

Solvansgetrennte Ionenpaare und Kontaktionenpaare des Trimethylzinkat-Stammsystems**

Sebastian Merkel, Daniel Stern, Julian Henn und Dietmar Stalke*

Dimetallreagentien aus einem Alkalimetallatom, einem zweiten Metallatom (Zn, Al oder Mg) und frei wählbaren Liganden sind in den letzten Jahren in den Fokus der Synthesechemie gerückt, da sie ein Reaktivitätsspektrum aufweisen, das von den Monometallspezies nicht erreicht wird.^[1] Insbesondere die Fähigkeit von Zinkat-Komplexen, substituierte Arene an Stellen zu metallieren, die durch herkömmliche Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen nicht zugänglich sind, wurde erst kürzlich entdeckt, und das, obwohl die Verbindungsklasse der Zinkate schon seit über 150 Jahren bekannt ist.^[2] Mulvey et al. führten in ihren bahnbrechenden Arbeiten die *meta*-Deprotonierung von Arenen ein, welche die etablierte *ortho*-Metallierung nach Snieckus et al.^[3] ergänzt. Sie konnten sowohl *N,N*-Dimethyl-anilin (mit dem Amidozinkat $[(\text{tmeda})\text{Na}(\mu\text{-}i\text{Bu})(\mu\text{-}\text{tmp})\text{Zn}i\text{Bu}]^{[4]}$) als auch Toluol (mit $[(\text{tmeda})\text{Na}(\mu\text{-}i\text{Bu})(\mu\text{-}\text{tmp})\text{Mg}(\text{tmp})]^{[5]}$) in der *meta*-Position metallieren ($\text{tmeda} = \text{Tetramethylethylendiamin}$; $\text{tmp} = \text{Tetramethylpiperidin}$). Ein weiterer Aspekt ist die Zinkierung substituierter Arene unter milden Bedingungen, an denen die üblichen Organolithiumverbindungen aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit vielen funktionellen Gruppen scheitern.^[6] Diese Vorteile von 'at'-Komplexen gegenüber ihren Monometallverbindungen werden synergistischen Effekten zugeschrieben. Schlenk und Holtz haben in ihrer bahnbrechenden Veröffentlichung über alkalimetallorganische Verbindungen bereits 1917^[7] die Reaktion von Diethylzink und Lithium oder Natrium ausgearbeitet, hierbei entstanden jedoch einzig Zink und eine Alkalimetall-Ethylzink-Verbindung, d. h., es trat keine Transmetallierung auf. Um diese zu begünstigen, nutzen sie stattdessen Diorganoquecksilberverbindungen. Heute sind zahlreiche Transmetallierungen unter Einsatz von $\text{R}_2\text{Hg}/\text{R}'\text{Li}$ bekannt,^[8] allerdings liefert das $\text{R}_2\text{Zn}/\text{R}'\text{Li}$ -System normalerweise Lithiumzinkate der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{ZnR}_2\text{R}'_2$ oder $\text{LiZnR}_2\text{R}'$.^[9–11] Über eine unerwartete Transmetallierung einer Organolithiumverbindung mit Dimethylzink, die einen Diorganozinkkomplex ergab, wurde ebenfalls berichtet.^[12]

Damit ein kooperativer Effekt, der eine alkalimetallvermittelte Zinkierung (AMMZ) ermöglicht, überhaupt auftreten kann, müssen die beiden Metallionen in enge räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Der Aggregationsgrad dieser neuartigen Synthesereagentien kann sowohl durch das Donorsolvans als auch durch die Größe der Substituenten am Zinkatom gesteuert werden.^[13] Die Kombination aus Lösungsmittel, Donor und Substituenten bestimmt letztlich, ob ein solvensgetrenntes Ionenpaar (SSIP) oder ein Kontaktionenpaar gebildet wird.^[14]

