0\text{ mmol}$ ) in  $50\text{ mL}$  THF  $48\text{ h}$  gerührt. Nach beendeter Hg-Abscheidung wurde die Lösung vom metallischen Niederschlag abdekantiert. Der nach dem Einengen der Lösung verbleibende Rückstand ( $4.9\text{ g}$ ,  $7.9\text{ mmol}$ ,  $69\%$  Ausbeute) wurde aus Pentan umkristallisiert, wobei weiße, für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** erhalten wurden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30$  (s,  $27\text{ H}$ ;  $\text{SiMe}_3$ ),  $0.55$  (s,  $18\text{ H}$ ;  $\text{SiMe}_2$ ),  $1.33$  (m,  $12\text{ H}$ ;  $\text{CH}_2$ ),  $3.45$  (t,  $12\text{ H}$ ;  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.02$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $3.33$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $25.5$  ( $\text{CH}_2$ ),  $68.5$  ( $\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -176.8$  ( $\text{Si-Li}$ ),  $-33.8$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-15.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ).

$[(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_2\text{SiLi}]_2$  **2**:  $6.4\text{ g}$  ( $9.4\text{ mmol}$ ) **7**,<sup>[10]</sup> das durch Umsetzung von **5** (siehe oben)<sup>[10]</sup> mit  $t\text{Bu}_2\text{Hg}$  hergestellt worden war, wurden mit Lithium im Überschuss ( $7.0\text{ g}$ ,  $1.0\text{ mmol}$ ) in  $50\text{ mL}$  Hexan  $48\text{ h}$  gerührt und dabei mit Ultraschall behandelt. Nach beendeter Hg-Abscheidung wurde die Lösung vom metallischen Niederschlag abdekantiert. Der nach dem Einengen der Lösung verbleibende Rückstand ( $2.4\text{ g}$ ,  $2.8\text{ mmol}$ ,  $60\%$  Ausbeute) wurde aus Pentan umkristallisiert, wobei weiße, für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** erhalten wurden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.39$  (s,  $27\text{ H}$ ;  $\text{SiMe}_3$ ),  $0.55$  (s,  $18\text{ H}$ ;  $\text{SiMe}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.08$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $2.95$  ( $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -176.8$  ( $\text{Si-Li}$ ),  $-33.8$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-15.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ).

Eingegangen am 6. Februar 2001 [Z16569]

- [1] *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, zit. Lit.
- [2] a) J. Belzner, U. Dehnert in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 14; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1; c) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75; d) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11.
- [3] Y. Apeloig, G. Korogodsky, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1091.
- [4] Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228.
- [5] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245.
- [6] a) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1; b) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694; c) H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1.
- [7] a) G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29; b) R. Ficker, W. Hiller, M. Boehringer, G. Becker, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 341.
- [8] K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418.
- [9] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265.

