

# Reines $\alpha$ -metalliertes Benzyllithium durch eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung\*\*

Tanja Tatic, Stefanie Hermann, Michael John, Antoine Loquet, Adam Lange und Dietmar Stalke\*

Im Gedenken an Gernot Boche

Das chemische Verhalten von Organolithiumverbindungen zu verstehen ist schwierig, da es im Reaktionsmedium zur Bildung einer Reihe von Aggregaten kommt.<sup>[1]</sup> Es ist daher von zentraler Bedeutung, die molekulare Struktur dieser Verbindungen zu kennen, um die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität zu verstehen.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier von der Deaggregation des Trimethylsilylmethylolithium-Hexamers **1**<sup>[3]</sup> und der anschließenden Deprotonierung von Toluol, die zu reinem kristallinem Benzyllithium in ligandestabilisierter Form führt. Die daraus resultierenden Strukturen weisen für die lithiumorganische Chemie neue Koordinationsmotive auf. Festkörperstrukturen von Verbindungen des Typs [(Donor)-MCH<sub>2</sub>Ph]<sub>n</sub>, M = s-Block-Metall, sind bereits bekannt<sup>[4]</sup> und wurden auch theoretisch untersucht.<sup>[5]</sup> Benzyllithium ist ein industriell wichtiges Ausgangsmaterial und wird z. B. in der Arzneimittelproduktion und für Polymerisationsreaktionen verwendet. Jedoch ist es schwierig, Benzyllithium in der benötigten hohen Reinheit herzustellen.<sup>[6]</sup> (Poly)metallierungen, bevorzugt in der *meta*- und *para*-Ringposition, treten als Nebenreaktionen auf, wenn Toluol mit *n*BuLi/tmeda umgesetzt wird. Dies konnte durch Umsetzen der Produkte mit Trockeneis nachgewiesen werden.<sup>[7]</sup> Interessanterweise beobachteten wir die Bildung von reinem Benzyllithium als Einkristall-Einkristall-Übergang von farblosen zu gelben Kristallen (Abbildung 1).

Wurden Toluol und die Donorbase Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OMe bei -25 °C zu einer Lösung von **1** in Hexan gegeben, fielen nach einiger Zeit farblose Kristalle aus. Nach einigen Tagen verschwanden diese zugunsten von gelben Kristallen. Die



Abbildung 1. Mikroskopaufnahme der Kristallumwandlung (farblos: reaktives Intermediat, gelb: Benzyllithiumverbindung).

Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich bei den farblosen Kristallen um das dimere Addukt  $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}) \cdot (\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3)]_2$  (**2**) handelt, das in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert. Das zentrale Strukturmotiv ist ein planarer, viergliedriger Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring mit rhombischer Form (Schema 1). <sup>1</sup>H-DOSY-Experimente von **2** gelöst in [D<sub>8</sub>]Toluol ergaben für die LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>- bzw. Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OMe-Signale Diffusionskoeffizienten von lg( $D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) = -9.01 bzw. -8.96. Dadurch lässt sich die Aussage treffen, dass **2** in Lösung ebenfalls als Dimer vorliegt, wobei der Ligand zu 88 % koordiniert wird. Dies wird durch den Diffusionskoeffizienten des freien Liganden in [D<sub>8</sub>]Toluol gestützt (lg( $D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) = -8.96).<sup>[8]</sup> Die gelben Kristalle wiederum wurden als das tetramere Addukt  $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}) \cdot (\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_4$  (**3**) identifiziert (Schema 1).

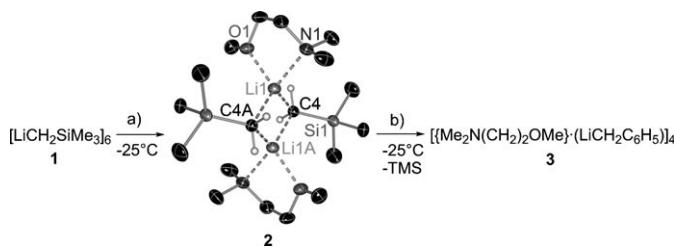
Die tetramere Benzyllithiumverbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Das zentrale Strukturmotiv ist ein planarer achtgliedriger Li<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Ring mit einer kristallographischen zweizähligen Rotationsachse in der Ringmitte und senkrecht zur Li<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Ebene. Die vier Lithiumatome bilden ein Rechteck (Li···Li···Li gemittelt 90.00°, Abbildung 2).