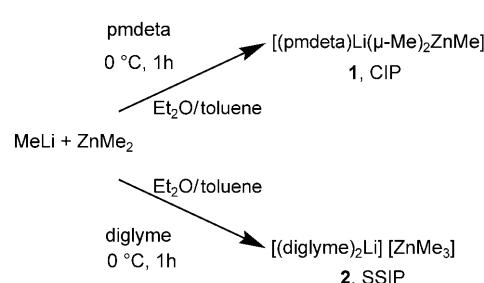
Überraschenderweise gibt es über die Pulverdiffraktometriedaten von $[\text{Li}_2\text{ZnMe}_3]^{[10]}$ hinaus keine Kristallstrukturen eines Methylzinkat-Stammsystems in der CCDC.^[15] Lediglich Zinkate mit sperrigen Resten ($i\text{Bu}$, SiMe_3 , Aryl) am Zinkatom wurden als SSIPs strukturell charakterisiert.^[11,16] Zinkate, die als CIPs vorliegen, zeigen einen viergliedrigen Li-L-L-Zn-Ring ($\text{L} = \text{Ligand}$) als zentrales Kristallstrukturmotiv, und kürzlich konnte die Struktur von $[\text{Zn}(\mu\text{-Me})_2\text{Li}(\text{tmeda})_2]^{[17]}$ von Hevia et al. bestimmt werden. Offensichtlich spielt der Amidligand tmp eine wichtige Rolle, indem er Lithium und Zink überbrückt.^[18] Ähnlich wie bei der Stape lung und Leiterbildung von Lithiumamiden^[19] bedingt der Amidligand offenbar die Nähe der beiden Metallatome und erleichtert es der sekundären Alkylgruppe, ebenfalls überbrückend zu wirken, obgleich erst kürzlich über Beispiele mit zwei verbrückenden Alkylgruppen berichtet wurde.^[20]

Hier stellen wir die Ergebnisse von Aggregations- und Desaggregationsexperimenten mit den Donorbasen pmdeta und diglyme bei tiefen Temperaturen vor. Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht mit dem ersten Reagens ein CIP aus dem Lithiumkation und dem ZnMe_3 -Anion, während mit dem zweiten ein SSIP entsteht, in dem das Lithiumkation von zwei diglyme-Molekülen koordiniert wird (Schema 1). Beide Proben wurden bei -45°C aus Toluol/Diethylether kristallisiert und bei -100°C auf das Röntgendiffraktometer appliziert (siehe *Experimentelles*). Schon bei leicht höheren Temperaturen zersetzen sich beide Verbindungen schlagartig. In Gegenwart des chelatisierenden Liganden pmdeta und bei

[*] S. Merkel, D. Stern, Dr. J. Henn, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3459
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1178 „Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen“ und von der Chemetall GmbH, Frankfurt und Langensheim, unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901587> zu finden.



Schema 1. Synthese von 1 und 2.

einem äquimolaren Verhältnis von MeLi und ZnMe_2 bildet sich ein Kontaktionenpaar $[(\text{pmdeta})\text{Li}(\mu\text{-Me})_2\text{ZnMe}]$ (**1**), in dem das Lithium- und das Zinkatom von zwei Methylgruppen überbrückt werden, und so werden synergistische Effekte der beiden Metalle unterstützt. Dagegen entsteht in Gegenwart des Chelatliganden diglyme das SSIP $[(\text{diglyme})_2\text{Li}][\text{ZnMe}_3]$ (**2**), für das ein völlig anderes Reaktivitätsspektrum zu erwarten ist.

Das Kontaktionenpaar **1** kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe *Pbca*. (Abbildung 1). Sein zentrales Motiv ist ein viergliedriger LiC_2Zn -Ring. Überraschender-

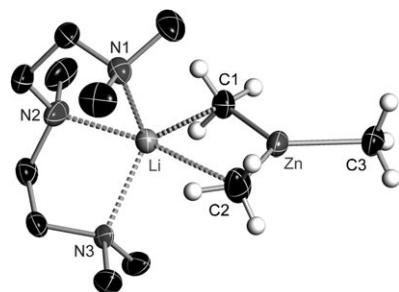


Abbildung 1. Struktur von **1** im Festkörper (mit anisotropen Auslenkungsparametern für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome der Donorbase wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Li-C1 231.9(3), Li-C2 270.6(4), Zn-C1 205.6(2), Zn-C2 203.5(2), Zn-C3 201.8(2), Li-N1 215.1(3), Li-N2 222.7(4), Li-N3 221.8(8); C1-Zn-C2 121.97(8), C1-Zn-C3 119.08(7), C2-Zn-C3 118.94(8).

