

Schrittweiser Donorbasenaustausch in Anthracenyllithium-verbindungen**

Daniel Stern, Nils Finkelmeier, Kathrin Meindl, Julian Henn und Dietmar Stalke*

Professor Herbert W. Roesky zum 75. Geburtstag gewidmet

Organolithiumverbindungen nehmen als Ausgangsstoffe in der Synthesekemie^[1] sowie in industriellen Prozessen^[2] eine herausragende Stellung ein. Ihr Anwendungsspektrum reicht von der Deprotonierung schwach saurer Reagentien über den Transfer organischer Gruppen bis hin zu anionischen Polymerisationen. Seit den ersten durch Schlenk und Holtz berichteten Synthesen von Lithiumorganylen^[3] und der ersten Festkörperstrukturanalyse einer Substanz dieser Klasse im Jahr 1963 durch Dietrich an tetramerem Ethyllithium^[4] sind viele Alkyl- und Aryllithiumverbindungen strukturell charakterisiert worden.^[5] Es zeigte sich, dass Organolithiumreagentien in Kohlenwasserstoffen oligomer vorliegen und dass der Aggregationsgrad die Reaktivität dieser Verbindungen maßgeblich beeinflusst. Für die beiden in der Synthese am häufigsten eingesetzten Verbindungen, *n*BuLi und *t*BuLi, konnte bereits frühzeitig anhand kryoskopischer und spektroskopischer Messungen der Oligomerisierungsgrad ermittelt werden. So liegt *n*BuLi^[6] als Hexamer und *t*BuLi^[7] als Tetramer vor. Durch Ether wie Diethylether oder THF, insbesondere aber durch tertiäre Amine wie TMEDA oder PMDETA, können diese Oligomere disaggregieren, was zur Reaktivitätssteigerung führt.^[8] Dies wird z. B. durch die Tatsache veranschaulicht, dass sich Toluol mit *n*BuLi in Benzylstellung erst nach Zugabe von TMEDA glatt deprotonieren lässt.^[9] In der Praxis werden oft Gemische aus Donorbasen verwendet, die reaktive Spezies ist hierbei aber meist unbekannt, und die eingesetzten Basenverhältnisse werden empirisch ermittelt. Es wird stillschweigend angenommen, dass die stärkere Donorbase die gesamte Koordinationssphäre am Lithiumatom auffüllt. Strukturanalysen von Komplexen, in denen Organolithiumverbindungen gleichzeitig von mehreren unterschiedlichen Donorbasen koordiniert werden, sind selten, und ihre Reproduzierbarkeit ist meist fraglich.^[10]

Ausgehend von sterisch anspruchsvollen Organolithiumverbindungen wollen wir hier zeigen, dass der Prozess des

Donorbasenaustauschs selektiv und schrittweise abläuft. Die Komplexe $[R(C_{14}H_8)Li \cdot \{Et_2O\}_n \cdot \{THF\}_m]_2$ wurden isoliert und strukturell charakterisiert. Vergleiche der Li-C-Bindungslängen von **1a** ($n=1, m=0, R=Br$), **2b** ($n=1, m=1/2, R=Me$), **3a** ($n=1, m=1, R=Br$), **4c** ($n=1/2, m=3/2, R=Cl$) und **5a** ($n=0, m=2, R=Br$), die Aufschluss über die Polariät der Bindungen geben, sollen dazu dienen, die Reaktivität der gebildeten Komplexe zu vergleichen.

