

Ein hoch diastereomerenangereichertes silylsubstituiertes Lithiumalkyl, konfigurationsstabil bei Raumtemperatur**

Carsten Strohmann,* Bors C. Abele, Klaus Lehmen und Daniel Schildbach

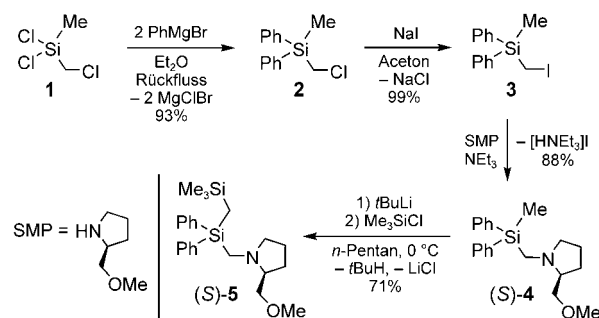
Professor Johann Weis zum 60. Geburtstag gewidmet

In den vergangenen rund 20 Jahren wurde über einige enantiomeren- und diastereomerenangereicherte^[1] Lithiumalkyle berichtet.^[2,3] Die Konfiguration des metallierten stereogenen Kohlenstoffzentrums ist für die meisten Verbindungen lediglich bei tiefen Temperaturen stabil (-78°C). Jedoch wurden in letzter Zeit entsprechende Verbindungen synthetisiert, die sich bei höheren Temperaturen minutenlang als konfigurationsstabil erwiesen, darunter Beispiele von Hoppe et al. sowie aus der eigenen Gruppe^[2,4,5] In wenigen Fällen konnte durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die absolute Konfiguration des Lithiumalkyls und der Reaktionsprodukte eindeutig bestimmt werden,^[6] was spekulationsfreie Aussagen zum stereochemischen Verlauf der Reaktion des Lithiumalkyls mit elektrophilen Reaktionspartnern zulässt. Wir beschrieben kürzlich die hochgradig stereoselektive Lithiierung eines (Aminomethyl)benzylsilans, die Molekülstruktur der entsprechenden Alkyl-Lithiumverbindung und den stereochemischen Verlauf ihrer Umsetzungen.^[5,6,7]

Wir berichten nun über die Synthese der hochgradig diastereomerenangereicherten silylsubstituierten Alkyl-Lithiumverbindung (*R,S*)-**6**, deren unterschiedliche Strukturen im Festkörper, bestimmt an Kristallen aus koordinierenden und nichtkoordinierenden Lösungsmittelgemischen, sowie über den diastereodivergenten stereochemischen Verlauf der Umsetzungen von (*R,S*)-**6** mit Chlortrimethylstannan in Abhängigkeit des eingesetzten Solvens. Diastereodivergente Reaktionen von Lithiumalkylen durch Variation des Elektrophils wurden bereits beschrieben, eine Steuerung des stereochemischen Reaktionsverlaufs durch die Wahl des Lösungsmittels ist unseres Wissens bisher jedoch nicht bekannt.

Die Synthese der Ausgangsverbindung, des optisch aktiven (Aminomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silans (*S*)-**5**, verläuft in guten Ausbeuten in vier Stufen ausgehend vom

Dichlor(chlormethyl)silan **1**. Dabei ist im zweiten Schritt zur Einführung des optisch aktiven Amins (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) ein Chlor-Iod-Austausch durch eine Finkelstein-Reaktion notwendig (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Ausgangsverbindung (*S*)-**5**.