weise sind die beiden Li-C-Bindungslängen deutlich verschieden. Während der Li-C1-Abstand mit 231.9(3) pm im normalen Bereich für Organolithiumverbindungen liegt, befindet sich die Li-C2-Bindung mit 270.6(4) pm am oberen Ende der Skala.^[21] Angesichts dieser Unterschiede kann vermutet werden, dass die kürzere Bindung zu C1 einen gewissen Einfluss auf die Zn-C-Bindung der trigonalen ZnMe_3 -Einheit hat. Tatsächlich findet man, dass die kürzere Li-C1-Bindung die längste Zn-C1-Bindung von 205.6(2) pm bedingt und die ungestörte Zn-C3-Bindung nur 201.8(2) pm lang ist. Offensichtlich verlängert die Konkurrenz zweier elektropositiver Metalle um das Methanidion die Zink-Kohlenstoff-Bindung. Die Lithium-Koordination weitet auch den Winkel C1-Zn-C2 auf 121.97(8) $^\circ$ auf.

Der solvensgetrennte Komplex **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* (Abbildung 2). Das Zinkatom wird von drei Methylgruppen trigonal planar umgeben. Die Zn-C-Bindungslängen sind innerhalb der Standardabweichungen identisch (202.8(5) bis 203.4(4) pm). Das Lithiumatom wird durch die sechs Sauerstoffatome von zwei annähernd orthogonal zueinander ausgerichteten diglyme-Moleküle in leicht verzerrt oktaedrischer Anordnung koordiniert. Offensichtlich ist der Raumbedarf von diglyme kleiner als der von pmdeta, sodass zwei diglyme-Moleküle an ein Lithiumkation koordinieren können.

Die Strukturen von Organometallverbindungen im Festkörper stimmen nicht notwendigerweise mit denen in Lösung

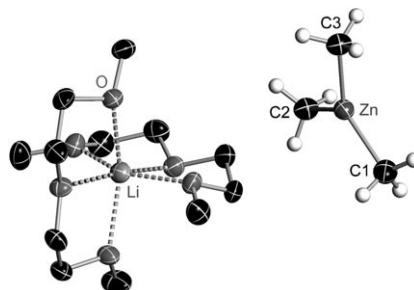


Abbildung 2. Struktur von **2** im Festkörper (mit anisotropen Auslenkungsparametern für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome der Donorbase wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Zn-C1 202.8(5), Zn-C2 203.1(4), Zn-C3 203.4(4), durchschn. Li-O 212.2(8); C1-Zn-C2 122.08(18), C1-Zn-C3 121.00(18), C2-Zn-C3 116.91(18).

überein, wo mehrere Aggregationsgrade in überlagerten Gleichgewichten nebeneinander vorliegen können.^[9b] Daher nutzten wir die „Diffusion-Ordered“-¹H-NMR-Spektroskopie (¹H-DOSY),^[22] um Einblick in Struktur und Aggregationsgrad von **1** und **2** in Lösung zu erhalten.

Während das ¹H-NMR-Spektrum von **1** nur ein Singulett für die Protonen des $[\text{ZnMe}_3]^-$ -Ions zeigt, was auf einen schnellen Austausch der CH_3 -Positionen oder gar ein SSIP in Lösung hindeutet könnte, sind die Diffusionskonstanten von pmdeta und ZnMe_3 identisch ($D = -8.92 \log(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$), wodurch klar wird, dass das CIP auch in Lösung erhalten bleibt. Im Unterschied dazu sind die Diffusionskonstanten des Kations $[(\text{diglyme})_2\text{Li}]^+$ ($D = -8.73$) und des Anions $[\text{ZnMe}_3]^-$ ($D = -8.59$) in **2** verschieden. Dies belegt wiederum, dass in Lösungen von **2** keine Wechselwirkung zwischen Anion und Kation auftreten. Der Trend der Diffusionskonstanten gibt erwartungsgemäß die Aggregatgröße wieder: $[(\text{pmdeta})\text{Li}(\mu\text{-Me})_2\text{ZnMe}] > [(\text{diglyme})_2\text{Li}]^+ > [\text{ZnMe}_3]^-$ (Abbildung 3). Folglich beweisen beide DOSY-Experimente, dass die Strukturinformation aus den Einkristalldaten den Aggregationsgrad der Zinkate **1** und **2** auch in Lösung widerspiegelt. Dies ist für die Vorhersage von Reaktionsmustern essenziell.

