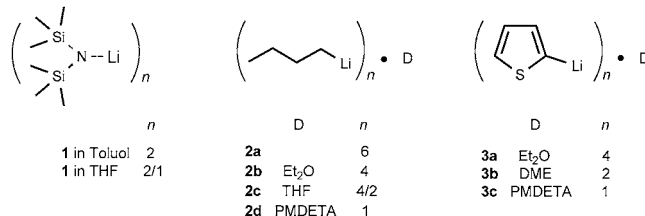


# <sup>7</sup>Li-quadrupolare Restkopplungen zur Bestimmung des Aggregationsgrades von Organolithiumverbindungen\*\*

Ann-Christin Pöppler, Helena Keil, Dietmar Stalke\* und Michael John\*

Organolithium- und Lithiumamidverbindungen sind wertvolle und weit verbreitete Synthesereagentien,<sup>[1]</sup> und die Kenntnis ihrer Strukturen und Aggregation kann wichtige Anhaltspunkte für eine gezieltere Anwendung liefern.<sup>[2]</sup> Die Strukturaufklärung in Lösung, wo die meisten Reaktionen ausgeführt werden, wird durch die NMR-Spektroskopie dominiert. Üblicherweise werden hierzu <sup>13</sup>C- und <sup>6</sup>Li-chemische Verschiebungen<sup>[3]</sup> oder Lithium-Kohlenstoff-Kopplungen<sup>[4]</sup> bestimmt. Williard et al. konnten zudem zeigen, dass Diffusions-NMR-Spektroskopie (DOSY)<sup>[5]</sup> mit Referenzverbindungen definierter Molmasse eine sehr effiziente Methode zur Unterscheidung von Aggregaten von *n*-Butyllithium (*n*BuLi; **2**) ist.<sup>[6]</sup> Allerdings wird diese Unterscheidung häufig durch ähnliche Massen der Aggregate oder schnelle Dissoziation der Donorliganden erschwert. Mithilfe relativ zeitintensiver <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li-HOESY-Experimente<sup>[7]</sup> ist es uns vor kurzem gelungen, 2-Thienyllithium (2-ThiLi; **3**) mit unterschiedlichen Donorbasen in Toluol zu charakterisieren. Die so erhaltenen Abstandsinformationen lieferten dann durch Vergleich mit der Kristallstruktur die Verifikation der Struktur in Lösung.<sup>[8]</sup> Die vergleichsweise lange Messzeit und der zusätzliche Interpretationsaufwand machten jedoch die Suche nach einer direkteren und einfacheren Möglichkeit zur Bestimmung des Aggregationsgrades notwendig. Hier stellen wir eine neue Methode basierend auf <sup>7</sup>Li-quadrupolaren Restkopplungen (RQCs) vor, die durch Analyse wohlbekannter Lithiumverbindungen (Schema 1) in gequollenen Polystyrolgelen erhalten werden.

Der große Nutzen anisotroper NMR-Parameter zur Strukturbestimmung organischer Verbindungen lässt sich an der Vielzahl der Publikationen in den vergangenen Jahren ablesen. Dipolare Restkopplungen (RDCs),<sup>[9]</sup> residuale chemische Verschiebungsanisotropien (RCSAs)<sup>[10]</sup> sowie <sup>2</sup>H-quadrupolare Restkopplungen (RQCs)<sup>[11]</sup> können durch partielle Ausrichtung in flüssigkristallinen Phasen wie Poly(γ-benzyl-L-glutamat) (PBLG)<sup>[12]</sup> oder gestreckten Polymergelen (strain-induced alignment in a gel, SAG) zugänglich gemacht werden.<sup>[13]</sup> Für die Analyse von anorganischen oder



**Schema 1.** Gebräuchliche Organolithium- und Lithiumamidverbindungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Der Aggregationsgrad *n* ist abhängig vom Lösungsmittel und der Donorbase D (Et<sub>2</sub>O = Diethylether, THF = Tetrahydrofuran, DME = Dimethoxyethan, PMDTA = *N,N,N',N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin). *n* = 6 Hexamer, *n* = 4 Tetramer, *n* = 2 Dimer, *n* = 1 Monomer. Zwei Werte für *n* bedeuten ein Gleichgewicht dieser Aggregate.

metallorganischen Verbindungen<sup>[14]</sup> bzw. anderen Quadrupolkernen außer <sup>2</sup>H<sup>[15]</sup> ist die Verwendung solcher Ausrichtungsmedien jedoch immer noch sehr selten.