Die zweizähnige Donorbase Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OMe koordiniert die Lithiumatome als Chelat-, nicht als Brückenligand.

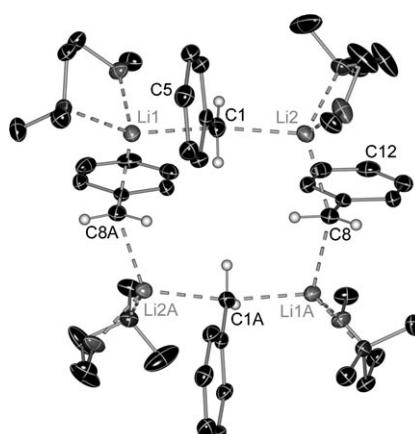
[\*] T. Tatic, S. Hermann, Dr. M. John, Prof. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-39-3459  
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de  
Dr. A. Loquet, Dr. A. Lange  
Festkörper-NMR-Spektroskopie  
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie  
Am Faßberg 11, 37077 Göttingen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Schwerpunktprogramm 1178), das von der DNRF finanzierte Centre of Materials Crystallography und das durch das Land Niedersachsen finanzierte Doktorandenprogramm „Catalysis for Sustainable Synthesis“ gefördert. A. Lange wurde vom Emmy-Noether-Programm der DFG und A. Loquet von der EMBO unterstützt. Wir danken der CHEMETALL für Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102068> zu finden.

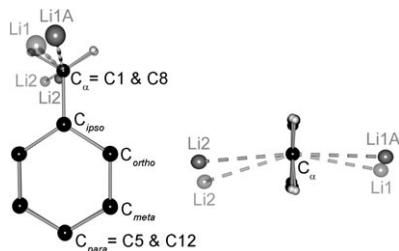


**Schema 1.** Reaktion von Trimethylsilylmethylolithium (**1**) über das reaktive Intermediat **2** zu **3**. a)  $-25^{\circ}\text{C}$ , 1 Äquiv.  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ , Hexan, 2 Äquiv. Toluol; b)  $-25^{\circ}\text{C}$ ; anisotrope Auslenkungsparameter von **2** mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt (nur frei verfeinerte Wasserstoffatome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] von **2**: Li1-O1 205.7(2), Li1-N1 215.2(2), Li1-C4 223.6(2), Si1-C4 182.49(11); Li1-C4-Li1A 66.16(8), C4-Li1-C4A 113.84(8).



**Abbildung 2.** Struktur von **3** im Kristall mit anisotropen Auslenkungsparametern für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (nur frei verfeinerte Wasserstoffatome abgebildet). Mit „A“ sind Atome gekennzeichnet, die durch eine zweizähliges Drehachse orthogonal zum achtgliedrigen Ring „entstehen“.

Es sind keine signifikanten intermolekularen Kontakte zu beobachten. Der Ring enthält zwei verschiedene Benzylgruppen, die alternierend angeordnet sind (Abbildung 2) und jeweils durch zwei Lithiumatome koordiniert werden. Der  $\text{Li}-\text{C}_{\alpha}\text{-Li}$ -Winkel ist für die zwei Benzyltypen unterschiedlich (Abbildung 3 und Tabelle 1). Jedes  $\text{C}_{\alpha}$ -Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wie bereits durch Rechnungen an  $\text{CH}_3\text{Li}_2^+$ -Kationen vorausgesagt wurde.<sup>[9]</sup>



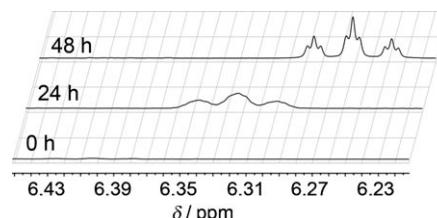
**Abbildung 3.** Überlagerung der zwei Benzyllithiumumgebungen (links) und Blick entlang der  $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{ipso}$ -Bindung in **3** (rechts).

