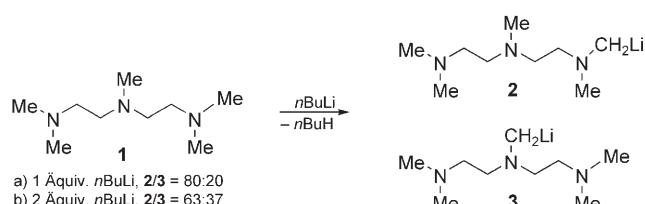


Vom Alkyllithiumaggregat $\{(\text{nBuLi})_2 \cdot \text{PMDTA}\}_2$ zu lithiertem PMDTA**

Carsten Strohmann* und Viktoria H. Gessner

Lithiumorganische Verbindungen und ihre Aggregate sind reaktive Reagentien in der organischen und anorganischen Chemie, wobei einfache Alkyllithiumverbindungen wie $n\text{BuLi}$ in der Regel für Deprotonierungsreaktionen eingesetzt werden.^[1] Für diese Deprotonierungsreaktionen wird meist ein Verlauf über zwei Stufen angenommen, bei dem sich zunächst durch Vorkoordination eine reaktive Zwischenstufe bildet, in der sich die reagierenden Gruppen räumlich nahe kommen. Dieser Reaktionsverlauf über eine Vorkoordination wird als „Complex Induced Proximity Effect“ (CIPE) bezeichnet.^[2] Aufgrund ihrer Reaktivität lassen sich solche Zwischenstufen jedoch meist nicht isolieren und strukturell charakterisieren. Um zu Organolithiumspezies zu gelangen, die eine solche Zwischenstufe durch Vorkoordination bilden können, werden Organolithiumaggregate – z.B. hexameres $n\text{BuLi}$ ^[3] – durch koordinierende Zusätze wie N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder N,N,N',N'',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA, **1**) aufgebrochen. Während der zweizähnige Ligand TMEDA in der Regel Dimere ($n\text{BuLi}$ ^[4]) oder verbrückte Tetramere (MeLi ,^[5] $n\text{BuLi}$ ^[4,6]) bildet, sind für den dreizähnigen Liganden PMDTA (**1**) auch Monomere bekannt (PhLi ^[7,8]).^[1] **1** zeichnet sich außerdem durch eine langsame Metallierung sowohl seiner zentralen als auch seiner endständigen Methylgruppen aus, deren Regioselektivität durch die Konzentration der Alkyllithiumverbindung beeinflusst wird.^[9] NMR-Studien von G. W. Klumpp et al. deuten auf das Vorliegen einer monomeren Spezies von N -Lithiomethyl- N,N',N'',N'' -tetramethyldiethylentriamin (**2**) in Lösung hin (Schema 1).^[9] Ein dreizähniger Ligand wie PMDTA verleitet hierbei leicht zu der Annahme, dass monomere Systeme vorliegen, in denen das Lithiumzentrum mit drei Stickstoffzentren und einer negativen Ladung wechselwirkt. Wir wollten daher versuchen, solche gegebenenfalls monomeren Alkyllithiumreagentien im Kristall zu charakterisieren,^[10] um einen Einblick in den Verlauf der Deprotonierung von PMDTA zu erhalten. Dabei konnten wir das ungewöhnliche Aggregat $\{(\text{nBuLi})_2 \cdot \text{PMDTA}\}_2$ (**4**) – eine potenzielle Zwischenstufe



Schema 1. Lithiierung der mittel- und endständigen Methylgruppen von PMDTA mit n -Butyllithium.^[9]

der Deprotonierung von PMDTA – sowie das Produkt **2** isolieren.

Aus einer Lösung von zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ und einem Äquivalent PMDTA in n -Pentan/ n -Hexan kristallisiert **4** bei -45°C in Form farbloser Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus.^[11] Es bildet sich ein zentrosymmetrisches Dimer mit einem zentralen Li-C-Li-C -Vierring aus zwei $n\text{BuLi}$ -Molekülen (Abbildung 1). Die ge-