Quadrupolkopplungen entstehen durch die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment *Q* (Kernspin *I* > 1/2) und dem elektrischen Feldgradienten (efg, Tensor **V**), der von einer nicht-symmetrischen elektronischen Umgebung des Kerns hervorgerufen wird. In isotroper Lösung mittelt sich diese Wechselwirkung zu null. Sie führt jedoch zu einer Aufspaltung in 2*I* Linien, wenn das Molekül schwach entlang der magnetischen Feldachse ausgerichtet ist (beschrieben durch den Ausrichtungstensor **A**). Für <sup>7</sup>Li (*I* = 3/2) wird daher ein Triplett mit einer Aufspaltung entsprechend Gleichung (1) erwartet:<sup>[16]</sup>

$$\Delta\nu_Q = \frac{eQ}{2h} \sum_{i,j=x,y,z} A_{ij} V_{ij} \quad (1)$$

Dabei ist *e* die Elementarladung, *h* die Planck-Konstante, *A<sub>ij</sub>* und *V<sub>ij</sub>* sind Ausdrücke für den Ausrichtungs- und den efg-Tensor im Molekülkoordinatensystem *x,y,z* (sekundäre Quadrupoleffekte werden vernachlässigt). Aus der obigen Formel geht hervor, dass für sphärische Moleküle (*A<sub>ij</sub>* = 0) oder Moleküle, in denen sich das Lithiumatom in einer hochsymmetrischen Umgebung befindet (*V<sub>ij</sub>* = 0), keine Aufspaltung zu erwarten ist.<sup>[17]</sup> Die vorgestellten Messungen wurden mit <sup>7</sup>Li durchgeführt, das verglichen mit <sup>6</sup>Li (*I* = 1) eine höhere Empfindlichkeit sowie ein größeres Quadrupolmoment (−4.01 gegenüber −0.081 fm<sup>2</sup>) aufweist. Die gemessenen <sup>7</sup>Li-RQCs sind damit in derselben Größenordnung wie die <sup>2</sup>H-RQCs typischer C-<sup>2</sup>H-Gruppen.

Eine besondere Herausforderung stellte die Auswahl und die Synthese eines Ausrichtungsmediums dar, das inert gegen die verwendeten, hochreaktiven Organolithiumverbindungen

[\*] A.-C. Pöppler, H. Keil, Prof. Dr. D. Stalke, Dr. M. John  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)  
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de  
mjohn@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Schwerpunktprogramm 1178), das von der DNRf finanzierte Centre of Materials Crystallography und das vom Land Niedersachsen finanzierte Doktorandenprogramm „Catalysis for Sustainable Synthesis“ gefördert. Wir danken der Chemetall für Chemikalienspenden.