**Tabelle 1:** Strukturdaten von **3** (siehe Abbildung 3); Winkel in  $^{\circ}$ , Abstände in pm.

gewinkelt (transparent)	gerade (ausgefüllt)		
Li1-C1 $_{\alpha}$ -Li2	151.99(10)	Li1A-C8 $_{\alpha}$ -Li2	169.28(9)
Li1-C1	228.9(2)	Li1A-C8	231.4(2)
Li2-C1	231.5(2)	Li2-C8	230.9(2)
Li1-C1-C5	90.0	Li1A-C8-C12	94.7
Li2-C1-C5	92.0	Li2-C8-C12	93.8

Bis heute sind nur zwei Strukturen von Benzyl-Alkalimetall-Komplexen bekannt, die ebenfalls das Strukturmotiv eines achtgliedrigen Rings zeigen, der alternierend aus Metall- und Kohlenstoffatomen besteht. In beiden Fällen fungieren tmeda-Moleküle als Liganden:  $[\text{Li}_{1.67}\text{Na}_{2.33}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot(\text{tmeda})_4]$ <sup>[4e]</sup> und  $[\text{tmeda}\cdot(\text{NaCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ .<sup>[4i]</sup> Die Struktur von **3** ist um so bemerkenswerter, als bislang eine derartige Aggregation zu einem achtgliedrigen Ring durch Komplexbildung einer zweizähnigen Donorbase in reinen Lithiumtetrameren als „sterisch verboten“ galt.<sup>[4e]</sup>

Um die Bildung von **3** besser zu verstehen, wurde eine NMR-Reaktivitätsstudie durchgeführt (Abbildung 4). Die Spektren wurden im Abstand von 24 Stunden aufgenommen und zeigen das Ansteigen der Intensität der Signale von **3**.



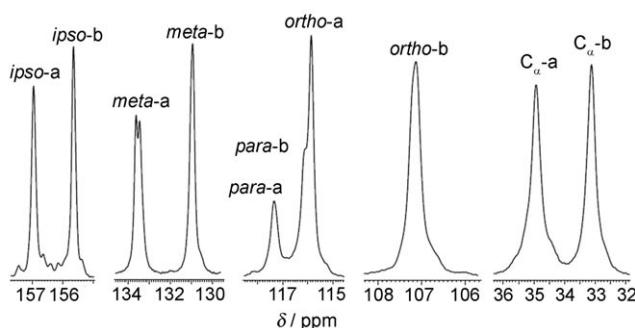
**Abbildung 4.**  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Umwandlung von **2** in **3** (*para*-H-Atome).

Nach 24 Stunden waren die ersten Signale der *para*-H-Atome deutlich erkennbar, und nach 48 Stunden war die Kopplung zu den *meta*- und *ortho*-H-Atomen vollständig aufgelöst.  ${}^1\text{H}$ -DOSY-Experimente von **3** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  ergaben wiederum sehr ähnliche Diffusionskoeffizienten für die  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ - und  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ -Signale mit  $\lg(D/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = -9.04$  bzw.  $-8.98$ , woraus gefolgert werden kann, dass der Ligand in Lösung zu 90% an die Organolithiumverbindung gebunden ist (siehe Hintergrundinformationen). Da auch die Diffusionskonstanten von **3** und **2** ähnlich sind, liegt wahrscheinlich **3** in Toluol ebenfalls als Dimer vor.

Diese Vermutung wird durch weitere NMR-Experimente gestützt. Die  ${}^1J_{\text{H},\text{C}}$ -Kopplungskonstanten können dazu herangezogen werden, den Grad der Delokalisierung am Benzylanion zu bestimmen. Untersuchungen von Boche et al. haben ergeben, dass bei einem pyramidalen ( $\text{sp}^3$ ) Benzylanion diese Kopplungskonstante 125 Hz beträgt, bei einer planaren ( $\text{sp}^2$ )  $\text{CH}_2$ -Gruppe dagegen 167 Hz.<sup>[4a]</sup> Die  ${}^1J_{\text{H},\text{C}}$ -Kopplungskonstante von **3** in Lösung spricht mit einem Wert von 127 Hz für einen wesentlich größeren  $\text{sp}^3$ -Charakter als im Festkörper. Die  ${}^1J_{\text{H},\text{C}}$ -Kopplungskonstante der monome-

ren Verbindung **4** beträgt 134 Hz, was hier auf einen etwas geringeren  $sp^3$ -Charakter als bei Verbindung **3** hinweist (siehe unten, Abbildung 6, siehe auch Lit. [4f]).

