

# Röntgenstrukturuntersuchung von $\alpha$ -(Trimethylsilyl)benzylithium · Tetramethylethylenediamin [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$ ] und $\alpha$ -(Phenylthio)benzylithium · 3 Tetrahydrofuran [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3$ ] – zwei zentral-chirale Benzylithium-Verbindungen

Wolfgang Zarges<sup>a</sup>, Michael Marsch<sup>a</sup>, Klaus Harms<sup>a</sup>, Wolfram Koch<sup>b</sup>, Gernot Frenking<sup>a</sup> und Gernot Boche<sup>a\*</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

IBM – Wissenschaftliches Zentrum<sup>b</sup>,  
Tiergartenstraße 15, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 4. Juli 1990

**Key Words:** Benzylithium compounds / Chirality, central / Calculations, ab initio

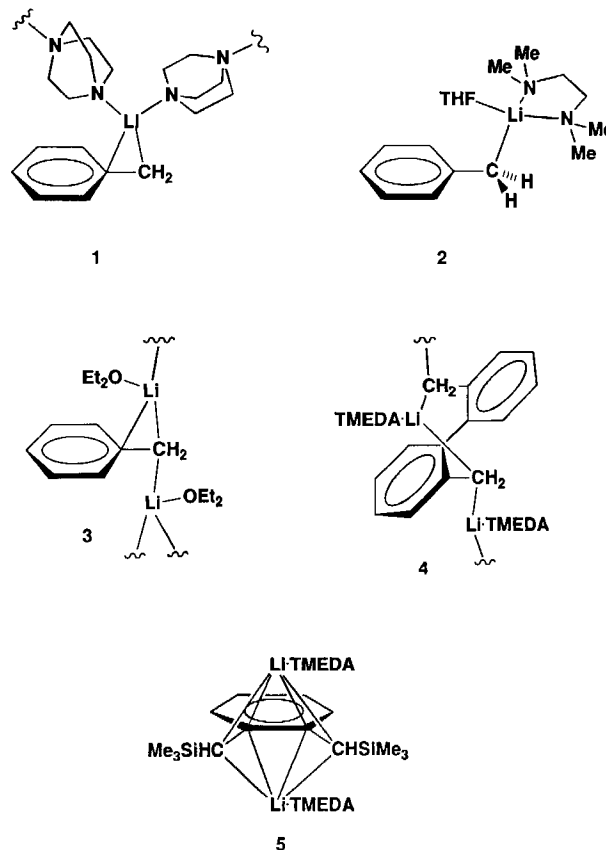
## Crystal Structure of $\alpha$ -(Trimethylsilyl)benzylithium · Tetramethylethylenediamine [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$ ] and $\alpha$ -(Phenylthio)benzylithium · 3 Tetrahydrofuran [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3$ ] – Two Benzylithium Compounds with Central Chirality

The crystal structure analyses of [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$ ] (**6**) and of [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3$ ] (**7**), in which the positions of the benzylic hydrogen atoms have been determined experimentally, reveal compounds with pyramidal benzylic carbon atoms. In **6** lithium is  $\eta^2$ -bound to  $\text{C}_{\text{ipso}}$  and  $\text{C}_\alpha$  of the substituted benzylic anion which leads, together with the TMEDA

molecule, to a tetra-coordinated lithium atom. In **7** only one Li–C bond is formed, namely that to  $\text{C}_\alpha$ . Additional coordination with three THF molecules results also in a tetracoordinated lithium atom. The extent of the pyramidalization in **6** and **7** is qualitatively in agreement with quantum-mechanical ab initio calculations [G86, MP2/6-311 + + G(d,p)].

Für die Strukturuntersuchung von Benzylithium-Verbindungen stellt die frühe Röntgenstrukturanalyse von [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li} \cdot \text{DABCO}$ ]<sub>∞</sub> (**1**) (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) durch Patterman, Karle und Stucky<sup>1)</sup> einen Markstein dar. Zwar sprechen die Autoren dem Lithium eine  $\eta^3$ -artige Bindung an das Benzyl-Anion zu, doch ist dies im Lichte neuerer Untersuchungen zur Natur der Kohlenstoff-Lithium-Bindung sicher nicht gerechtfertigt, da der Abstand Li–C<sub>ortho</sub> 259 pm beträgt und somit außerhalb des üblicherweise als C–Li-Bindung betrachteten Abstandes von 250 pm liegt<sup>2)</sup>. Die Konfiguration des benzyliischen C-Atoms wurde nicht ermittelt.