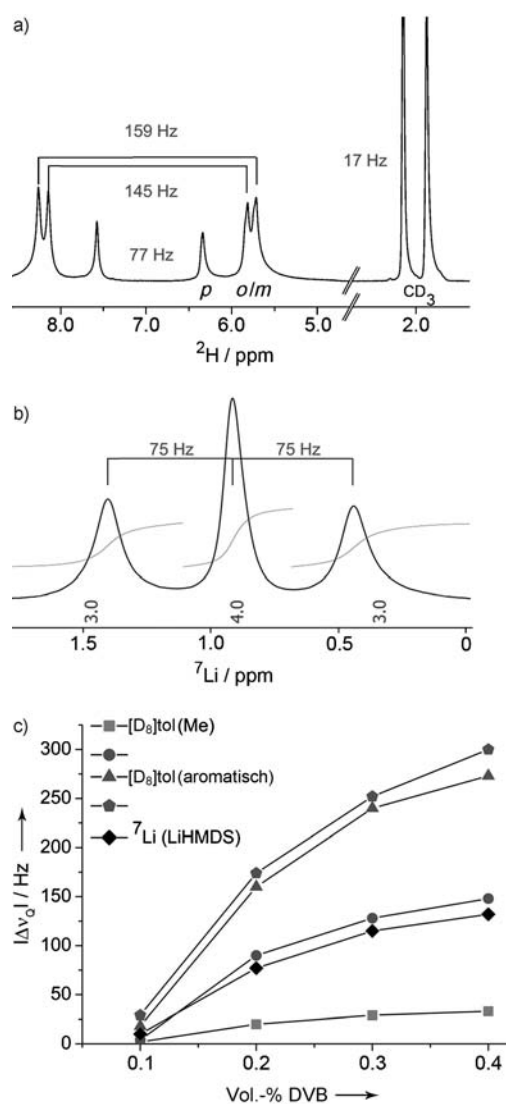
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202116> zu finden.

ist. Aufgrund der Abwesenheit reaktiver funktioneller Gruppen wurde mit Divinylbenzol (DVB) vernetztes Polystyrol (PS) verwendet. Die dargestellten Polymerstäbchen wurden direkt in einer Lösung der jeweiligen Verbindung in  $[D_8]$ Toluol gequollen. Toluol hat den Vorteil, dass es chemisch vergleichsweise inert ist, der Polymerumgebung ähnelt und eine Deaggregation der Verbindung durch Zugabe stöchiometrischer Mengen an polaren Lösungsmitteln oder Donorbasen ermöglicht.<sup>[8]</sup> Um den gesteigerten Bedürfnissen bezüglich der Stabilität zu genügen, wurde die bekannte PS-Synthese von Luy et al.<sup>[18]</sup> in der Weise abgeändert, dass auf den Einsatz von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) als Initiator der Polymerisation verzichtet wurde. Außerdem wurden alle Reaktanten sorgfältig entgast und anschließend bei 115 °C zwei Tage unter thermischer Initiierung polymerisiert. Die dabei eingesetzte Menge an vernetzendem DVB konnte im Bereich von 0.1 bis 0.4 Vol.-% problemlos variiert werden. Höhere Konzentrationen führten zur Bildung so genannter „Popcornpolymere“.<sup>[19]</sup> Die so hergestellten Polymerstäbchen (Durchmesser 3.8 mm, Länge 1 cm) wurden in einer Argontrockenbox aufbewahrt und ausschließlich unter Inertgas-Atmosphäre gehandhabt. Der Diffusionsprozess in das Gel kann häufig direkt optisch verfolgt werden (Abbildung 1). Die Gele waren typischerweise nach einer Woche fertig gequollen, und ihre Qualität konnte durch die Analyse von  $^2H$ -NMR-Spektren verifiziert werden (Abbildung 2 a).<sup>[13a]</sup>



**Abbildung 1.** Polystyrolstäbchen in einem NMR-Röhrchen (5 mm). Von links nach rechts: Ungequollenes PS-Stäbchen; arretiertes Stäbchen direkt nach der Zugabe der Organolithiumlösung; gequollenes Stäbchen nach drei Tagen und nach sieben Tagen.