Die Lithiierung von (*S*)-**5** erfolgte im ersten Fall durch Umsetzung mit *sec*-Butyllithium in Toluol/Cyclohexan während 30 Tagen bei -80°C (Schema 2, Fall 1). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und einer Ruhezeit der Lithiumverbindung von 60 min wurde auf -90°C abgekühlt und mit Chlortrimethylstannan versetzt (Me_3SnCl reagiert auch bei tiefen Temperaturen schnell als selektives Abfangreagens). ^1H -NMR-Spektren des Rohprodukts **7** zeigten ein Diastereomerenverhältnis d.r. = 91:9 für die Zinnverbindung (Schema 2). Die absolute Konfiguration des Hauptstereoisomers (*R,S*)-**7** wurde durch Derivatisierung zum Ammoniumstannat $[\text{Ph}_2\{(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CH}\}\text{SiCH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}][\text{Me}_3\text{SnCl}_2]$ ((*R,S*)-**8**) und anschließende Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.^[8]

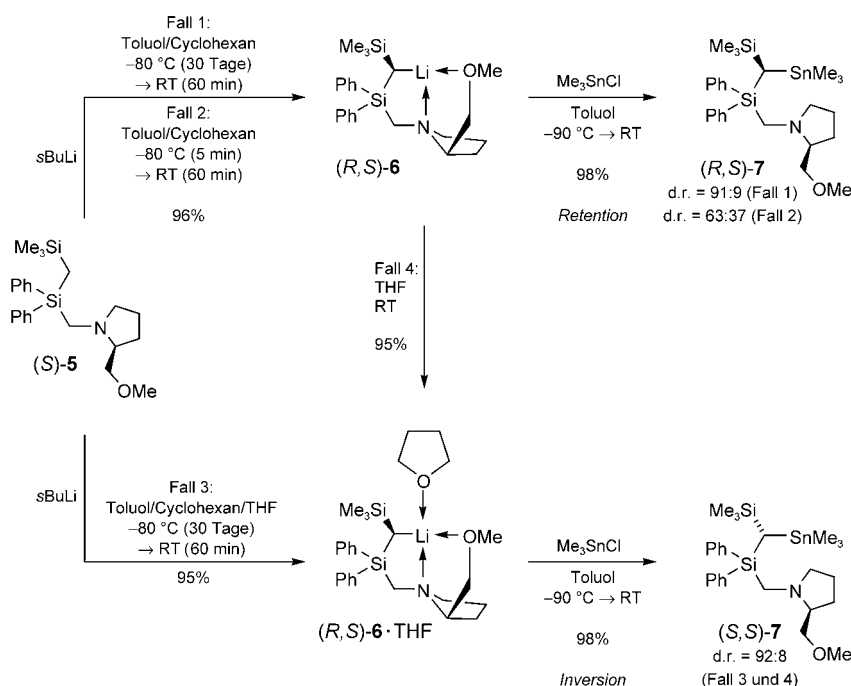
Führte man im zweiten Fall die geschilderte Prozedur aus Lithiierung und Substitution analog in Toluol/Cyclohexan durch, erwärmte nach der Zugabe von *sec*-Butyllithium aber innerhalb von nur 5 min auf Raumtemperatur, so wurden die Zinnverbindungen mit einem Diastereomerenverhältnis von lediglich d.r. = 63:37 gebildet (Schema 2, Fall 2). Dieses Diastereomerenverhältnis wurde nicht durch die Ruhezeit der Lithiumverbindung (*R,S*)-**6** bei Raumtemperatur beeinflusst, denn die Umsetzungen der Lithiumverbindung mit dem Elektrophil sowohl unmittelbar nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur als auch nach 60 min Ruhezeit bei Raumtemperatur lieferten dasselbe Resultat. Daraus folgt zum einen, dass das Diastereomerenverhältnis der Lithiumverbindung **6** nahezu ausschließlich von den Bedingungen der Deprotonierung abhängt (kinetisch kontrollierte diastereotop-differenzierende Deprotonierung). Zum anderen kann daraus abgeleitet werden, dass die Konfiguration am stereogenen metallierten Kohlenstoffzentrum von (*R,S*)-**6** bei Raumtemperatur mindestens 60 min stabil ist (Schema 2).