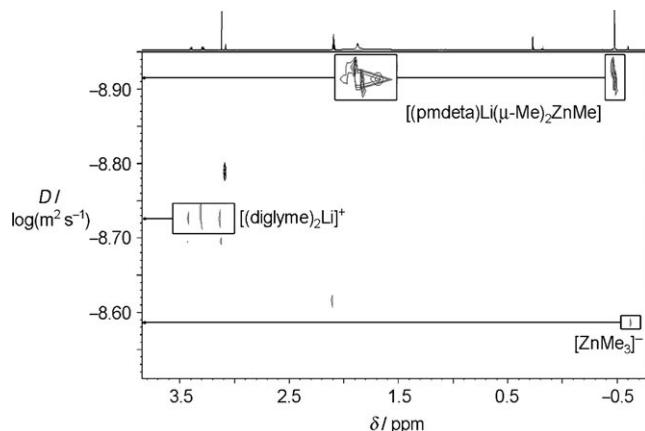


Abbildung 3. Überlagerung der ¹H-DOSY-NMR-Spektren von **1** und **2**, aufgetragen gegen die Diffusionskonstanten D in logarithmischer Skala [$\log(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$].

Um die Bindungssituation in **1** zu charakterisieren und die Li-C-Wechselwirkung im CIP zu verstehen, führten wir eine DFT-Rechnung auf dem B3LYP/TZVP-Niveau aus (siehe *Experimentelles*). Dabei wollten wir ausschließen, dass der Kontakt von schwer fassbaren Kristallpackungseffekten herührt. Daher wurde eine topologische Analyse der Elektronendichte auf der Grundlage von Baders Theorie von Atomen in Molekülen (QTAIM)^[23] ausgeführt. Sie ergibt ein Netzwerk aus Bindungspfaden (BPs), das einem molekularen Graphen entspricht (Abbildung 4), der im Rahmen von

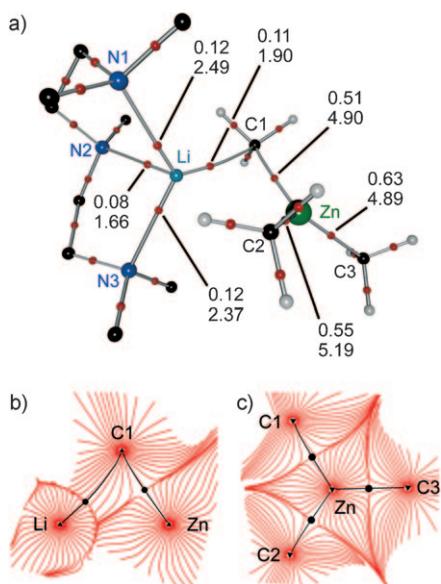


Abbildung 4. a) Molekularer Graph von **1**, erhalten aus einer DFT-Rechnung (B3LYP/TZVP). Die kleinen roten Kugeln kennzeichnen BCPs mit $\rho(r_{BCP})$ [$e\text{\AA}^{-3}$] (obere Zahl) und $\nabla^2\rho(r_{BCP})$ [$e\text{\AA}^{-5}$] (untere Zahl). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Li-C1 233.3, Li-C2 262.7, Zn-C1 212.2, Zn-C2 209.1, Zn-C3 202.9, Li-N1 224.0, Li-N2 240.5, Li-N3 225.9; C1-Zn-C2 117.23, C1-Zn-C3 118.47, C2-Zn-C3 124.16. b,c) Trajektorienplot (rote Linien) der Li-C1-Zn-Ebene (b) und ZnMe₃-Ebene (c). Schwarze Linien kennzeichnen Bindungspfade, schwarze Punkte weisen BCPs aus.