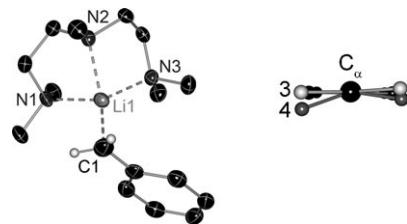
Mit Verbindung **3** wurden außerdem Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente durchgeführt. Die Probe wurde unter Argon in einem 4-mm-MAS-Rotor präpariert und das Spektrum bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz und einer  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Hochleistungsentkopplung mit einer Radiofrequenzamplitude von 90 kHz gemessen (Abbildung 5, vollständiges Spektrum in den Hintergrundinformationen). Wie



**Abbildung 5.** Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** (nur benzyliche Signale); Aufnahme mit einem 20-T-WB-NMR-Spektrometer.

erwartet weicht dieses Spektrum von dem in Lösung gemessenen ab und zeigt für jedes unabhängige Benzylanion in der asymmetrischen Einheit einen eigenen Signalsatz (gekennzeichnet mit a und b). Eine Kopplung zwischen  $\text{C}_\alpha$ - und  $^7\text{Li}$ -Atomen konnte nicht aufgelöst werden, aber eine Linienverbreiterung gegenüber den  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-a}$ - und  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-b}$ -Signalen ist deutlich erkennbar (ungefähr 80 Hz statt ungefähr 33 Hz).

Gegenwärtig sind nur drei monomere Strukturen von Benzyllithium bekannt:  $[(\text{thf})\cdot(\text{tmesta})\cdot(\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ ,<sup>[4a]</sup>  $[(\text{Me}_3\text{tacn})\cdot(\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ ,<sup>[4b]</sup> und  $[(\text{Me}_6\text{tren})\cdot(\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ .<sup>[4f]</sup> Wir stellen nun die kristalline monomere Verbindung  $[(\text{pmmdta})\cdot(\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**4**) vor, die aus **1** in Gegenwart von pmmdta und Toluol entsteht (Abbildung 6). In diesem Fall kristallisierte kein reaktives Intermediat, da dessen Tendenz zur Deprotonierung von Toluol zu hoch ist. Vielmehr trat bei der Zugabe von Toluol zur Reaktionslösung ein sofortiger



**Abbildung 6.** Links: Struktur von **4** im Kristall mit anisotropen Auslenkungsparametern für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (nur frei verfeinerte Wasserstoffatome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Li1-N1 216.3(5), Li1-N2 209.9(5), Li1-N3 223.6(2), Li1-C1 211.4(5). Rechts: Überlagerung der Benzylanionen von **3** und **4** entlang der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{ipso}}$ -Bindung, um die zwei verschiedenen  $\text{H-C}_\alpha\text{-H}$ -Anordnungen zu verdeutlichen.

Farbumschlag von Farblos zu Gelb auf. Das bei Abwesenheit von Toluol auftretende ebenfalls monomere Zwischenprodukt wurde bereits als  $[(\text{pmmdta})\cdot(\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3)]$  (**5**) charakterisiert.<sup>[3b]</sup> Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 6). Die Winkel zwischen der  $\text{Li-C}_\alpha$ -Bindung und einer Linie zwischen  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_{\text{para}}$  sind nahe 90° (88.7° und 92.8°), woraus folgt, dass sich das Kation jeweils orthogonal über dem  $\text{C}_\alpha$ -Atom befindet. Die Torsionswinkel, an denen die  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome beteiligt sind, betragen 31.1 und 31.9°. Bei einer tetraedrischen Koordination des benzylischen  $\text{C}_\alpha$ -Atoms würden die Beträge dieser Torsionswinkel 60° ausmachen.

Wir haben hier die quantitative Synthese des Benzylolithiumtetramers  $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\cdot(\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_4$  aus der dimeren Verbindung  $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\cdot(\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3)]_2$  unter  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Verfolgung des Reaktionsfortschritts beschrieben sowie den Befund, dass aus dem monomeren Komplex  $[(\text{pmmdta})\cdot(\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3)]$  sofort das Produkt  $[(\text{pmmdta})\cdot(\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$  gebildet wird. Damit ist ein unkomplizierter Zugang zu kommerziell interessantem kristallinem Benzyllithium eröffnet. Zurzeit untersuchen wir die Möglichkeit, diesen Syntheseweg auf andere aliphatische Systemen, die ebenfalls schwierig zu metallieren sind, zu übertragen.