Aufgrund seiner moderaten Reaktivität diente Lithiumhexamethyldisilazan (LiHMDS; **1**) als Testsubstanz für eine erste Versuchsreihe. Zudem ist die cyclische Dimerstruktur  $(NLi)_2$  von **1** in Toluol bekannt und konnte somit als Referenz dienen.<sup>[20]</sup> Im anisotropen  $^7Li$ -NMR-Spektrum (Gel: 0.2 Vol.-% DVB) bei Raumtemperatur konnte ein Triplett mit einem Integralverhältnis von 3:4:3 und einer Quadrupolaufspaltung von 75 Hz beobachtet werden (Abbildung 2 b). Die äußeren Signale sind jeweils breiter als das zentrale Signal (17 gegenüber 11 Hz). Dies weist auf eine unterschiedliche transversale Relaxation der einzelnen Übergänge eines Spin-3/2-Kerns hin<sup>[21]</sup> und ist in Einklang mit bekannten Untersuchungen.<sup>[15d]</sup> Die beobachtete  $^7Li$ -Quadrupolaufspaltung

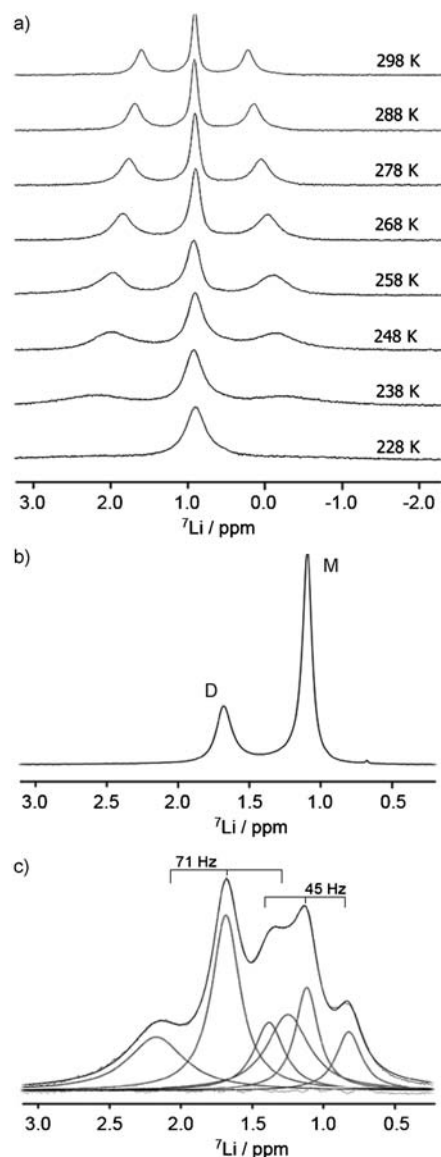


**Abbildung 2.**  $^2H$ - und  $^7Li$ -Quadrupolaufspaltungen bei Raumtemperatur von LiHMDS (**1**) in PS/Toluol. a)  $^2H$ -NMR-Spektrum von PS/ $[D_8]$ Toluol mit 0.2 Vol.-% DVB, b)  $^7Li$ -NMR-Spektrum derselben Probe und c) Abhängigkeit der  $^2H$ - und  $^7Li$ -Quadrupolaufspaltungen von der Vernetzerkonzentration in Vol.-%. Die erhaltenen  $\Delta\nu_Q$ -Werte aus den  $^2H$ - und  $^7Li$ -NMR-Spektren sind Betragswerte.

steigt mit zunehmender Vernetzerkonzentration (Abbildung 2c) und folgt damit dem von Luy et al. veröffentlichten, allgemeinen Trend.<sup>[13b]</sup> Dies ermöglicht eine Skalierbarkeit der Signalaufspaltung als Alternative zur Verwendung einer Streckapparatur.<sup>[15d,22]</sup> Alle Proben waren über vier Wochen stabil, die erhaltenen Aufspaltungen in hohem Maße reproduzierbar und (für den untersuchten Konzentrationsbereich von 25–150 mg pro 0.5 mL deuteriertem Lösungsmittel) unabhängig von der LiHMDS-Konzentration.