Wie sensibel die Metallkoordination von Art und Anzahl der Liganden abhängt, konnten wir anhand der Festkörperstruktur von [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA} \cdot \text{THF}$ ] (**2**) wie auch mittels MNDO-Berechnungen dazu zeigen<sup>3)</sup>. Bei **2** war auch erstmals die Bestimmung der Konfiguration des benzyliischen C-Atoms möglich: das Benzyl-C-Atom ist deutlich pyramidal, die H-Atome sind erwartungsgemäß von Li weggebogen. Dieses Resultat steht in Einklang mit Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen anderer Autoren<sup>4)</sup>. Daß pyramidale Benzyl-C-Atome von (substituierten) Benzylithium-Verbindungen keineswegs die Regel sind, zeigen die Festkörperstrukturen von [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ]<sub>∞</sub> (**3**)<sup>5)</sup> und [(2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>(Li · TMEDA)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> (**4**)<sup>6)</sup>, in denen Lithium annähernd symmetrisch ober- und unterhalb der „Benzylebene“ angeordnet ist und somit wohl planare benzyliische C-Atome vorliegen (die Lagen der H-Atome wurden aller-



dings beidemal nicht bestimmt). Aus demselben Grund sollte das  $\alpha$ -Trimethylsilyl-substituierte *ortho*-Xylolderivat [ $o$ - $C_6H_4(CHSiMe_3)_2(Li \cdot TMEDA)_2$ ] (**5**) ebenfalls planar sein<sup>7</sup>. Planare Benzyl-Kohlenstoffatome findet man auch bei diversen akzeptorsubstituierten Benzyl lithium-Verbindungen<sup>8</sup>.

Im folgenden berichten wir über die Festkörperstrukturen der beiden pyramidal konfigurierten Benzyl lithium-Derivate **6** und **7** sowie über Untersuchungen in Lösung und Rechnungen dazu.

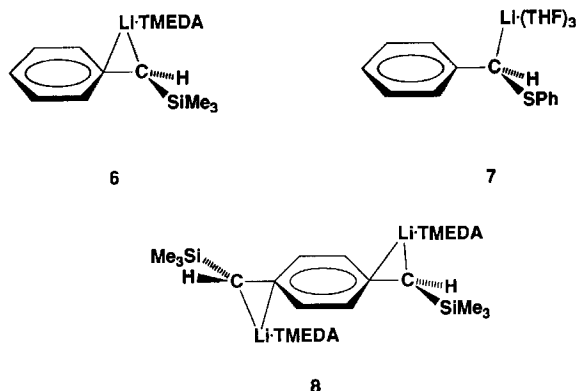


Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von [ $C_6H_5CH(SiMe_3)Li \cdot TMEDA$ ] (**6**). Das Lithium-Atom wird verzerrt tetraedrisch durch das Benzyl-C-Atom C1, das *ipso*-C-Atom C2 und die beiden Stickstoffatome von TMEDA (Tetramethylethyldiamin) koordiniert. Obwohl Lithium nicht symmetrisch über dem Benzylsystem steht [ $C7-C2-C1-Li1 = -104.3(3)^\circ$ ], sondern etwas zur Seite des benzyllischen Wasserstoffatoms H1 hingebogen ist, liegt keine Bindung zum *ortho*-Kohlenstoff C3 vor. Der Abstand  $Li1-C3 = 268(1)$  pm ist für eine C–Li-Bindung (250 pm) zu groß<sup>2</sup>. Lithium wird also nur  $\eta^2$ -artig an den Benzylrest gebunden. Bei Festkörperstrukturen von Trimethylsilyl-substituierten Benzyl lithium-Verbindungen wird immer eine

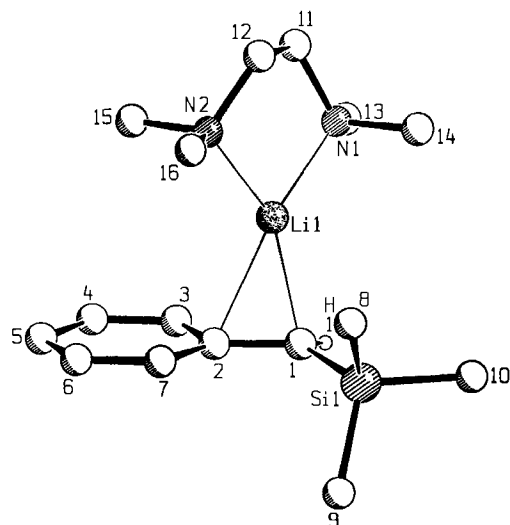


Abb. 1. Kristallstruktur von [ $C_6H_5CH(SiMe_3)Li \cdot TMEDA$ ] (**6**)