## Experimentelles

**2–4:** Trimethylsilylmethylolithium (**1**) in Hexan wurde bei  $-25^\circ\text{C}$  unter Schutzgas mit 1.5 Äquiv. der Donorbase  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$  (**2**, **3**) oder pmmdta (**4**) versetzt. Toluol wurde zur Kristallisation von **3** und **4** zugefügt. Die Kristallisationen erfolgten im Tiefkühlschrank. Die Kristallausbeuten betragen beim ersten Ansatz unter nichtoptimalen Bedingungen: 48 (**2**), 54 (**3**), 69% (**4**).

**2:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -2.12$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Li}$ ), 0.29 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.02 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.05–2.11 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.13 ppm (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ );  $^7\text{Li}$ -NMR (117 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.16$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{Li}$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -6.3$  ( $\text{CH}_2\text{Li}$ ), 6.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 58.1 ( $\text{CH}_2$ ), 59.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.0 ppm ( $\text{OCH}_2$ );  $^{29}\text{Si}$ -NMR (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.70$  ppm (s); Elementaranalyse (%): gef.: C 54.31, H 12.14, N 7.32; ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ : C 54.78, H 12.26, N 7.10.

**3:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.69$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Li}$ ), 2.04 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.10 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.15 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.28 (m, 1H,  $para\text{-H}$ ), 6.68 (m, 2H,  $ortho\text{-H}$ ), 6.84 ppm (m, 2H,  $meta\text{-H}$ );  $^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.07$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{Li}$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 31.7$  ( $\text{CH}_2\text{Li}$ ), 45.4 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 58.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 59.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 109.6 ( $ortho\text{-C}$ ), 119.4 ( $para\text{-C}$ ), 128.5 ( $meta\text{-C}$ ), 155.9 ppm ( $ipso\text{-C}$ ). Elementaranalyse (%): gef.: C 70.86, H 9.87, N 7.10; ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_4$ : C 71.62, H 10.02, N 6.96.

**4:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.96$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Li}$ ), 2.25 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.36 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.08 (m, 1H,  $para\text{-H}$ ), 6.56 (m, 2H,  $ortho\text{-H}$ ), 6.91 ppm (m, 2H,  $meta\text{-H}$ );  $^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.20$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{Li}$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 36.2$  ( $\text{CH}_2\text{Li}$ ), 44.1 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 45.8 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 54.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 57.7 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 105.9 ( $ortho\text{-C}$ ), 117.0 ( $para\text{-C}$ ), 128.5 ( $meta\text{-C}$ ), 160.3 ppm ( $ipso\text{-C}$ ); Elementaranalyse (%): gef.: C 69.98, H 12.03, N 16.57; ber.t für  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{LiN}_3$ : C 70.28, H 11.14, N 15.48.

Kristallstrukturanalysen: Die Einkristalle wurden in Inertöl unter Schutzgas mithilfe einer speziellen Tieftemperaturtechnik präpariert.<sup>[10]</sup> Die Beugungsdaten von **2**, **3** und **4** wurden bei 100(2) K

auf einer INCOATEC-Mikrofokus-Quelle<sup>[11]</sup> mit spiegelmonochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), ausgerüstet mit einem Smart-Apex-II-Detektor von Bruker, aufgenommen. Die Strukturen wurde mithilfe von direkten Methoden mit SHELXS gelöst und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  mit SHELXL verfeinert.<sup>[12]</sup> Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome an nicht fehlgeordneten C<sub>*a*</sub>-Positionen wurden in der Fourier-Differenzdarstellung lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Positionen der anderen Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell gesetzt und in die Verfeinerung einbezogen.

**2:** Li<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,  $M = 394.64 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 7.6190(7)$ ,  $b = 18.5142(16)$ ,  $c = 9.8057(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.5560(10)^\circ$ ,  $V = 1359.8(2) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.142 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , 26481 gesammelte Reflexe, 3113 unabhängige Reflexe,  $R_\text{int} = 0.0292$ , 132 verfeinerte Parameter,  $R1(\text{alle Daten}) = 0.0366$ ,  $R1[I > 2\sigma(I)] = 0.0332$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.0893$ ,  $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.0869$ , GOF = 1.085, max./min. Restelektronendichte 0.325/−0.184 e $\text{\AA}^{-3}$ .