In einem weiteren Schritt sollte untersucht werden, ob die PS-Gele auch mit tiefen Temperaturen, bei denen die reaktiven Organolithiumverbindungen häufig umgesetzt werden, kompatibel sind. Dazu wurde ein Polymer, das mit **1** in  $[D_8]$ Toluol gequollen wurde, schrittweise bis auf 228 K gekühlt. Dabei vergrößerte sich interessanterweise die gemess-

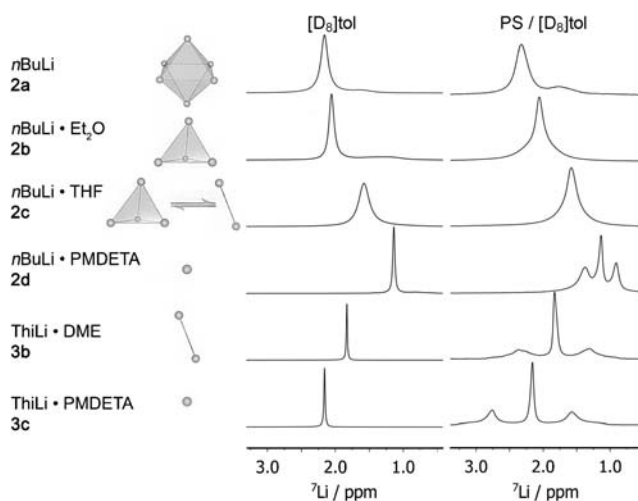
sene  $^7\text{Li}$ -Aufspaltung von 107 Hz (298 K) auf ca. 190 Hz (248 K). Temperaturen unterhalb von 238 K führten zu stark verbreiterten äußeren Signalen, die dadurch nicht mehr interpretiert werden konnten (Abbildung 3a). Eine vollständig reversible Linienverbreiterung wie in den  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren konnte analog auch in den  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren (siehe Hintergrundinformationen) beobachtet werden. Außerdem wurde eine Probe von **1** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  untersucht. Hier liegt ein Gleichgewicht zwischen einer THF-kordinierten monomeren und einer dimeren Spezies<sup>[23]</sup> vor, was zu aufgetrennten Signalen im isotropen  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum unterhalb von



**Abbildung 3.** Tieftemperatur- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von LiHMDS (**1**). a) Spektren von **1** in PS (0.3 Vol.-% DVB)/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Isotropes Spektrum von **1** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 273 K. Das Integralverhältnis von Monomer zu Dimer liegt bei ca. 2:1. c) Anisotropes Spektrum von **1** in PS/ $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 273 K (graue Linie). Das Spektrum wurde für zwei Triplets mit insgesamt sechs Lorentz-Funktionen simuliert (schwarze Linie). Die hellgraue Linie zeigt die Residuen. Das Monomer/Dimer-Verhältnis (ca. 1:2) ist hier aufgrund der weniger polaren Polymerumgebung umgekehrt.

273 K führt (Abbildung 3b). Im PS-Gel wird jedes der zwei Signale in ein quadrupolares Triplett mit RQCs von jeweils 71 Hz (Dimer) und 45 Hz (Monomer) aufgespalten (Abbildung 3c). Die größere Quadrupolaufspaltung im Dimer kann durch die Anwesenheit von zwei (anstelle von nur einem) negativ polarisierten Stickstoffatomen in der Lithiumumgebung erklärt werden.