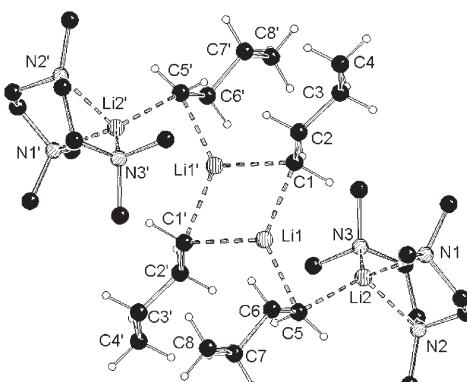


Abbildung 1. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **4** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[14a] Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: C1–Li1 2.207(5), C1–Li1' 2.225(6), C5–Li1 2.121(6), C5–Li2 2.146(5), C1–C2 1.492(5), C2–C3 1.500(4), C5–C6 1.536(4), C6–C7 1.539(4), Li1–Li1' 2.371(10), Li1–Li2 2.848(7), C2–C1–Li1 129.8(3), Li1–C5–Li2 83.7(2), C1–Li1–C1' 115.3(2).

samte Molekülstruktur kann formal als eine Anlagerung zweier monomerer $n\text{BuLi}$ ·PMDTA-Einheiten an die Lithiumzentren dieses zentralen Vierrings über kurze Li-C-Kontakte verstanden werden. Dies lässt sich an den unterschiedlichen Li-C-Abständen im Kristall verdeutlichen. Während die Li-C-Abstände im Li_2C_2 -Ring mit 2.207(5) und 2.225(6) Å im Bereich der typischen Abstände dimerer Organolithiumaggregate mit zentralem Vierring von 2.20–2.32 Å liegen, sind die Li-C-Abstände in und zu den äußeren $n\text{BuLi}$ ·PMDTA-Einheiten mit 2.121(6) und 2.146(5) Å stark

[*] Dr. C. Strohmann, V. H. Gessner

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 und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

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

verringert und entsprechen eher dem Li-C-Abstand von 2.114(4) Å in monomerem *t*BuLi(-)-Spartein.^[1,10d] Dies sind die kleinsten uns bekannten Li-C-Abstände von *n*BuLi, wie sie auch auf der Basis eines elektrostatischen Bindungsmodells für die *n*BuLi-PMDTA-Einheiten zu erwarten wären.^[1,12,13] Der Li-C_β-Abstand der äußeren *n*BuLi-Einheit ist mit 2.498(6) Å klein, und die entsprechenden C-C-Abstände sind leicht vergrößert.^[1]

Das α -lithiierte PMDTA **2** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/c als zentrosymmetrisches Dimer **2**₂ aus. Die zentrale Einheit besteht aus einem N-C-Li-N-C-Li-Sechsring in Sesselform (Abbildung 2). Die

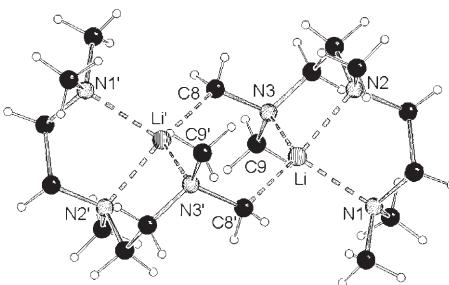


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**₂ im Kristall (Schakal-Darstellung).^[14a] Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Li-C8' 2.122(6), Li-N1 2.243(6), Li-N2 2.170(5), Li-N3 2.078(6); N3-C8-Li' 119.3(3), N3-Li-C8' 121.3(3).

metallierten C-Zentren wechselwirken nur mit jeweils einem Li-Zentrum, während die Li-Zentren drei Li-N-Kontakte und einen Li-C-Kontakt aufweisen. Der kleine C-Li-Abstand von 2.122(6) Å liegt im unteren Bereich von 2.101–2.375 Å für vergleichbare Festkörperstrukturen α -lithierter Amine und beruht auf den stark gerichteten elektrostatischen C-Li-Wechselwirkungen.^[15]

In früheren Experimenten beobachteten Klumpp et al. nur eine C-Li-Kopplung im ¹³C-NMR-Spektrum und postulierten daraufhin ein Monomer in Lösung, von dem sich durch Einfrieren dynamischer Prozesse zwei Isomere nachweisen lassen. Für eine zu **2**₂ analoge dimere Molekülstruktur in Lösung sollte ebenfalls nur eine C-Li-Kopplung im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtbar sein, weshalb diese Kopplung für eine Unterscheidung zwischen Monomer und Dimer nicht herangezogen werden kann. Die dynamischen Prozesse in Lösung lassen sich auch durch das Vorliegen von *C*_i- (**2**₂, siehe Molekülstruktur) und *C*₂-symmetrischen Dimeren erklären, die sich bei höheren Temperaturen ineinander umwandeln.^[9] Eine auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau durchgeführte Energieminimierung ergibt eine energetische Bevorzugung des *C*₂-symmetrischen Dimers von 103.9 kJ mol⁻¹ sowie des *C*_i-symmetrischen Dimers von 101.5 kJ mol⁻¹ gegenüber zwei Monomeren in der Gasphase, was die bevorzugte Bildung beider Dimere unterstreicht.^[16]