Eine eindrucksvolle Beobachtung zum stereochemischen Verlauf der Lithiierungs-Substitutions-Sequenz machten wir, als diese in einem Toluol/Cyclohexan/THF-Gemisch unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt wurde (Schema 2, Fall 3). Zwar zeigen die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der beiden Alkyl-Lithiumverbindungen (*R,S*)-**6** und (*R,S*)-**6**·THF ein jeweils *R*-konfiguriertes metalliertes

[*] Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann, Dr. B. C. Abele, Dr. K. Lehmen, Dr. D. Schildbach
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: mail@carsten-strohmann.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Graduiertenkolleg 690 und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie der Wacker-Chemie GmbH für großzügige Chemikalienspenden.

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



Schema 2. Lithiierung von (S)-5 und diastereodivergenter Reaktionsverlauf.

Kohlenstoffzentrum (Abbildungen 1 und 2), die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts der Reaktion von (R,S)-6-THF mit Chlortrimethylstannan ergibt jedoch für die gebildete Zinnverbindung ein Diastereomerenverhältnis von d.r. = 92:8 zugunsten des Diastereomers (S,S)-7. Somit erfolgt die Substitution mit (R,S)-6 in Gegenwart von THF unter Inversion der Konfiguration, während im nichtkoordinierenden Toluol/Cyclohexan-Gemisch Retention der Konfiguration beobachtet wird. Darüber hinaus fällt auf, dass der Zusatz einiger Tropfen THF bei Raumtemperatur zu der nur geringfügig diastereomerenangereicherten Probe von (R,S)-6 (d.r. = 63:37) in einer analogen Abfangreaktion bei -90°C die Zinnverbindung (S,S)-7 ebenfalls mit d.r. = 92:8 hervorbringt (Schema 2, Fall 4). Bei dieser vierten Form der Reaktionsführung handelt es sich demnach um eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung bei Raumtemperatur. Umsetzungen von zuvor kristallin isoliertem (R,S)-6 in Toluol bzw. (R,S)-6-THF in THF ergaben die gleichen Resultate.

Die Molekülstrukturen von (R,S)-6 (Abbildung 1) und (R,S)-6-THF (Abbildung 2) im Kristall wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Die stereochemische Homogenität der Proben wurde dadurch bestätigt, dass für jeweils zehn zufällig ausgewählte Kristalle identische Gitterkonstanten bestimmt wurden.^[8] Sowohl (R,S)-6 als auch (R,S)-6-THF kristallisieren als Monomere mit nur einem C-Li-Kontakt von 2.176(6) bzw. 2.195(8) Å. Beide Moleküle weisen ein R-konfiguriertes metalliertes Kohlenstoffzentrum C1 auf. Die Lithiumzentren zeigen jeweils einen Kontakt zum metallierten Kohlenstoffzentrum C1 und werden darüber hinaus durch jeweils ein Stickstoff- und Sauerstoffzentrum der SMP-Liganden koordiniert. Eine vierte Koordinationsstelle am Lithium besetzt in (R,S)-

6-THF ein THF-Molekül aus dem Lösungsmittel, während im Fall von (R,S)-6 kurze Kontakte zu den Wasserstoffatomen H3b (2.281 Å) und H3c (2.014 Å) einer Methylgruppe des benachbarten Moleküls unter formaler Bildung eines Koordinationspolymers beobachtet werden. Beiden Strukturen sind kurze Si1-C1- und Si2-C1-Abstände zwischen 1.789 und 1.808 Å gemeinsam, die aus der polarisationsbedingten Ladungsstabilisierung durch die Siliciumzentren resultieren (α -Effekt). Die Winkelsummen von 348.2 und 345.6° für die „carbanionischen Einheiten“ von (R,S)-6 und (R,S)-6-THF zeigen eine Pyramidalisierung des metallierten Zentrums, was durch die Si1-C1-Si2-Bindungswinkel von $127.2(2)$ und $125.6(2)^{\circ}$ noch verdeutlicht wird. In (R,S)-6 weist das Lithiumzentrum seinen kürzesten Kontakt von 1.970(7) Å zu dem Sauerstoffatom des SMP-Henkels auf. In (R,S)-6-THF findet man den kürzesten Li-O-Kontakt von 1.955(8) Å zum koor-