Nach diesem Nachweis der generellen Verwendbarkeit der Polymerstäbchen für reaktive metallorganische Verbindungen wurden diese mit *n*-Butyllithium (**2**) und 2-Thienyllithium (**3**) in Toluol gequollen. Es wurden stöchiometrische Mengen verschiedener Donorbasen zugegeben. Im Vergleich zu Proben mit Diethylether oder THF als Lösungsmittel sind diese Lösungen bei Raumtemperatur sehr stabil.<sup>[24]</sup> Die untersuchten Organolithiumverbindungen konnten daher ohne gravierende Nebenprodukte im Gel detektiert werden (siehe Hintergrundinformationen). In Abbildung 4 sind die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren jeweils in isotroper und anisotroper Umgebung gegenübergestellt. Dabei kann eine  $^7\text{Li}$ -Quadrupolaufspaltung ähnlich der von LiHMDS für *n*BuLi mit PMDETA (**2d**) und für 2-ThiLi koordiniert von DME (**3b**) und PMDETA (**3c**) beobachtet werden. **3b** liegt als cyclisches Dimer  $(\text{CLi})_2$  (ähnlich der Struktur von **1**) vor,<sup>[8]</sup> während **3c** (und wahrscheinlich auch **2d**)<sup>[25]</sup> monomere Spezies sind.



**Abbildung 4.**  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von *n*BuLi (**2**) und 2-ThiLi (**3**) bei Raumtemperatur in Gegenwart stöchiometrischer Mengen der jeweiligen Donorbase. Die isotropen Spektren (links) wurden in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  gemessen. Die anisotropen Spektren (rechts) wurden in PS/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  gemessen.

Dagegen konnten keine  $^7\text{Li}$ -Quadrupolaufspaltungen für *n*BuLi bzw. 2-ThiLi ohne entsprechende Donorbase (**2a**) sowie in Gegenwart von  $\text{Et}_2\text{O}$  (**2b**) bzw. THF (**2c**) und für 2-ThiLi mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (**3b**, nicht abgebildet) detektiert werden. Letztere Verbindung war in der Präparation problematisch, da **3b** schwerlöslich ist und ausgefallenes Substrat die Poren des PS verstopft. Bei den oben genannten Verbindungen gleichen sich die isotropen und anisotropen Spektren bis auf eine Linienverbreiterung im anisotropen Spektrum, die auf eine leichte Inhomogenität des Gels und des Magnetfeldes zurückzuführen ist. Drei der vier Verbindungen bilden

höhere Aggregate, die  $\text{Li}_4$ -Tetraeder (**2b**,<sup>[26]</sup> **3a**)<sup>[8]</sup> oder  $\text{Li}_6$ -Oktaeder (**2a**)<sup>[27]</sup> enthalten, sodass die elektrischen Feldgradienten innerhalb des Moleküls effektiv zu null gemittelt werden. Im Fall von **2c** führt der schnelle Austausch zwischen Tetramer und Dimer zu einer Mittelung des efg.<sup>[6b]</sup> Auch in tetraedrischen Molekülen konnten aufgrund von Rotations-Vibrations-Kopplungen<sup>[28]</sup> bereits RQCs beobachtet werden. Diese sind jedoch im Allgemeinen mindestens eine Größenordnung kleiner und stellen daher kein Problem dar. Das bedeutet, dass die Unterscheidung von Aggregaten höherer und niedrigerer Symmetrie durch Messen eines einzigen  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrums in anisotroper Umgebung ermöglicht werden kann. In Zukunft könnte außerdem die Quantifizierung von RQCs realisierbar sein, da durch Festkörper-NMR-Spektroskopie,<sup>[29]</sup>  $^7\text{Li}$ -Relaxationszeiten<sup>[30]</sup> und DFT-Rechnungen<sup>[31]</sup> ein Zugang zu detaillierteren Informationen bezüglich der efg-Tensoren möglich ist. Wir sind zuversichtlich, dass auch die momentan noch lange Probenvorbereitungszeit durch 1) Kommerzialisierung der Stäbchen, 2) schnelleres Quellen bei höherer Temperatur oder höherem Druck sowie 3) Wiederverwendbarkeit der gequollenen Gele deutlich verkürzt werden kann.