Der Oligomerisierungsgrad, der hauptsächlich vom verwendeten Lösungsmittel abhängt, wird zusätzlich durch den Raumbedarf des Alkyl- bzw. Arylrests beeinflusst und sinkt mit steigender Größe. Beispielsweise liegt *n*BuLi als Hexamer vor, während *t*BuLi ein Tetramer bildet. Durch die Verwendung mehrzähliger Donorbasen lassen sich diese Aggregate weiter bis hin zum Monomer disaggregieren: So nimmt der Aggregationsgrad in der Reihe $[PhLi \cdot Et_2O]_4^{[11]} > [PhLi \cdot TMEDA]_2^{[12]} > [PhLi \cdot PMDETA]^{[13]}$ ab. Bei der Kombination von schwachen einzähligen Donorbasen wie Et_2O mit Organolithiumverbindungen mit großem Raumbedarf entstehen kleine, meist dimere Aggregate, deren Lithiumatom sterisch so stark abgeschirmt ist, dass die Koordinationssphäre nur zum Teil gefüllt werden kann.^[14] Diese Systeme eignen sich besonders, um den Prozess des Donorbasenaustauschs zu untersuchen.

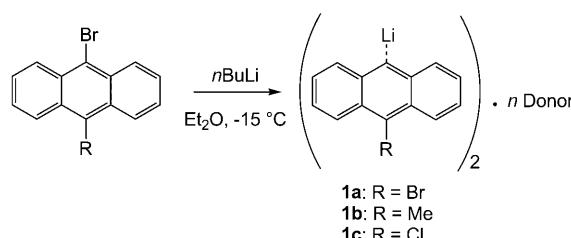
Für die folgenden Untersuchungen wurde Anthracen gewählt, da es formal als ein doppelt *ortho*-substituiertes Benzol angesehen werden kann, und so die Vergleichbarkeit zu diesen in der Literatur allgegenwärtigen Organolithiumverbindungen gegeben ist. Ausgangsmaterialien der lithierten Anthracene stellen die bromierten Derivate dar, die leicht aus der Reaktion der einfach substituierten Anthracene mit elementarem Brom in inerten Lösungsmitteln erhalten werden können.^[15] Unter Verwendung von *n*BuLi ließen sich alle untersuchten Bromanthracene nahezu quantitativ lithieren (Schema 1).^[16]

Die so erhaltenen Aryllithiumverbindungen bilden bei Verwendung von ein- oder zweizähligen Donorbasen stets dimere Aggregate. Wird die Lithiierung bei $-15^{\circ}C$ in Diethylether durchgeführt, so entstehen Komplexe der Zusammensetzung $[R(C_{14}H_8)Li \cdot Et_2O]_2$ (**1**). Elementaranalysen und NMR-Experimente belegen, dass die Lithiumatome in diesen Komplexen die nicht so häufige dreifache Koordination zeigen. Neben dem großen sterischen Anspruch des Anthracengerüsts ist der Raumbedarf des Diethylethermoleküls für diese Koordination entscheidend. Strukturanalysen dieser Komplexe bestätigen diese Ergebnisse und weisen eine für dimere Organolithiumverbindungen ungewöhnliche Orientierung der Carbanionen auf (Abbildung 1).^[17]

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

[**] Wir danken der DNRF und dem Center for Materials Crystallography für Unterstützung sowie der Chemetall GmbH (Frankfurt) für großzügige Chemikalienspenden.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002873> zu finden.



Schema 1. Lithierung substituierter Anthracenderivate ausgehend von den jeweiligen Bromiden unter Bildung dimerer Komplexe.