Im Experiment beobachtet man eine Metallierung von PMDTA bei 25 °C unter Bildung von **2** und **3** im Verhältnis von 80:20 mit einem Äquivalent *n*BuLi sowie von 63:37 mit zwei Äquivalenten *n*BuLi.^[9a,c] Es stellten sich für uns die Fragen, über welche Übergangszustände die – mittel- und

endständige – Deprotonierung von PMDTA mit *n*BuLi verläuft und wie groß die entsprechenden Barrieren sind.

Monomer: Unter der Annahme, dass die Metallierungen intramolekular ausgehend von monomerem *n*BuLi-PMDTA ablaufen, konnte jeweils ein günstigster Übergangszustand für die Metallierung der endständigen Methylgruppe (**TS-1**; Abbildung 3) und der mittleren Methylgruppe (**TS-2**; Abbil-

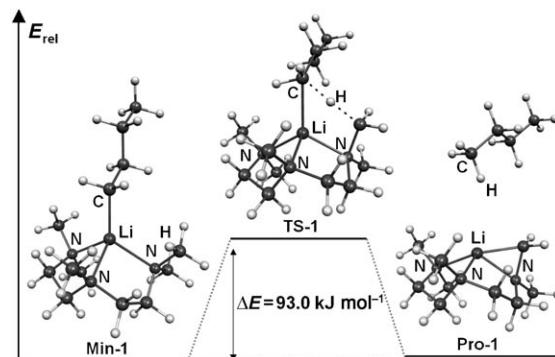


Abbildung 3. Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung der endständigen Methylgruppe von PMDTA mit *n*BuLi (Monomer) unter Bildung von **2**; B3LYP/6-31+G(d) (Molekель-Darstellung).^[14b]

dung 4) lokalisiert werden, wobei **TS-1** um 23.2 kJ mol⁻¹ günstiger ist als **TS-2**. Zusammen mit dem Energieunterschied zwischen dem Minimum **Min-1** und dem Übergangszustand **TS-1** von 93.0 kJ mol⁻¹ sollte man eine selektive Metallierung der endständigen Methylgruppe erwarten (Abbildung 3).

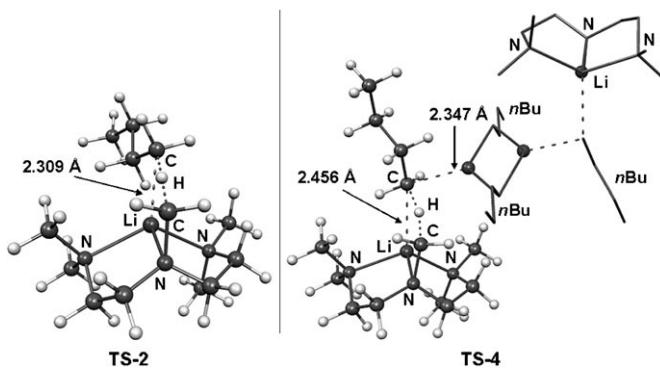


Abbildung 4. Übergangszustände **TS-2** und **TS-4** und ihre relevanten C-Li-Abstände für die Deprotonierung der mittelständigen Methylgruppe von PMDTA mit *n*BuLi; B3LYP/6-31+G (Molekель-Darstellung).^[14b]

Dimer: Liegt *n*BuLi im Überschuss vor, ist die Bildung von $[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]_2$ um 46.5 kJ mol⁻¹ gegenüber zwei *n*BuLi-PMDTA und $\frac{1}{3} (n\text{BuLi})_6$ bevorzugt. Unter der Annahme einer intramolekularen Metallierung ausgehend vom *C*_i-symmetrischen Aggregat $[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]_2$ lässt sich ein *C*_i-symmetrischer Übergangszustand der Metallierung der endständigen Methylgruppe lokalisieren (zwei gleichzeitige Metallierungen): **TS-3**.^[17] Eine Metallierung der endständigen Methylgruppe hat eine Barriere von 124.8 kJ mol⁻¹

(halber Wert der zwei gleichzeitig ablaufenden Metallierungen, siehe Hintergrundinformationen). Diese ist zwar höher als die Barriere von 93.0 kJ mol^{-1} des Reaktionsverlaufes über ein Monomer (Abbildung 3), allerdings erfordert die Bildung des Monomers aus $\frac{1}{2}[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]$ einen zusätzlichen Energiebeitrag von 23.2 kJ mol^{-1} . Somit ist zu erwarten, dass beide Reaktionsverläufe (über Monomer und Aggregat) miteinander konkurrieren.