Insgesamt konnten wir zeigen, dass  $^7\text{Li}$ -quadrupolare Restkopplungen sehr wertvolle Parameter sind, um Aggregationsgrade von Lithiumamiden sowie aliphatischen und aromatischen Organolithiumverbindungen qualitativ zu unterscheiden. PS ist stabil gegen diese hochreaktiven Spezies und kann zudem auch bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden. Die Methode lässt sich einfach auf andere Lösungsmittelsysteme (Benzol, Diethylether, THF, Aceton), die ebenfalls Gele mit Polystyrol bilden, übertragen. Darauf gründet sich auch unsere Erwartung, dass  $^7\text{Li}$ -RQCs sowie RQCs anderer Quadrupolkerne in Zukunft eine vergleichbare Bedeutung bei der Strukturanalyse in Lösung erlangen werden wie RDCs. Der nächste Schritt wird sein, die Methode auf die Untersuchung von Lithiumverbindungen unbekannten Aggregationsgrades auszuweiten.

## Experimentelles

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert und entgast.  $\text{LiHMDS}$  und 2-Thienyllithium ( $\text{ThiLi-D}$ ,  $\text{D} = \text{Donor}$ ) wurden nach den entsprechenden Literaturvorschriften hergestellt<sup>[8,20a]</sup> und als reine, kristalline Substanz eingesetzt.  $n\text{BuLi}$  wurde von der Chemetall GmbH bezogen, im Vakuum getrocknet und in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  gelöst. Hierzu wurde dann vor dem eigentlichen Quellen die äquivalente Menge an Donorbase ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF, PMDETA) zugegeben. Polystyrolstäbchen (PS) wurden mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen (0.1–0.4 Vol.-% DVB) hergestellt. Höhere Konzentrationen an Vernetzer lieferten „Popcorn“-Polymere, die großflächige inhomogene Bereiche besitzen und daher als Ausrichtungsmedium ungeeignet sind. Alle Monomere wurden sorgfältig durch mehrere Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen entgast. Die zur Polymerisation verwendeten Glasröhrchen (3.8 mm Innendurchmesser) wurden zunächst mehrere Stunden mit einer 1:1-Mischung aus Chlortrimethylsilan und Dichlordimethylsilan behandelt, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Die entgaste Monomerlösung wurde in die Glasröhrchen gefüllt und bei  $115^\circ\text{C}$  mindestens zwei Tage polymerisiert. Die hohe Temperatur von über  $100^\circ\text{C}$  war nötig, um die Reaktion thermisch zu initiieren. Anschließend wurden die Glasröhr-

chen vorsichtig zerbrochen und die homogenen Polymerstäbchen in 1 cm lange Stücke geschnitten. Diese wurden in einer Argon-Trockenbox aufbewahrt und gehandhabt. Zum Quellen wurden die Stäbchen direkt mit einer Lösung der zu untersuchenden Verbindung in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  oder  $[\text{D}_8]\text{THF}$  versetzt. Dazu wurden 0.2 mL der Lösung in ein NMR-Röhrchen gefüllt und das Polymerstäbchen auf die Lösungsmitteloberfläche geschoben. Dabei wurde das NMR-Röhrchen zunächst horizontal gehalten, um die Position des Stäbchens zu fixieren. Dann wurden weitere 0.3 mL der Lösung zugegeben. Nach ungefähr einer Woche war der Quellvorgang mit Toluol als Lösungsmittel abgeschlossen. In THF quillt das Stäbchen schneller und benötigt ungefähr fünf Tage. Der Diffusionsprozess in das Gel kann in vielen Fällen (farbige Verbindungen) optisch verfolgt werden, und die Transparenz des Gels korreliert häufig mit dessen Homogenität.