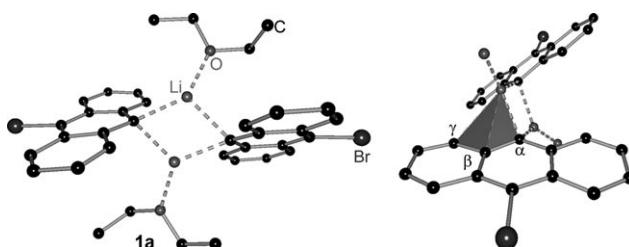
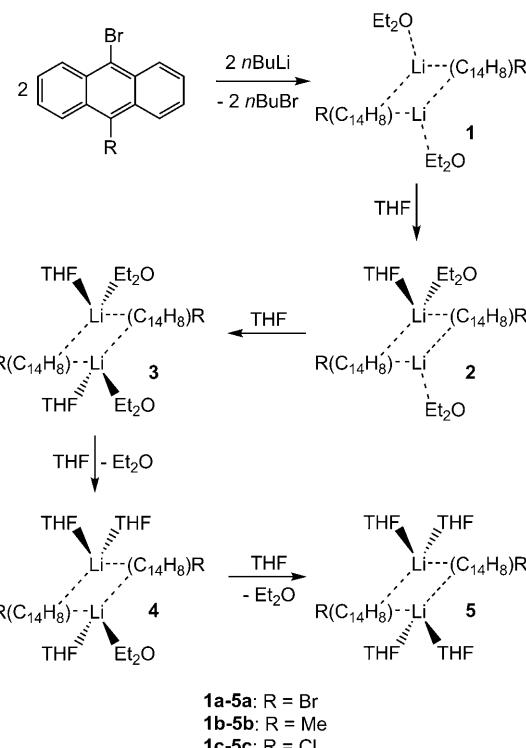


Abbildung 1. Struktur des Komplexes **1a** im Festkörper (links, ohne Wasserstoffatome) und eine Ansicht der allylischen η^3 -Koordination von Li (rechts, ohne Kohlenstoffatome der Ethermoleküle und Wasserstoffatome). Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: $\text{Li1}-\text{C}_\alpha$ 2.211(4), $\text{Li1}-\text{C}_\beta$ 2.720(4), $\text{Li1}-\text{C}_\gamma$ 2.766(5), $\text{Li2}-\text{C}_\alpha$ 2.187(4), $\text{O Li}-\text{C}_\alpha$ 2.202, $\text{O Li}-\text{O}$ 1.910.

Alle untersuchten Etherkomplexe kristallisierten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Kristallen von **1a** enthält die asymmetrische Einheit zwei Dimere. Die Anthracengerüste sind nicht wie erwartet parallel zueinander angeordnet, sondern sie weisen untereinander eine deutliche Torsion von 56.5(2) $^\circ$ auf. Folglich ist auch der zentrale viergliedrige Li_2C_2 -Ring nicht orthogonal zur Ebene der Anthracengerüste orientiert (60.50(15) $^\circ$ und 83.47(13) $^\circ$). Durch diese Stellung der Anthracengerüste wandert das Lithiumatom von der erwarteten orthogonalen Lage auf der Winkelhalbierenden in eine allylische η^3 -Koordination (Abbildung 1, rechts), wie es z.B. für Benzyllithium^[18] oder Picollyllithium^[19] beobachtet wird. Der Abstand des Lithiumatoms zum α -Kohlenstoffatom beträgt 2.211(4) \AA , der zum β -Kohlenstoffatom ist nur um 0.51 \AA größer, der zum γ -Kohlenstoffatom um weitere 0.05 \AA . Die Koordinationssphäre wird jeweils durch ein Diethylethermolekül vervollständigt.

Der Zusatz von genau einem Äquivalent der stärkeren Donorbase THF führt nicht wie erwartet zum Austausch der Donorbase, bei dem eines oder beide Diethylethermoleküle ersetzt würden. Das hinzutretende THF-Molekül bricht die η^3 -Koordination des Lithiumatoms auf und wirkt seinerseits als Donor, da es ein viel höheres Dipolmoment (1.75 D für THF und 1.15 D für Et_2O)^[19] und einen geringeren Raumbedarf hat als Et_2O (Schema 2). Die resultierende Verbindung $[(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{R})]$ (**2**) enthält nun ein dreifach und ein vierfach koordiniertes Lithiumatom. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents THF kann die Koordinationssphäre des zweiten Lithiumatoms unter Bildung des



Schema 2. Mechanismus des stufenweisen Austauschs von Et_2O gegen THF in den Komplexen **1** bis **5**.