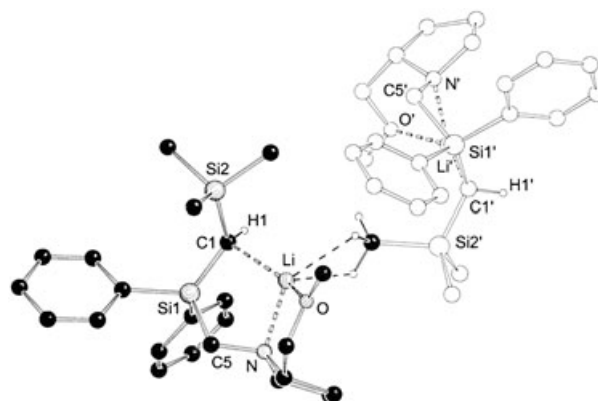


Abbildung 1. Molekülstruktur der Verbindung (R,S)-6 im Kristall (Schakal-Darstellung).^[9a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-C1 1.800(4), Si2-C1 1.808(4), Li-C1 2.176(6), N-Li 2.098(7), O-Li 1.970(7); C1-Si1-C5 109.7(2).

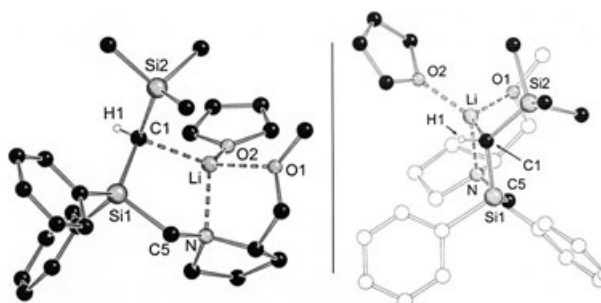


Abbildung 2. Molekülstruktur der Verbindung (R,S)-6-THF im Kristall (links), Detaildarstellung (rechts) (Schakal-Darstellungen).^[9a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-C1 1.789(4), Si2-C1 1.797(4), Li-C1 2.195(8), N-Li 2.106(7), O1-Li 2.079(8), O2-Li 1.955(8); C1-Si1-C5 109.6(2).

dinierten THF-Molekül, der Abstand zum Sauerstoffatom des SMP-Henkels ist auf 2.079(8) Å vergrößert.

Während (*R,S*)-**6** das Resultat einer kinetisch kontrollierten diastereotop-differenzierenden Deprotonierung ist, kann (*R,S*)-**6**·THF durch eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung bei Raumtemperatur gebildet werden. Ein Blick auf die C1-Li-Bindungsachse veranschaulicht, dass sich im Stereoisomer (*R,S*)-**6**·THF die Trimethylsilyl-Gruppe und das THF-Molekül räumlich voneinander entfernt anordnen und das kristallisierte Diastereomer somit das thermodynamisch stabilste Isomer darstellt (Abbildung 2 rechts). Eine quantenchemische Abschätzung der relativen Energien von (*R,S*)-**6**·THF und (*S,S*)-**6**·THF auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau zeigt eine energetische Bevorzugung von (*R,S*)-**6**·THF gegenüber (*S,S*)-**6**·THF um 8 kJ mol⁻¹, was dem im Experiment gefundenen Trend entspricht.^[10]

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum von (*R,S*)-**6**·THF in [D₆]Benzol weist nur einen Signalsatz auf, in dem für das metallierte Kohlenstoffzentrum ein Quartett mit einer ¹³C-⁷Li-Kopplungskonstanten ¹J_{13C,⁷Li} = 16.0 Hz beobachtet wird (Abbildung 3). Die Linienform des