Warum wird jedoch die Metallierung zu den Regioisomeren **2** und **3** durch die Bildung des Aggregates unselektiver? In den Übergangszuständen des Aggregats – **TS-3** (endständige Methylgruppe) und **TS-4** (mittlere Methylgruppe; Abbildung 4) – wird das anionische Zentrum der reagierenden *n*BuLi-Gruppe im Vergleich zu dem der Übergangszustände des Monomers – **TS-1** und **TS-2** – durch einen zweiten C-Li-Kontakt stabilisiert. Dadurch kommt es zur Vergrößerung des Li-C-Abstandes gegenüber dem entsprechenden Abstand im Monomer und somit zu einer „energetisch günstigeren“, weniger deformierten Anordnung besonders für die Deprotonierung der mittleren Methylgruppe (**TS-4**). Daher verringert sich bei der Metallierung ausgehend von $[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]$ die Energiedifferenz der beiden relevanten Übergangszustände von 23.2 kJ mol^{-1} (Monomer; **TS-1**, **TS-2**) zu 15.6 kJ mol^{-1} (Aggregat; **TS-3**, **TS-4**). Die experimentell gefundene Tendenz, dass sich bei Erhöhung des *n*BuLi-Anteils zunehmend das Regioisomer **3** bildet, ist somit mit diesen Rechnungen in Einklang.^[18]

$[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]$ kann als Übergang zu einem *n*BuLi-PMDTA-Monomer aufgefasst werden (nur ein Li-C-Kontakt für Li2). Die Regioselektivität der Metallierung von PMDTA wird entscheidend durch die Bildung von $[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]$ beeinflusst, da in entsprechenden Übergangszuständen sterische Wechselwirkungen durch diese zusätzlichen Li-Kontakte herabgesetzt werden. Wir arbeiten derzeit an der Aufklärung weiterer Molekülstrukturen einfacher Alkylolithiumverbindungen – koordiniert mit mehrzähligen und zum Teil chiralen Liganden –, um Einblicke in Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen dieser weithin eingesetzten Alkylolithiumreagentien zu erhalten.

Eingegangen am 18. Dezember 2006,
veränderte Fassung am 15. Februar 2007
Online veröffentlicht am 7. Mai 2007

Stichwörter: Aggregation · Alkylolithiumverbindungen · Butyllithium · Lithiierungen · N-Liganden

- [1] T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, 2004, S. 47–120.
- [2] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. 2004*, **116**, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, **43**, 2206.
- [3] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. 1993*, **105**, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, **32**, 580.
- [4] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 1568.
- [5] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, **160**, 1.
- [6] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O’Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 1573.

[7] Beispiele für monomere PMDTA-Strukturen von Kohlenwasserstoffen: a) U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem. 1985*, **97**, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, **24**, 215; b) L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, G. Salem, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2403. Beispiele für monomere PMDTA-Strukturen mit zusätzlichem Heteroatom: c) H. H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann, G. Müller, *Organometallics* **1990**, **9**, 190; d) M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1323.

[8] Benzyllithium bildet mit dem zu PMDTA analogen, cyclischen Liganden *N,N,N'*-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonan ebenfalls eine monomere Struktur. Sie resultiert aus der Umsetzung eines Dimers von *t*BuLi und dem lithiierten Liganden mit Toluol. Der lithiierte Ligand kristallisiert als C_2 -symmetrisches Dimer: J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3273.

[9] a) M. Schakel, M. P. Aarnts, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, **109**, 305; b) G. W. Klumpp, H. Luitjes, M. Schakel, E. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, **104**, 624; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, **31**, 633; c) H. Luitjes, M. Schakel, M. P. Aarnts, R. F. Schmitz, F. J. J. de Kanter, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1997**, **53**, 9977.

[10] a) B. Walfort, L. Lameyer, W. Weiss, R. Herbst-Irmer, R. Bertermann, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, **7**, 1417; b) C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, **21**, 3079; c) C. Strohmann, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453; d) C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeldt, *Angew. Chem.* **2003**, **115**, 4669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, **42**, 4531; e) C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, **125**, 13672; f) C. Strohmann, T. Seibel, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, **126**, 9876; g) C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O’Brien, *Organometallics* **2004**, **23**, 5389; h) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* **2005**, **117**, 3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 3136; i) C. Strohmann, S. Dilksy, K. Strohfeldt, *Organometallics* **2006**, **25**, 41; j) C. Strohmann, K. Lehmen, S. Dilksy, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, **128**, 8102.