Eingegangen am 16. März 2012,

veränderte Fassung am 4. Mai 2012

Online veröffentlicht am 22. Juni 2012

**Stichwörter:** Aggregation · Ausrichtungsmedien · Lithium · NMR-Spektroskopie · Quadrupolkerne

- [1] a) „Organoalkali Chemistry“: M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis. A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, New York, **2002**; b) J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*, Elsevier, Pergamon, Oxford, **2002**; c) D. M. Hodgson in *Organolithiums in Enantioselective Synthesis*, Vol. 5, Springer, Berlin, **2003**.
- [2] a) T. Stey, D. Stalke, *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47–120; b) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmman, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [3] a) P. A. Scherr, R. J. Hogan, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6055–6059; b) M. Bühl, N. J. R. v. E. Hommes, P. v. R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2459–2465.
- [4] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337; b) K. Sorger, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1766–1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1594–1596; c) H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, N. H. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7201–7210.
- [5] K. F. Morris, C. S. Johnson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3141–3142.
- [6] a) K. W. Henderson, D. S. Walther, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8680–8681; b) I. Keresztes, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10228–10229.
- [7] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 827–833.
- [8] M. Granitzka, A.-C. Pöppler, E. K. Schwarze, D. Stern, T. Schulz, M. John, R. Herbst-Irmer, S. K. Pandey, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1344–1351.
- [9] a) R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4744–4746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4666–4668; b) C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5673–5685; c) G. Kummerlöwe, B. Luy, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2009**, *68*, 193–232; d) G. Kummerlöwe, B. Luy, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2009**, *28*, 483–493.
- [10] a) G. Kummerlöwe, S. L. Grage, C. M. Thiele, I. Kuprov, A. S. Ulrich, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2011**, *209*, 19–30; b) F. Hallwass, M. Schmidt, H. Sun, A. Mazur, G. Kummerlöwe, B. Luy, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9659–9662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9487–9490.
- [11] a) C. Canlet, D. Merlet, P. Lesot, A. Meddour, A. Loewenstein, J. Courtieu, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1911–1918; b) P.



- Lesot, C. Aroulanda, *NMR Spectroscopy of Liquid Crystals* (Hrsg.: R. Y. Dong), World Scientific, Singapore, **2010**.
- [12] a) A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Péchiné, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9652–9656; b) C. M. Thiele, S. Berger, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 705–708.
- [13] a) B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575–581; b) B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1112–1115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1092–1094.
- [14] B. Böttcher, V. Schmidts, J. A. Raskatov, C. M. Thiele, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 210–214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 205–209.
- [15] a) F. Fujiwara, L. W. Reeves, A. S. Tracey, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5250–5251; b) G. Lindblom, H. Wennerström, B. Lindman, *J. Magn. Reson.* **1976**, *23*, 177; c) J. Borgström, P.-O. Quist, L. A. Piculell, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5926–5933; d) P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Müller, W. A. Bubbs, D. J. Philp, A. M. Torres, *J. Magn. Reson.* **2006**, *180*, 256–265.
- [16] P. P. Man in *Encyclopedia of Magnetic Resonance* (Hrsg.: R. K. Harris, R. E. Wasylishen), Wiley, Chichester, **2011**, DOI: 10.1002/9780470034590.
- [17] D. Merlet, J. Emsley, P. Lesot, J. Courtieu, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6890–6896.
- [18] B. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6459–6465.
- [19] G. H. Miller, A. F. Perizzolo, *J. Polym. Sci.* **1955**, *18*, 411–416.
- [20] a) U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540–1547; b) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227–234.
- [21] D. E. Woessner, *Concepts Magn. Reson.* **2001**, *13*, 294–325.
- [22] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7087–7089.
- [23] a) B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6009–6010; b) S. Popenova, R. c. Mawhinney, G. Schreckenbach, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3856–3864.
- [24] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514–1515.
- [25] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4650–4653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4566–4569.
- [26] a) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572; b) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O’Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573–1574.
- [27] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [28] a) J. G. Snijders, C. A. de Lange, E. E. Burnell, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2964–2969; b) C. A. de Lange, W. L. Meerts, A. C. J. Weber, E. E. Burnell, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5878–5887.
- [29] D. Johnels, H. Günther in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 137–203.
- [30] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, C. W. DeBrosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5355–5361.
- [31] J. W. Zwanziger, M. Torrent, *Applied Magnetic Resonance* **2008**, *33*, 447–456.