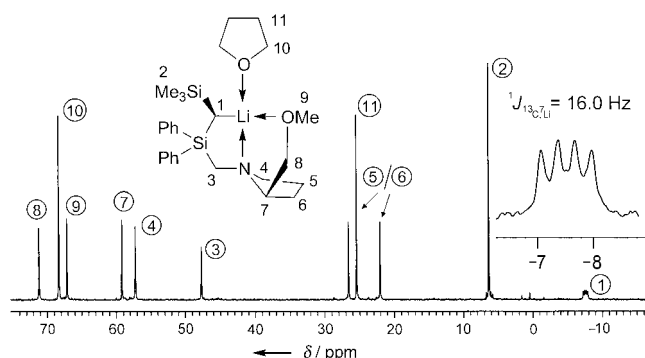


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von (*R,S*)-**6**·THF in [D₆]Benzol bei Raumtemperatur.

Quartetts wird durch Überlagerung des ¹³C-⁷Li-Kopplungsmusters mit dem ¹³C-⁶Li-Kopplungsmuster erzeugt. Dies deutet auf das Vorliegen von **6** als Monomer in Lösung hin, wobei das Lithiumzentrum auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur fixiert ist. NMR-Studien von Fraenkel und Reich in polaren Lösungsmitteln – meist THF – zeigen, dass Inversionsbarrieren, die bei der Racemisierung von chelatisierten Lithiumalkylen eine Rolle spielen, in einem Energiebereich zwischen 18 und 80 kJ mol⁻¹ liegen,^[11] wobei ein SMP-Henkel eine besonders starke Chelatisierung ermöglicht. Somit ist ein Fixieren des Lithiumzentrums in THF und die hohe Stabilität der Konfiguration in unpolaren Lösungsmitteln für die Titelverbindung nicht verwunderlich.

Für (*R,S*)-**6** hingegen kann weder bei Raumtemperatur noch zwischen 20 und –50 °C in einer [D₈]Toluol-Lösung eine ¹³C-⁷Li-Kopplung aufgelöst werden. Aufgrund des hohen Quadrupolmoments von ⁷Li (Kernspin *I* = 3/2) sind entsprechende Kopplungen auch bei „eingefrorenen“ Austauschprozessen nicht immer zu beobachten. Durch die Verkürzung des Kohlenstoff-Lithium-Kontakts bei einer Temperatursenkung wird die Auflösung der C-Li-Kopplung – bedingt durch die

steigende Quadrupolwechselwirkung – schlechter und das Kopplungsmuster verschwindet oft wieder.^[12] Der gleiche Effekt wird bei Tieftemperatur-¹³C-NMR-Untersuchungen mit (*R,S*)-**6**·THF in [D₈]Toluol beobachtet, bei denen eine starke Verbreiterung des Signals für das metallierte Kohlenstoffzentrum mit sinkender Temperatur beobachtet wurde.

Wie lässt sich der experimentell beobachtete stereochemische Verlauf erklären? Im Fall eines koordinierten Donormoleküls bei (*R,S*)-**6**·THF stellt sich heraus, dass ein Rückseitenangriff des Elektrophils unter Inversion der Konfiguration möglich ist. Dies zeigt ebenfalls eine Visualisierung von auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau optimiertem (*R,S*)-**6**·THF mit dem entsprechenden HOMO (nahezu gleich große Orbitalkoeffizienten an C1; Abbildung 4). Bei einer freien

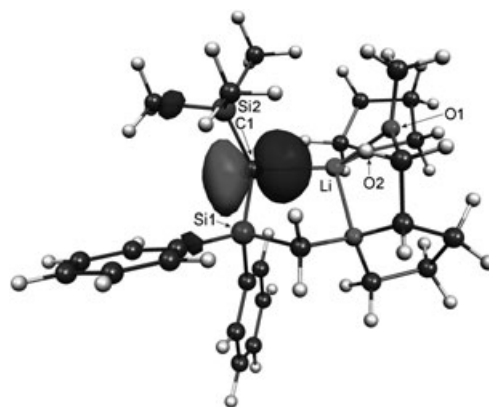


Abbildung 4. B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur von (*R,S*)-**6**·THF und Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (Molekel-Darstellung;^[9b] die Nummerierung entspricht Abbildung 1).