QTAIM als dominierende Lewis-Struktur interpretiert werden kann. In diesem Konzept ist ein BP, der Weg entlang maximaler Elektronendichte zwischen zwei gebundenen Atomen, die zentrale Größe, um den Charakter einer chemischen Bindung zu beschreiben.^[24] Die topologischen Eigenschaften der Elektronendichte entlang des BPs gewähren Einblick in die Bindungssituation.^[25] Das lokale Minimum auf dem BP wird als bindungskritischer Punkt bezeichnet (BCP). Die Elektronendichte an diesem Punkt und ihre Ableitungen werden oft genutzt, um verschiedenartige Wechselwirkungen zwischen Atomen zu unterscheiden.^[26]

Nach einer energieminimierenden DFT-Rechnung wurde der molekulare Graph konstruiert, wobei diese Gasphasenstruktur gut mit der Startgeometrie aus den Kristallkoordinaten übereinstimmte (bis auf eine geringfügige Verkipfung der ZnMe₃-Einheit). Die berechnete Li-C1-Bindungslänge liegt mit 233.3 pm nahe beim experimentell bestimmten Abstand von 231.9(3) pm, während der Li-C2-Abstand von

262.7 pm sogar geringer ist als der experimentelle (270.6(4) pm). Wir konnten alle vorhergesagten BCPs einschließlich dem der Li-C1-Bindung finden, allerdings besteht kein Bindungspfad zwischen Li und C2. In dem berechneten CIP werden die Zn-C-Bindungslängen sogar noch mehr von der Nähe zum Lithiumatom beeinflusst. Während die Methylgruppe an C1 ihre Elektronendichte mit beiden Metallatomen teilen muss und die Zn-C1-Bindung dadurch auf 212.2 pm verlängert wird, ist der ungestörte Zn-C3-Abstand um etwa 10 pm kleiner.

Die topologischen Eigenschaften der Metall-Kohlenstoff-Bindungen entsprechen dem für Organometallverbindungen Erwarteten: Die Elektronendichte am BCP ist relativ gering, und die Laplace-Funktion ist positiv, was auf eine polare Bindung hinweist.^[27] Die Elektronendichte der Li-C1-Bindung ist mit 0.11 e Å⁻³ ungefähr so hoch wie die der kürzeren Li-N-Donorbindungen. Damit ist die Bindung, die das CIP auch in Lösung aufrechterhält ebenso wichtig wie eine Li-N-Donorbindung, obwohl das donierende Kohlenstoffatom definitiv eine niedrigere Ladung als ein Amidligand trägt und bereits vierfach koordiniert ist. Die Elektronendichten der Zn-C-Bindungen korrelieren mit den Bindungslängen: Je kürzer die Bindung, desto höher die Elektronendichte. Die BCPs der Li-N- und Li-C-Bindungen befinden sich näher am Lithium- als am Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, was die Elektronegativitätsdifferenzen der Atome widerspiegelt.

Bemerkenswerterweise ist im CIP von Lithiumtrimethylzinkat kein zusätzlicher Amidligand nötig, um die beiden Metallatome zu überbrücken und die Zn-C-Bindung sowohl im Festkörper als auch in Lösung zu aktivieren. Dies konnten wir durch DOSY-NMR-Spektroskopie zeigen. Die geeignete Donorbase pmdeta lässt gerade noch eine Donorstelle frei und sorgt dafür, dass das Lithiumatom elektronenarm bleibt. Die kleinere Donorbase diglyme führt zu einem SSIP, in dem alle Zn-C-Bindungen äquivalent sind.