gemischtkoordinierten Komplexes $[(\text{THF})_2(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{R})_2]$ (**3**) vervollständigt werden. Die Addition des zweiten THF-Moleküls erfolgt hierbei ausschließlich in der *trans*-Position zum ersten THF-Molekül. Dieses Ergebnis wird jedoch durch DFT-Rechnungen für die Gasphase (B3LYP/6-311G*) nicht bestätigt. In diesen Rechnungen ist das *cis*-Konformer energetisch begünstigt, wenn auch nur um 1.4 kcal mol⁻¹.^[20]

Erst der Zusatz von mindestens drei Äquivalenten THF führt zu einem Austausch der schwächeren Donorbase Et_2O und liefert $[(\text{THF})_3(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{R})_2]$ (**4**), in dem nun drei THF-Moleküle und ein Diethylethermolekül vorliegen. Ab vier Äquivalenten THF ist der Austausch komplett, und es liegt der reine THF-Komplex $[(\text{THF})_4\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{R})]$ (**5**) vor. Nach der Zugabe des zweiten Äquivalents THF sind die Lithiumatome vierfach koordiniert, und sie benötigen keine π -Elektronendichte mehr, sodass die Anthracengerüste nun wie erwartet parallel zueinander orientiert sind (Abbildung 2). Die Li-C-Bindungslängen sind ein Indiz für die Reaktivität der einzelnen Komplexe, da angenommen werden kann, dass die Polarität mit zunehmender Bindungslänge abnimmt und die Bindung in polaren Lösungsmitteln leichter spaltbar ist. Wie erwartet nehmen die Li-C-Bindungslängen von **1** zu **5** zu, da der bessere Donor THF mehr Elektronendichte zur Verfügung stellt und daher die Lithium-Carbanion-Wechselwirkung schwächer wird. Dieselben Tendenzen zeigen sich bei vielen bereits bekannten Organolithiumverbindungen.^[14a] Überraschend ist jedoch, dass sie ihr Maximum bei dem gemischtkoordinierten Komplex **3** und nicht bei dem vollständig mit THF koordinierten Komplex **5** erreichen. Dies illustriert

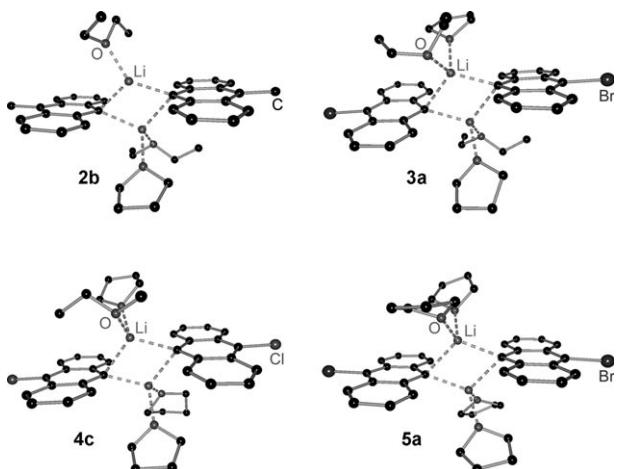


Abbildung 2. Strukturen der Komplexe **2b**, **3a**, **4c** und **5a** im Festkörper (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: \varnothing Li–C $_{\alpha}$ 2.276 (**2b**), 2.3183 (**3a**), 2.307 (**4c**), 2.299 (**5a**), \varnothing Li–O 1.992 (**2b**), 2.035 (**3a**), 2.036 (**4c**), 1.985 (**5a**).

das Zusammenspiel von Donorfähigkeit und Raumbedarf. Ein hohes Maß an Elektronendichte, geliefert durch den Donor, muss nicht zwangsläufig zum reaktivsten Komplex mit der längsten Li-C-Bindung führen.