Tab. 1. [ $C_6H_5CH(SiMe_3)Li \cdot TMEDA$ ] (**6**): ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [ $^\circ$ ] und Torsionswinkel [ $^\circ$ ]

Li1–C1	212.8(6)	C2–C1–Si1	129.2(2)
Li1–C2	227.7(6)	C2–C1–H1	110(2)
Li1–C3	268(1)	Si1–C1–H1	116(2)
Li1–N1	206.9(6)	C2–Li1–C1	37.6(1)
Li1–N2	202.6(6)	C2–Li1–N1	150.6(3)
C1–C2	142.5(4)	C2–Li1–N2	115.1(3)
Si1–C1	180.5(3)	N1–Li1–N2	88.7(2)
Si1–C8	186.0(4)	C7–C2–C1–H1	167(2)
Si1–C9	187.0(3)	C7–C2–C1–Si1	13.1(5)
Si–C10	186.7(4)	C7–C2–C1–Li1	–104.3(3)

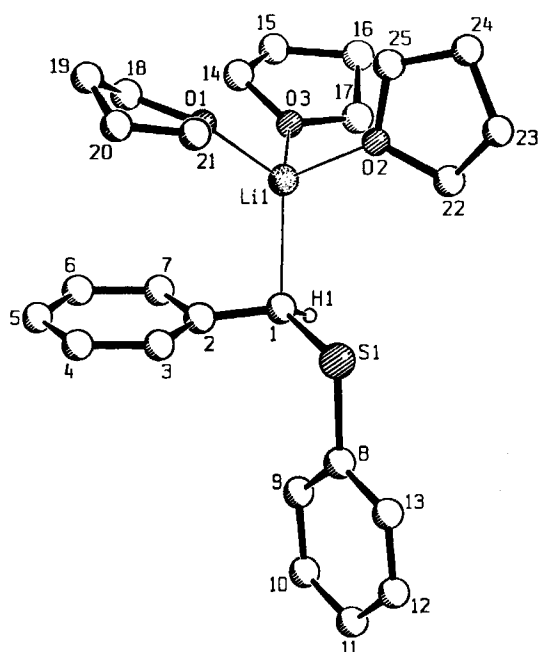
höhere als eine  $\eta^1$ -Koordination an das Benzyl-Anion gefunden<sup>7,9,10</sup>. Die  $\eta^3$ -Bindung in  $Me_3Si$ -substituierten „benzyllischen“ Pyridinderivaten<sup>11</sup>) dürfte auf den in *ortho*-Position vorliegenden Pyridin-Stickstoff zurückzuführen sein, was auch MNDO-Rechnungen andeuten<sup>11c</sup>).

In Abb. 1 erkennt man ferner ein deutlich pyramidales benzyllisches Kohlenstoffatom C1 [ $C7-C2-C1-H1 = 167(2)^\circ$ ,  $C7-C2-C1-Si1 = 13.1(5)^\circ$ ; Summe der Abwinkelungen vom Torsionswinkel 0 bzw.  $180^\circ$ :  $26^\circ$ ]. Bei den anderen  $Me_3Si$ -substituierten Benzyl lithium-Verbindungen<sup>7,9,10</sup> wurde im Falle von [ $p$ - $C_6H_4(CHSiMe_3)_2(Li \cdot TMEDA)_2$ ] (**8**) die Lage der benzyllischen Wasserstoffatome experimentell ermittelt<sup>10</sup>, die Pyramidalität des benzyllischen C-Atoms aber nicht ausdrücklich erwähnt: sie fällt mit insgesamt  $19^\circ$  deutlich geringer aus als bei **6**.

In [ $D_8$ ]THF gelöste Kristalle von **6** wurden auch NMR-spektroskopisch vermessen. Die für Benzyl lithium-Verbindungen außerordentlich kleine  $^{13}C1-H1$ -Kopplungskonstante von 119 Hz legt nahe<sup>12</sup>), daß in Lösung eine der Festkörperstruktur vergleichbare pyramidale Konfiguration vorliegt. Ferner konnte die Rotationsbarriere um die C1–C2-Bindung zu  $\Delta G_{298}^* = 16.2$  kcal/mol bestimmt werden. Der hohe Doppelbindungscharakter zwischen C1 und C2 kommt auch im kurzen Abstand  $C1-C2 = 142.5(4)$  pm zum Ausdruck<sup>13</sup>).