Experimentelles

Synthese: 1.5 Äquivalente pmdeta oder diglyme wurden zu einer äquimolaren Lösung von Dimethylzink und Methylolithium in Toluol/Et₂O bei 0°C unter Schutzgasatmosphäre gegeben; Kristallisation bei -45°C. Ausbeuten an kristallinem Produkt: 45% (**1**), 36% (**2**). **1**: ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₅CD₃, 25°C): $\delta = -0.48$ (s, 9H, (CH₃)₃Zn), 1.68 (s, br, 8H, CH₂), 1.84 (s, br, 3H, NCH₃), 1.87 ppm (s, br, 12H, N-(CH₃)₂); ¹³C[¹H]-NMR (126 MHz, C₆D₅CD₃, 25°C): $\delta = -6.46$ ((CH₃)₂Zn), 44.52 (NCH₃), 45.60 (N(CH₃)₂), 54.16 (CH₂), 57.16 ppm (CH₂); ⁷Li[¹H]-NMR (194 MHz, C₆D₅CD₃, 25°C): $\delta = 0.22$ ppm (s); **2**: ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₅CD₃, 25°C): $\delta = -0.60$ (s, 9H, (CH₃)₃Zn), 3.11 (s, 12H, (OCH₃)), 3.28 (m, 8H, CH₂), 3.39 ppm (m, 8H, CH₂); ¹³C[¹H]-NMR (126 MHz, C₆D₅CD₃, 25°C): $\delta = -7.23$ ((CH₃)₃Zn), 58.60 (OCH₃), 70.79 (CH₂), 72.21 (CH₂); ⁷Li[¹H]-NMR (194 MHz, C₆D₅CD₃, 25°C): $\delta = 0.05$ ppm (s).

Strukturanalyse: bei 100(2) K auf einem Bruker-Smart-Apex II mit INCOATEC-Mo-Microsource, Apex II-Detektor und D8-Goniometer (**1**) oder auf einer Bruker-TXS-Mo-Drehanode mit Apex II-Detektor und D8-Goniometer (**2**) (Mo_{Kα}, $\lambda = 71.073$ pm) von schockgefrorenen Kristallen im Öltröpfchen;^[28] Integration mit SAINT V7.46 A,^[29] Multiscan-Absorptionskorrektur mit SADABS-2007/5.^[30] Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXL^[31] gegen F^2 verfeinert. **1**: C₁₂H₃₂LiN₃Zn, $M = 290.72$ g mol⁻¹, Kristallgröße 0.2 × 0.2 × 0.1 mm, orthorhombisch, Pbc_a, $a = 12.0040(10)$ Å, $b = 11.3603(10)$ Å, $c = 24.328(2)$ Å, $V =$

3317.5(5) Å³; $Z=8$, $\rho_{\text{ber.}}=1.164 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu=1.466 \text{ mm}^{-1}$, $\theta_{\text{max}}=26.37^\circ$, 39046 gemessene Reflexe, 3835 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}}=0.0317$, $R1=0.0292$ [$I>2\sigma(I)$], $wR2=0.0715$ (alle Daten), 0.332/–0.235 e Å^{–3} Restelektronendichte. **2**: $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{LiO}_2\text{Zn}$, $M=385.76 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1/c$, $a=11.428(5) \text{ Å}$, $b=11.695(5) \text{ Å}$, $c=16.897(8) \text{ Å}$, $\beta=108.899(6)^\circ$ $V=2136.5(17) \text{ Å}^3$; $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=1.199 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu=1.171 \text{ mm}^{-1}$, $\theta_{\text{max}}=23.81^\circ$, 20157 gemessene Reflexe, 3288 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}}=0.0623$, $R1=0.0495$ [$I>2\sigma(I)$], $wR2=0.1233$ (alle Daten), 0.680/–0.535 e Å^{–3} Restelektronendichte. CCDC 724370 (**1**) und 724371 (**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.