Um die Hypothese von steigender Reaktivität mit zunehmender Zahl an koordinierten THF-Molekülen und damit von zunehmenden Li-C $_{\alpha}$ -Bindungslängen zu überprüfen, haben wir die energetisch günstigsten Strukturen für **1–5** in der Gasphase berechnet (B3LYP/6-311G*).^[20] Die so erhaltenen Bindungslängen werden im Folgenden mit den experimentell bestimmten Bindungslängen verglichen. Letztere werden von der Theorie in guter Übereinstimmung reproduziert mit der Tendenz, lange Bindungen weiter zu verlängern (siehe die Hintergrundinformationen).^[21] Die Zugabe der ersten beiden Äquivalente THF hat offensichtlich eine deutliche Auswirkung auf die gemittelten Bindungslängen, während das dritte und vierte Äquivalent die Bindungslängen weniger stark beeinflussen.

Die Energien von HOMO und LUMO stellen ein Maß für die Reaktivität eines Moleküls bezüglich eines elektrophilen bzw. nukleophilen Angriffs dar.^[22] Ihre Absolutwerte können von der Gesamtzahl der im Molekül enthaltenen Elektronen abhängen, da diese die Zahl der Molekülorbitale bestimmt. Es ist deshalb ratsam, nur Moleküle mit dem gleichen Substituenten R zu vergleichen. Da die betrachteten Substanzen als Nukleophile reagieren, ist ihre Reaktivität gegenüber elektrophilen Angriffen wichtig, die durch die HOMO-Energie angezeigt wird.^[22] Je höher die HOMO-Energie ist, desto leichter wird Elektronendichte in ein Akzeptororbital abgegeben.

Abbildung 3 zeigt den Anstieg der HOMO-Energie mit zunehmenden Äquivalenten an THF und mit zunehmenden gemittelten Bindungslängen für R = Br. Ähnliche Kurvenverläufe mit geringfügig abweichenden Absolutwerten werden für R = Me und R = Cl erhalten. Es ist zu beachten, dass in Abbildung 3 zwei verschiedene Skalen verwendet werden. Während die Bindungslängen (sowohl berechnet als auch experimentell bestimmt) ein Maximum für **3** aufweisen

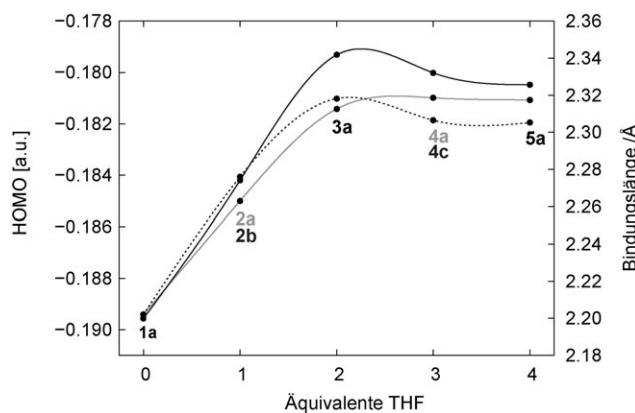


Abbildung 3. Korrelation zwischen HOMO-Energien als Maß der Reaktivität und gemittelten Li-C $_{\alpha}$ -Bindungslängen in den Komplexen **1–5**. Die HOMO-Energien wurden nur für Verbindungen mit R = Br ermittelt. Dunkelgraue Linie: berechnete Bindungslängen für **1a**, **2b**, **3a**, **4c**, **5a**; gestrichelte Linie: experimentell bestimmte Bindungslängen für **1a**, **2b**, **3a**, **4c**, **5a**; hellgraue Linie: HOMO-Energien für **1a**, **2a**, **3a**, **4a**, **5a**.

(zwei THF, zwei Et₂O), erreichen die HOMO-Energien für **3** ein Plateau. Folglich wird die Hypothese steigender Reaktivität mit zunehmenden Li-C $_{\alpha}$ -Bindungslängen von den Gasphasenrechnungen gestützt, sofern der Substituent R unverändert bleibt. Der kinetische Effekt der beiden THF- und der beiden deutlich sperrigeren Et₂O-Donormoleküle wird von diesen Rechnungen jedoch nicht widergespiegelt.