Die hyperkonjugative Ladungsstabilisierung durch  $R_3Si$ -Substituenten<sup>14</sup>) zeigt sich bei **6** in den gemessenen C–Si-Bindungslängen: Die C1–Si1-Bindung ist mit 180.5(3) pm deutlich kürzer als die durch die Beanspruchung antibindender Orbitale geschwächten  $CH_3-Si$ -Bindungen [Mittelwert: 186.6(4) pm]<sup>15</sup>). Diese Werte stimmen gut mit den Daten aus 15 in der Cambridge Structural Database (Stand Juni 1989) gespeicherten, lithiierten  $Me_3Si$ -Verbindungen überein:  $C_\alpha-Si = 182.3$  und  $CH_3-Si = 187.4$  pm.

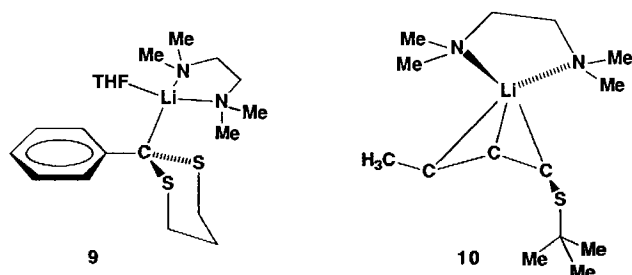
In [ $C_6H_5CH(SPh)Li \cdot (THF)_3$ ] (**7**) ist Lithium von drei THF-Molekülen und dem Benzyl-C-Atom annähernd tetraedrisch umgeben (Abb. 2). Lithium ist hier nur an C1 gebunden [ $C1-Li1 = 221(2)$  pm]. Die Abstände zum *ipso*-Kohlenstoff C2 [279(2) pm] und zum nächsten *ortho*-Kohlenstoff C7 (320(2) pm) liegen außerhalb des C–Li-Bindungsbereiches. Die freien Elektronenpaare am Schwefel spielen bei der Koordination des Lithiums ebenfalls keine Rolle [ $S1-Li1 = 333(2)$  pm]. Die kurze C1–C2-Bindung [144(1) pm] spricht auch hier für einen hohen Doppelbindungscharakter dieser Bindung, der durch die NMR-spektroskopisch bestimmte Rotationsbarriere  $\Delta G_{298}^* = 14.2$  kcal/mol bestätigt wird.

Abb. 2. Kristallstruktur von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3]$  (7)Tab. 2.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3]$  (7): ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]

Li1–C1	221(2)	C2–C1–Li1	97.6(7)
Li1–C2	279(2)	C1–Li1–O1	123.0(9)
Li1–O1	194(2)	S1–C1–H1	98(6)
Li1–O2	196(2)	C2–C1–S1	119.8(7)
Li1–O3	194(2)	C2–C1–H1	123(7)
Li1–S1	333(2)	C7–C2–C1–H1	41(8)
C1–C2	144(1)	C7–C2–C1–S1	165.3(7)
C1–S1	176(1)	C7–C2–C1–Li1	–72.6(9)
C8–S1	177.1(9)	Li1–C1–S1–C8	–174.8(6)

Auch hier ist deutlich die pyramidale Konfiguration von C1 [ $\text{C7} - \text{C2} - \text{C1} - \text{H1} = 41(8)^\circ$ ,  $\text{C7} - \text{C2} - \text{C1} - \text{S1} = 165.3(7)^\circ$ ; Summe der Abbiegungen:  $56^\circ$ ] zu erkennen. Die Pyramidalität des Benzyl-C-Atoms ist damit bei 7 stärker ausgeprägt als bei 6 und Benzyllithium 2.

Auch das benzylische 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · TMEDA · THF (9)<sup>16</sup> besitzt eine deutlich pyramidale Struktur (Summe der Abbiegungen:  $43^\circ$ ).