- [10] Detaillierte Beschreibung: D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1100.
- [11] Zur Herstellung einfacher Silyllithiumverbindungen durch Quecksilber-Lithium-Austausch siehe: a) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630; b) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 113.
- [12] Kristallstrukturbestimmungen: **1** ( $C_{15}H_{45}LiSi_7 \cdot 3 C_4H_8O$ ): Kristallabmessungen  $0.28 \times 0.19 \times 0.16$  mm, Nicolet-R3-Diffraktometer,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $T = 180$  K. Kubisch, Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205),  $a = b = c = 20.372(3)$  Å,  $V = 8455(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.014$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.248$  mm<sup>-1</sup>, Datensammlung von 5615 Intensitäten ( $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$ ), 1574 unabhängig ( $R_{\text{merg}} = 0.066$ ), 1146 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (Siemens-SHELXS) und Verfeinerung gegen  $F^2$  (Siemens-SHELXL5.03) (117 Parameter). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Reitermodell unter Verwendung gleicher isotroper Verschiebungsparameter (ADPs) für alle Methylsubstituenten und die Methylen- und THF-Liganden verfeinert.  $R1 = 0.0461$ ,  $wR2 = 0.1379$  (alle Daten),  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.1P)$ , mit  $P = [( \max F_o^2 ) + (2F_c^2)]/3$ ,  $GOF(F^2) = 0.94$ , max. Restelektronendichte  $0.245$  e Å<sup>-3</sup>. Sowohl das Anion als auch das koordinierte Lithiumkation weisen kristallographische  $C_3$ -Symmetrie auf. **2** ( $C_{30}H_{90}Li_2Si_4$ ): Kristallabmessungen  $0.65 \times 0.53 \times 0.48$  mm, Nicolet-R3-Diffraktometer,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $T = 125$  K. Hexagonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $a = b = 18.338(4)$ ,  $c = 14.173(3)$  Å,  $V = 4127(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.036$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.345$  mm<sup>-1</sup>, Datensammlung von 6629 Intensitäten ( $2\theta_{\text{max}} = 60.0^\circ$ ), 2659 unabhängig ( $R_{\text{merg}} = 0.0463$ ), 2337 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (Siemens-SHELXS) und Verfeinerung gegen  $F^2$  (Siemens-SHELXL5.03) (76 Parameter). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Reitermodell unter Verwendung gleicher isotroper Verschiebungsparameter (ADPs) verfeinert.  $R1 = 0.0348$ ,  $wR2 = 0.0983$  (alle Daten),  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.05P)^2 + 3.9P$ , mit  $P = [( \max F_o^2 ) + (2F_c^2)]/3$ ,  $GOF(F^2) = 1.041$ , max. Restelektronendichte  $1.2$  e Å<sup>-3</sup>. Die Anionen weisen kristallographische  $C_3$ -Symmetrie auf und sind paarweise durch zwei Lithiumatome verbrückt, sodass Dimere entstehen. Die beiden Kationen besetzen sechs, gleichmäßig um die  $C_3$ -Achse verteilte Hauptpositionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-408588 (**1**) und -408587 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [14] a) Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 94 ausgeführt. Gaussian 94 (Revision B.1-E.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, 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, A. G. Baboul, 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. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; e) W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [15] Es existieren weitere, jedoch energiereichere Konformere.
- [16] Für **3** wurde sogar eine kürzere Si-Li-Bindung von  $2.644$  Å (Mittelwert aus  $2.614$  und  $2.673$  Å für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle) angegeben.<sup>[6b]</sup>
- [17] Die Li-O-Bindung in **1** ( $1.976$  Å) ist geringfügig länger als die in **3** ( $1.945$  Å (Mittelwert)).
- [18] In beiden Dimeren **2** und **4** bilden die zentralen Si-Atome und die beiden Li-Atome einen planaren Vierring. In **2** ist der Li-Li-Abstand mit  $2.641$  Å um  $0.12$  Å kürzer als der in **4**. Das formal negativ geladene Atom Si1 ist in **2** stärker pyramidalisiert als in **4** ( $Si2-Si1-Si' 102.6^\circ$  in **2** und  $107.5^\circ$  in **4**). Der kurze Li $\cdots$ C4''-Abstand von  $2.70$  Å in **2** ist vermutlich auf agostische Li $\cdots$ CH-Wechselwirkungen zurückzuführen. Diese sind in **4** stärker ausgeprägt ( $r(Li\cdots C) = 2.49$  Å).<sup>[8]</sup>
- [19] Bei Alkylolithiumverbindungen beträgt dieser Faktor 1.4: P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A. J. Kos, T. Clark, G. W. Spitznagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 882.
- [20] Vollständige Geometrieoptimierungen der Strukturen  $[(H_3SiH_2Si)_3-SiLi]_2$  und  $[(H_3Si)_3SiLi]_2$  führen zu Umlagerungen (z. B. zur Wanderung der Wasserstoffatome zum Siliciumatom); daher konnten nur teilweise optimierte Strukturen mit eingeschränkter Geometrie untersucht werden, weshalb ein rechnerischer Vergleich dieser Modell-dimere mit den entsprechenden komplexierten Lithiumsilaniden **8b** und **9b**, entsprechend dem Vergleich von **1–4** in Schema 2, nicht möglich war.
- [21] a) Ein weiteres Beispiel ist die Verlängerung der Si-Li-Bindung in **3**<sup>[6b,c, 16]</sup> und **4**<sup>[8, 21b]</sup> um ca.  $0.03$  bis  $0.10$  Å als Funktion der Kristallpackung. b) K. W. Klinkhammer, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [22] Der Si1 $\cdots$ Si1\*-Abstand in **2** ist mit  $4.766$  Å größer als der in **4** ( $4.40$  Å), was ebenfalls auf eine sterische Abstoßung zwischen den beiden  $(Me_3SiMe_2Si)_3Si$ -Fragmenten schließen lässt.<sup>[18]</sup>
- [23] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry—Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., HarperCollins, New York, **1993**, S. 292.
- [24] a) NBO 4.0, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **1996**; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; c) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593.

## Formale enantioselektive Michael-Addition mit Umpolung der Reaktivität\*\*

Eike Hupe und Paul Knochel\*

Professor Dieter Seebach gewidmet

Die 1,4-Addition von Nucleophilen an ungesättigte Carbonylverbindungen ist eine wichtige Reaktion,<sup>[1]</sup> deren enantio-selektive Variante gerade innerhalb der letzten Jahre viel Aufmerksamkeit erhalten hat.<sup>[2]</sup> Viele generelle Methoden wie z. B. kupferkatalysierte Additionen von Organolithium-

[\*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. E. Hupe  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Department Chemie  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-7680  
E-mail: Paul.Knochel@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für E.H.) gefördert. Wir danken D. Renard für erste Versuche sowie der BASF AG, der Degussa-Hüls AG und der Chemetall GmbH für Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.