Die hier beschriebene schrittweise Koordination und der Austausch von Donorbasen an derselben Organolithiumverbindung sowie die Verfolgung dieses Prozesses durch Strukturanalyse sind beispiellos. Durch stöchiometrische Zugabe einer zweiten Donorbase ist es zweifellos möglich, die Zusammensetzung eines gemischtkoordinierten Komplexes mit verschiedenen Donorbasen genau einzustellen. Die Li-C-Bindungslängen und somit die Reaktivität steigen nicht linear mit den zugegebenen Äquivalenten des stärkeren Donors an. Die benötigten Mengen an Donorbasen zur Reaktivitätssteigerung lassen sich weitaus genauer einstellen als bisher angenommen. Die Bildung von gemischtkoordinierten Komplexen sollte bei der Wahl der Reaktionsbedingungen für eine Organolithiumverbindung unbedingt berücksichtigt werden. Gerade bei Reaktionen, in denen mehrere funktionelle Gruppen vorliegen, könnte die Feineinstellung der Reaktivität durch die Bildung von gemischtkoordinierten Komplexen der entscheidende Schritt zu höherer Regio- und Enantioselektivität sein.

Experimentelles

- Eine Suspension von 10 mmol des jeweiligen Bromanthracens in 80 mL Diethylether wurde bei –15°C über 30 min mit genau 10 mmol einer *n*BuLi-Lösung (2.25M in Hexan) versetzt und weitere 30 min bei 0°C gerührt, sodass eine klare orange Lösung erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und auf –78°C gekühlt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan (5–10 mL) gewaschen und ca. 10 min im Vakuum getrocknet. Zur Kristallisation wurden 0.5 g **1** in 10 mL kaltem Diethylether gelöst. Ungelöste An-

teile wurden abfiltriert, und die Lösung wurde bei -25°C aufbewahrt. Nach 24 h wurden Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Zur Kristallisation von **2–5** wurde 0.1 mmol **1** in 10 mL Diethylether gelöst, auf -15°C gekühlt und langsam mit den entsprechenden Äquivalenten an kaltem THF versetzt. Falls dabei ein Feststoff entstand, wurde dieser abfiltriert. Die Lösung wurde bei -25°C aufbewahrt. In der Regel wurden nach 24 h bis max. einer Woche Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Eingegangen am 12. Mai 2010
Online veröffentlicht am 2. August 2010