Koordinationsstelle hingegen ist nach Vorkoordination an dem in Lösung formal dreifach koordinierten Lithiumzentrum eine Substitution unter Retention der Konfiguration denkbar (ähnlich, wie hohe Selektivitäten bei Deprotonierungen durch den Komplex-induzierten Näherungseffekt (CIPE)^[13] erklärt werden können). Somit entscheidet die Wahl des Lösungsmittels, und damit der Koordinationssphäre des Lithiumzentrums, über den stereochemischen Verlauf der Umsetzung von (*R,S*)-**6** mit dem Elektrophil Me₃SnCl.

Unsere Studien zeigen, dass die Wahl des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf das (stereochemische) Reaktionsverhalten eines Lithiumalkyls haben kann. Daher kann nur eine lückenlose experimentelle Bestimmung der absoluten Konfigurationen die Grundlage für die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Reaktionen von diastereomerenangereicherten Lithiumalkylen bilden. Quantenchemische Methoden können dabei helfen, die beteiligten Mechanismen gegeneinander abzuwägen. Wir stellen uns nun die Frage, ob diese Beobachtung an unserem System (*R,S*)-**6** durch Reaktionen mit anderen Elektrophilen untermauert werden kann.

Eingegangen am 28. September 2004,
veränderte Fassung am 2. Januar 2005
Online veröffentlicht am 18. April 2005