Rechnungen zu **1** mit TURBOMOLE:^[32] Als Gaussian-AO-Basis wurde ein Triple-Zeta-Basisatz von Ahlrichs et al. eingesetzt.^[33] In Standardnotation entspricht das [3s1p] für H, [5s1p] für Li, [5s3p1d] für C und N und [6s4p3d] für Zn. Eine Frequenzanalyse der fünf niedrigsten Eigenschwingungen ergab die Wellenzahlen 21.18, 34.36, 35.97, 52.53, 56.91 cm^{–1}, wodurch bewiesen ist, dass es sich bei der berechneten Struktur um ein Minimum auf der Energiehyperfläche handelt. Dieser Basisatz liefert genaue Ergebnisse für DFT-Strukturoptimierungen und Eigenschaften wie die Elektronendichte. Die Struktur wurde unter Annahme von C_1 -Symmetrie auf DFT-Niveau mit dem B3LYP-Hybridrichtfunktional optimiert.^[34] Die so erhaltene Elektronendichteverteilung wurde nach Baders QTAIM^[23] mit DGRID^[35] und AIM2000^[36] analysiert.

Eingegangen am 23. März 2009,
veränderte Fassung am 29. April 2009
Online veröffentlicht am 20. Juli 2009

Stichwörter: Elektronendichte · Lithium · Lösungsmittelleffekte · Theoretische Chemie · Zinkate

- [1] a) R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049; b) R. E. Mulvey, *Organometallics* **2006**, 25, 1060; c) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3802.
- [2] J. A. Wanklyn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 107, 125.
- [3] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879; b) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2206.
- [4] D. R. Armstrong, W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, L. M. Hogg, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3775.
- [5] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, C. Talmard, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3459.
- [6] H. Naka, M. Uchiyama, Y. Matsumoto, A. E. H. Wheatley, M. McPartlin, J. V. Morey, Y. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1921.
- [7] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262.
- [8] a) D. Seyferth, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 203, 183; b) D. Seyferth, *Organometallics* **2006**, 25, 2; c) D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, 28, 2.
- [9] a) E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, 16, 2239; b) T. A. Mobley, S. Berger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3070.
- [10] E. Weiss, R. Wolfrum, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 35.
- [11] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 675.
- [12] H. Gornitzka, C. Hemmert, G. Bertrand, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, 19, 112.

- [13] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Ponikwar, H. Nöth, W. Schwarz, *Organometallics* **1998**, 17, 1438.
- [14] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129.
- [15] Cambridge Structural Database, v5.30 (November 2008), Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, **2008**.
- [16] a) K. Thiele, H. Görts, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 555; b) S. R. Boss, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5593.
- [17] D. R. Armstrong, C. Dougan, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, *Organometallics* **2008**, 27, 6063.
- [18] H. R. Barley, W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6018.
- [19] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167.
- [20] a) D. R. Armstrong, E. Herd, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, W. Clegg, L. Russo, *Dalton Trans.* **2008**, 1323; b) W. Clegg, J. Garcia-Alvarez, P. Garcia-Alvarez, D. V. Graham, R. W. Harrington, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, L. Russo, *Organometallics* **2008**, 27, 2654.
- [21] „Lead structures in lithium organic chemistry“: T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, **2004**, S. 47.
- [22] a) H. Barjat, G. A. Morris, S. Smart, A. G. Swanson, S. C. R. Williams, *J. Magn. Reson. Ser. B* **1995**, 108, 170; b) I. Fernández, E. Martínez-Viviente, F. Breher, P. S. Pregosin, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1495.
- [23] R. F. W. Bader in *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [24] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7314.
- [25] R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1943.
- [26] a) T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583; b) C. Lecomte, M. Souhassou, S. Pillet, *J. Mol. Struct.* **2003**, 647, 53; c) C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 399.
- [27] a) P. Macchi, A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 383; b) L. J. Farrugia, C. Evans, M. Tegel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7952; c) C. Gatti, D. Lasi, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 55; d) A. Reisinger, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, M. Presnitz, W. Scherer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8295; e) U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4321; f) L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1251.
- [28] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [29] Bruker AXS Inc., SAINT v7.46A, Madison, WI, USA, **2007**.
- [30] G. M. Sheldrick, SADABS 2007/5, Göttingen, **2007**.
- [31] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112.
- [32] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [33] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [34] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, 123, 714; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; e) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [35] M. Kohout, *DGrid*, Version 4.4, Radebeul, Deutschland, **2008**.
- [36] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 545.