[11] Diffraktometer: Stoe-IPDS; Mo $K\alpha$ -Strahlung: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 173 \text{ K}$; alle Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (G. M. Sheldrick: SHELXS90 und SHELXL-97, Universität Göttingen, 1990 bzw. 1997). a) Strukturverfeinerung von $[(n\text{BuLi})_2\text{-PMDTA}]$ (**4**₂; farblose Nadeln aus *n*-Pentan/*n*-Hexan, $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$): $C_{34}\text{H}_{82}\text{Li}_2\text{N}_6$, $M = 602.82$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.173(5)$, $b = 10.931(3)$, $c = 11.847(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.29(4)$, $\beta = 68.51(5)$, $\gamma = 76.03(5)^\circ$, $V = 1072.6(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho = 0.933 \text{ Mg m}^{-3}$, 2θ -Bereich: $4.9\text{--}48.0^\circ$, 6056 Reflexe, davon 3188 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0452$), $R_1 = 0.0570$, $wR_2 = 0.2170$ (alle Daten); b) Strukturverfeinerung von **2**₂ (farblose Rhomben aus *n*-Pentan, $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$): $C_{18}\text{H}_{44}\text{Li}_2\text{N}_6$, $M = 358.47$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.7146(17)$, $b = 8.9731(18)$, $c = 15.402(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.43(3)^\circ$, $V = 1194.3(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 0.997 \text{ Mg m}^{-3}$, 2θ -Bereich: $4.8\text{--}52.0^\circ$, 10156 Reflexe, davon 2328 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0608$), $R_1 = 0.0697$, $wR_2 = 0.2035$ (alle Daten). CCDC 628590 (**4**₂) und CCDC 628589 (**2**₂) 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.

[12] Ausgewählte Beispiele für gemischte *n*BuLi-Strukturen: a) C. Strohmann, B. C. Abele, *Organometallics* **2000**, **19**, 4223; b) B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, **123**, 7973; c) G. Müller, A. Feustel, *Organometallics* **2003**, **22**, 3049; d) C. M. P. Kronenburg, E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2005**, **11**,

- 253; e) R. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1448; f) B. Goldfuss, M. Steigelmänn, T. Löschmann, G. Schilling, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4019.
- [13] Die nächstgrößeren Li-C-Abstände einer *n*BuLi-Einheit finden sich im *n*BuLi-Hexamer.
- [14] a) E. Keller, Schakal99, Universität Freiburg, **1999**; b) S. Portmann, Molekel, ETH Zürich (Schweiz), Zürich, **2001**.
- [15] a) S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 5173; b) F. Becke, F. W. Heinemann, T. Rüffer, P. Wiegeleben, R. Boese, D. Bläser, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 205; c) C. Bruhn, F. Becke, D. Steinborn, *Organometallics* **1998**, *17*, 2124; d) G. Müller, T. Schätzle, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1400; e) X. Tian, M. Woski, C. Lustig, T. Pape, R. Fröhlich, D. Le Van, K. Bergander, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2005**, *24*, 82; f) A. Hildebrand, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2006**, 967.
- [16] Gaussian03 (Revision B.04): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen
- [17] Zusätzlich zu den Energien der beiden C_i -symmetrischen Übergangszustände **TS-3** und **TS-4** (zwei gleichzeitige Deprotonierungen) wurden auch die Energien (SCF) der entsprechenden C_1 -symmetrischen Übergangszustände **TS-3-C₁** und **TS-4-C₁** (eine Deprotonierung) berechnet, die sich jedoch nur geringfügig von den halben Barrieren für **TS-3** und **TS-4** unterscheiden (Hintergrundinformationen). Da wegen der Molekülgroße nur eine Frequenzberechnung für die C_i -symmetrischen Übergangszustände möglich war, werden deren Werte angegeben und diskutiert.
- [18] Die durch Gasphasenrechnungen bestimmten Energien und Energieunterschiede sind um ca. 10 kJ mol⁻¹ zu hoch für die Beschreibung der experimentellen Beobachtungen in Lösung, was aber innerhalb des zu erwartenden Fehlers einer Berechnung der Energien stationärer Punkte von polaren Alkylmethylverbindungen mithilfe der B3LYP/6-31+G-Methode liegt.