**3:** Li<sub>4</sub>C<sub>48</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,  $M = 804.92 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe C2/c,  $a = 2429.0(5)$ ,  $b = 889.00(18)$ ,  $c = 2452.9(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 111.23(3)^\circ$ ,  $V = 4.9355(17) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.066 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , 64798 gesammelte Reflexe, 6888 unabhängige Reflexe,  $R_\text{int} = 0.0346$ , 342 verfeinerte Parameter, 175 Restraints,  $R1(\text{alle Daten}) = 0.0577$ ,  $R1[I > 2\sigma(I)] = 0.0452$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1281$ ,  $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.1190$ , GOF = 1.058, max./min. Restelektronendichte 0.410/−0.385 e $\text{\AA}^{-3}$ .

**4:** LiC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>,  $M = 271.37 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 1538.8(10)$ ,  $b = 1337.9(8)$ ,  $c = 1706.8(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.381(11)^\circ$ ,  $V = 3.51(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.060 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , 31672 gesammelte Reflexe, 4068 unabhängige Reflexe,  $R_\text{int} = 0.0826$ , 387 verfeinerte Parameter,  $R1(\text{alle Daten}) = 0.0682$ ,  $R1[I > 2\sigma(I)] = 0.0500$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1298$ ,  $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.1198$ , GOF = 1.078, max./min. Restelektronendichte 0.270/−0.208 e $\text{\AA}^{-3}$ .

Eingegangen am 23. März 2011

Online veröffentlicht am 6. Juni 2011

**Stichwörter:** Aggregation · Carbanionen · Lithium · N,O-Liganden · Röntgenbeugung

- [1] a) W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Adv. Carbanion Chem.* **1992**, *1*, 89; b) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501; c) *Organonalkali Reagents in Organometallics in Synthesis, A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, New York, **2002**; d) J. Clayden in *Organolithiums: Selectivity for Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: J. E. Baldwin, R. M. Williams), Elsevier, Oxford, **2002**; e) „Lead structures in lithium organic chemistry“ : T. Stey, D. Stalke in *The chemistry of organolithium compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**.
- [2] a) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448; b) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320; c) V. Capriati, S. Florio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4152.

- [3] a) B. Tecle, A. F. M. Maqsudur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 267; b) T. Tatic, H. Ott, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3765; c) T. Tatic, K. Meindl, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4562.
- [4] [(Donor)MCH<sub>2</sub>Ph]<sub>*n*</sub>: a) M = Li, Donor = thf, tmeda,  $n = 1$ : W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303; b) M = Li, Donor = *N,N,N',N'*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan,  $n = 1$ : J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3273; c) M = Li, Donor = dabco,  $n = \infty$ : S. P. Patterson, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150; d) M = Li, Donor = Et<sub>2</sub>O,  $n = \infty$ : M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117; e) M = Li<sub>0.42</sub>Na<sub>0.58</sub>, Donor = tmeda,  $n = 4$ : D. R. Baker, W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, *Organometallics* **1994**, *13*, 4170; f) M = Li, Na, K, Donor = Me<sub>6</sub>tren,  $n = 1$ : M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364; g) M = 2 Li, Mg, Donor = tmeda,  $n = 4$ : B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 366; h) M = 2Li, Ca, Donor = tmeda,  $n = 4$ : M. A. Guino-o, C. F. Campana, K. Ruhland-Senge, *Chem. Commun.* **2008**, 1692; i) M = Na, Donor = tmeda,  $n = 4$ : C. Schade, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2484; j) M = Na, Donor = pmdata,  $n = \infty$ : S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 293; k) M = K, Rb, Donor = pmdata,  $n = \infty$ : D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528.
- [5] Beispiel: M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2459.
- [6] a) B. J. Wakefield in *Organolithium Methods* (Hrsg.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Reed), Academic Press, London, **1994**, S. 21–47; b) I. Natori, S. Natori, H. Sekikawa, T. Takahashi, K. Ogino, K. Tsuchiya, H. Sato, *Polymer* **2010**, *51*, 1501; c) A. Lennartson, J. Sundberg, T. Wiklund, G. Hilmersson, M. Hakansson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3029.
- [7] a) C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 10; b) M. Hage, C. A. Ogle, T. L. Rathman, J. L. Hubbard, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 777.
- [8] D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. G. Williard, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270.
- [9] a) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 527; b) „Theoretical studies in organolithium chemistry“: E. D. Jemmis, G. Gopakumar in *The chemistry of organolithium compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 1–45.
- [10] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [11] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 885.
- [12] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.