Stichwörter: Anthracen · Carbanionen · Ligandenaustausch · Lithium

- [1] a) B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1974**; b) „Theoretical studies of aggregation of lithium compounds“ A.-M. Sapse, D. C. Jain, K. Raghavachari in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1995**, S. 45; c) J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis* Elsevier Pergamon, Oxford, **2002**; d) „Organoalkali Chemistry“: M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, New York, **2004**, S. 1; e) I. Objartel, H. Ott, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2373; f) H. Ott, U. Pieper, D. Leusser, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2978.
- [2] a) „Organolithium Compounds—Industrial Applications and Handling“: F. Totter, P. Rittmeyer in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, New York, **1994**; b) T. L. Rathman, W. F. Bailey, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, 13, 144.
- [3] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262.
- [4] a) H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 681; b) H. J. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 291.
- [5] a) E. A. C. Lucken, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 197; b) E. Weiss, G. Henken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 265; c) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedemann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 79; d) T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580; e) U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5507; f) R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6048; g) B. Teale, A. F. M. Maqsudur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 267.
- [6] a) D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 2058; b) I. Craubner, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **1966**, 51, 225; c) H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4664; d) T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 365.
- [7] a) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 654; b) L. D. McKeever, R. Waack, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 750; c) W. M. Scovell, B. Y. Kimura, T. G. Spiro, *J. Coord. Chem.* **1971**, 1, 107; d) W. McLean, P. T. Murray, T. Baer, R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 2715.
- [8] Übersichten: a) S. Akiyama, J. Hooz, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 4115; b) R. R. Fraser, T. S. Mansour, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 331; c) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 448; d) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320. NMR-Studien finden sich z. B. in: e) J. M. Gruver, L. R. Liou, A. J. McNeil, A. Ramirez, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7743; f) T. S. De Vries, A. Goswami, L. R. Liou, J. M. Gruver, E. Jayne, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13142; g) K. J. Kolonko, M. M. Biddle, I. A. Guzei, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11525; h) H. J. Reich, W. H. Sikorski, A. W. Sanders, A. C. Jones, K. N. Plessel, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 719.
- [9] G. G. Eberhardt, W. A. Bute, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2928.
- [10] a) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2303; b) C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13672.
- [11] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5320.
- [12] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3157.
- [13] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 215.
- [14] Übersicht: a) „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; b) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 1.
- [15] O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1795.
- [16] a) G. Schwab, D. Stern, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5242; b) G. Schwab, D. Stern, D. Leusser, D. Stalke, *Z. Naturforsch. B* **2008**, 62, 711; c) Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschlacht, H. Ihmels, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 783.
- [17] Kristallographische Daten: Schockgekühlte Kristalle wurden mithilfe von X-TEMP2 [T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615] ausgewählt und auf ein BrukerSMART-APEXII Quazar-Diffraktometer mit D8-Goniometer (100 K, Mo K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; INCOATEC-Quaza-Spiegeloptik) appliziert. Die Daten von **2b** und **5a** wurden auf einem Bruker-APEXII Ultra-Diffraktometer mit D8-Goniometer aufgenommen (100 K, Mo K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; INCOATEC-Helios-Spiegeloptik). Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS) und nach dem Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit SHELXL [G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112] verfeinert. Die Kristalldaten sind unter CCDC-775594 (**1a**), -775595 (**2b**), -775596 (**3a**), -775597 (**4c**) und -766244 (**5a**) hinterlegt und können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter www.ccdc.cam.ac.uk/data-request/cif abgerufen werden. Raumgruppen, Zellparameter und R -Werte mit [$I > 2\sigma(I)$]: **1a**: $P\bar{1}$, $a = 14.978(12)$ Å, $\alpha = 63.9660(10)$, $\beta = 87.2590(10)$, $\gamma = 82.3670(10)$ °, $wR2 = 0.0802$, $R1 = 0.0308$; **2b**: $P\bar{1}$, $a = 8.369(2)$, $b = 15.2917(12)$ Å, $c = 17.613(5)$ Å, $\alpha = 99.325(3)$, $\beta = 101.564(3)$, $\gamma = 94.111(3)$ °, $wR2 = 0.1056$, $R1 = 0.0419$; **3a**: $P\bar{1}$, $a = 12.3301(18)$, $b = 12.3701(19)$, $c = 14.456(2)$ Å, $\alpha = 82.039(3)$, $\beta = 66.565(3)$, $\gamma = 75.547(2)$ °, $wR2 = 0.0961$, $R1 = 0.0411$; **4c**: $P\bar{1}$, $a = 12.269(2)$, $b = 12.412(2)$, $c = 14.318(3)$ Å, $\alpha = 81.590(3)$, $\beta = 67.146(3)$, $\gamma = 73.993(3)$ °, $wR2 = 0.1557$, $R1 = 0.0618$; **5a**: $P\bar{1}$, $a = 12.477(2)$, $b = 17.529(3)$, $c = 19.792(3)$ Å, $\alpha = 64.145(2)$, $\beta = 78.978(2)$, $\gamma = 89.269(2)$ °, $wR2 = 0.0992$, $R1 = 0.0451$. Weitere Einzelheiten über die Strukturbestimmungen und die computerchemischen Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [18] a) M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, 4, 2117; b) S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1150.
- [19] CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), Chemical Rubber Publishing Company, Boca Raton, **2006**.
- [20] Gaussian09 (Revision A.02), M. J. Frisch et al., **2009**, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [21] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, **2007**.
- [22] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 722.