Stichwörter: Carbanionen · Chiralität · Lithium · Silane

- [1] Im Allgemeinen beziehen wir uns auf das stereogene metallierte Kohlenstoffzentrum, wenn wir von „enantiomerenangereicherten“ Lithiumalkylen sprechen, tatsächlich handelt es sich bei Verbindungen dieser Art aber immer um diastereomerenangereicherte Lithiumalkyle.
- [2] a) A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 716–738; b) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282–2316; c) D. Hoppe, G. Christoph in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 1055–1164; d) D. Hoppe, F. Marr, M. Brüggemann, *Top. Organomet. Chem.* **2003**, *6*, 61–137; e) R. E. Gawley, I. Coldham in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 997–1053; f) P. Beak, D. R. Anderson, M. D. Curtis, J. M. Laumer, D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 715–727; g) P. Beak, T. A. Johnson, D. D. Kim, S. H. Lim, *Top. Organomet. Chem.* **2003**, *6*, 139–176.
- [3] a) T. H. Chan, P. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8737–8738; b) T. H. Chan, S. Lamothe, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1847–1850; c) T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6107–6111.
- [4] a) B. Kaiser, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 344–346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 323–325; b) D. Hoppe, B. Kaiser, O. Stratmann, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2872–2874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2784–2786; c) F. Marr, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2081–2083.
- [5] C. Strohmman, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079–3081.
- [6] a) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lorenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887–1894; b) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321–323; c) 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; d) H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1853–1858; e) R. I. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1161–1172; f) siehe Lit. [5]; g) C. Strohmman, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453–3463.
- [7] C. Strohmman, D. H. M. Buchold, K. Wild, D. Schildbach in *Organosilicon Chemistry V* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 155–166.
- [8] Diffraktometer: Stoe IPDS; MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 173$ K; alle Strukturen wurden gegen F^2 anisotrop verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXS-90 und SHELXL-97, Universität Göttingen, **1990** und **1997**); die Verfeinerung der absoluten Struktur wurde zusätzlich zur Bestimmung der relativen Konfiguration durch Verfeinerung des Flack-Parameters sichergestellt. a) (*R,S*)-**6**-THF (farblose Tafeln aus *n*-Pentan/THF, $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm³): C₂₇H₄₂LiNO₂Si₂, $M_r = 475.74$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.7958(16)$, $b = 14.037(3)$, $c = 18.920(3)$ Å, $V = 2867.2(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.102$ Mg m⁻³, 2θ -Bereich: 4.3–48.0°. 24064 Reflexe, davon 4501 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.2199$). $R_1 = 0.0661$, $wR_2 = 0.1188$ (alle Daten). Flack-Parameter: $-0.01(18)$; b) (*R,S*)-**6** (orangefelbe Nadeln aus *n*-Pentan, $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm³): C₂₃H₃₄LiNOSi₂, $M_r = 403.63$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.971(7)$, $b = 10.677(6)$, $c = 11.162(8)$ Å, $\beta = 112.07(7)$, $V = 1211.7(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.106$ Mg m⁻³, 2θ -Bereich: 4.4–54.0°. 8374 Reflexe, davon 4441 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0544$). $R_1 = 0.0458$, $wR_2 = 0.0899$ (alle Daten). Flack-Parameter: $0.02(14)$; c) (*R,S*)-**8** (farblose Nadeln, $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm³): C₂₉H₅₃Cl₂NOSi₂Sn₂, $M_r = 796.18$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 9.504(2)$, $b = 10.292(3)$, $c = 10.865(4)$ Å, $\alpha = 68.70(4)$, $\beta = 70.81(4)$, $\gamma = 81.71(3)^\circ$, $V = 934.7(5)$ Å³, $Z = 1$, $\rho = 1.414$ Mg m⁻³, 2θ -Bereich: 4.2–52.0°. 13 687 Reflexe, davon 6918 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0507$). $R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.1169$ (alle Daten). Flack-Parameter: $-0.02(3)$. CCDC-250458 ((*R,S*)-**6**), CCDC-250459 ((*R,S*)-**6**-THF) und CCDC-250460 ((*R,S*)-**8**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] a) E. Keller, Schakal99, Universität Freiburg, **1999**; b) S. Portmann, Molekel, ETH Zürich, Schweiz, **2001**.
- [10] Gaussian98 (Revision A.7), 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, 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, **1998**; Energieminimierung und -berechnung auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau. Energieminimierungen auf dem HF/3-21G(d)-Niveau ergaben die gleichen Konformere wie Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau. Alle Frequenzrechnungen wurden aufgrund der Größe auf dem HF/3-21G(d)-Niveau durchgeführt, nicht zur Nullpunktskorrektur der errechneten Energien herangezogen und zeigten keine negativen Frequenzen. Eine Nullpunktskorrektur, resultierend aus diesen Frequenzrechnungen, vergrößert den Energieunterschied zwischen (*R,S*)-**6**-THF und (*S,S*)-**6**-THF um 0.9 kJ mol⁻¹. Absolute elektronische Energien ohne Nullpunktskorrektur (B3LYP/6-31+G(d)) aus den quantenchemischen Rechnungen in atomaren Einheiten: (*R,S*)-**6**-THF: -1846.00502703 , (*S,S*)-**6**-THF: -1846.00192466 ; Energiedifferenz: 8.1 kJ mol⁻¹.
- [11] a) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6621–6622; b) H. J. Reich, W. S. Goldenberg, A. W. Sanders, C. C. Tzschucke, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 33–36; c) G. Fraenkel, J. H. Duncan, K. Martin, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10538–10544.
- [12] a) G. Fraenkel, A. Chow, R. Fleischer, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3983–3995; b) J. Zabicky in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 311–433; c) D. Johnels, H. Günther in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 137–203; d) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379.
- [13] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206–2225.