Wie bei 7 weist Lithium im benzylischen 9 nur einen Kohlenstoffkontakt auf. Dagegen ist bei der *S*-tert-Butyl-substituierten Allyllithiumverbindung 10 Lithium  $\eta^3$ -artig an den Allyl-Anion-Teil koordiniert<sup>17</sup>. Der Anion-stabilisierende Effekt von Schwefelsubstituenten ist hauptsächlich auf die

hohe Polarisierbarkeit und die Möglichkeit zur negativen Hyperkonjugation zurückzuführen<sup>14,18</sup>. Bei quantenmechanischen Rechnungen an  $\text{CH}_3\text{SCH}_2^-$  fand man im Vergleich zu Dimethylsulfid eine verkürzte (8.5 pm) Bindung des anionischen C-Atoms zu S und eine verlängerte (6.2 pm) Bindung des Schwefels zur Methylgruppe<sup>19</sup>. Der Mittelwert für  $\text{C}_{\text{Aryl}} - \text{S}$ -Bindungen aus der Cambridge Structural Database beträgt 176.8 pm<sup>20</sup>, der für  $\text{CH}_3 - \text{S}$ -Bindungen 182.1 pm<sup>20</sup>. Bei  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3]$  (7) fällt die Verkürzung der C1–S1-Bindung [176(1) pm] mit 6 pm, wie in der Rechnung<sup>19</sup>, deutlich aus. Die C8–S1-Bindung ist entgegen der Erwartung jedoch kaum verlängert [177.1(9) pm], obwohl freies Elektronenpaar an C1 und C8–S1-Bindung eine günstige antiperiplanare Stellung für eine Stabilisierung der negativen Ladung durch ein  $\sigma_{\text{C-S}}^*$ -Orbital einnehmen [ $\text{Li1} - \text{C1} - \text{S1} - \text{C8} = -174.8(6)^\circ$ ]. Dieser Sachverhalt entspricht der Situation bei dem Lithio-dithian 9, während die S–C<sub>tBu</sub>-Bindung in 10 sehr lang [186(1) pm] ist. Die destabilisierende  $n_{\text{C}} - n_{\text{S}}$ -Wechselwirkung sollte die Pyramidalität schwefelsubstituierter Lithiumorganyle maßgeblich mitbestimmen. Diese Wechselwirkung sollte für das unterschiedliche Ausmaß an Pyramidalität bei der Schwefel-Verbindung 7 und der Silicium-Verbindung 6 verantwortlich sein. Die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante des Benzyl-Kohlenstoffatoms von 7 (Kristalle in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst) ist mit 144 Hz deutlich größer als diejenige von 6 (119 Hz), was zunächst erstaunlich sein mag, doch findet man auch bei  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{MeS}$ -substituiertem Methan ähnliche Verhältnisse<sup>12d</sup>.

In Abb. 3 sind die Abwinkelungen an den Benzyl-C-Atomen der Verbindungen 6 ( $26^\circ$ ), 2 ( $30^\circ$ ) und 7 ( $56^\circ$ ) anhand von Newman-Projektionen dargestellt. 7 stellt die am stärksten pyramidale Verbindung dar, während 6 die „planarste“ Konfiguration besitzt. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die Konfigurationen entsprechend substituierter Methyllithium-Verbindungen miteinander vergleicht<sup>21</sup>. Daß es sich hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um ein zufälliges Phänomen handelt, vielleicht verursacht durch Packungseffekte im Festkörper, wird durch die Ergebnisse von quantenmechanischen Rechnungen [G86, MP2/6-311 + G(d,p)] deutlich<sup>22</sup>, s. Abb. 4.

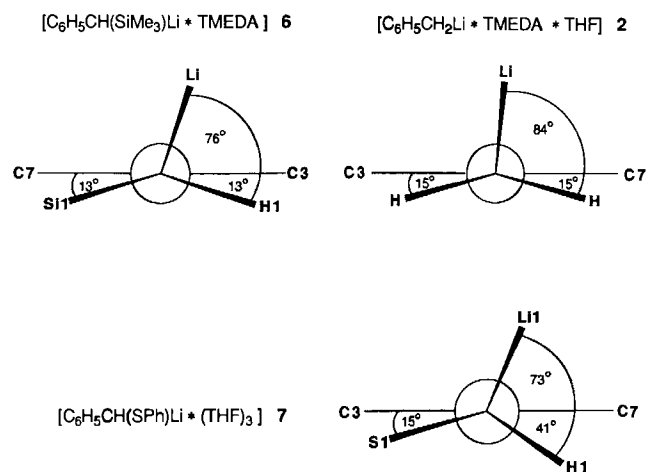


Abb. 3. Newman-Projektionen der Benzyllithium-Verbindungen 6, 2 und 7

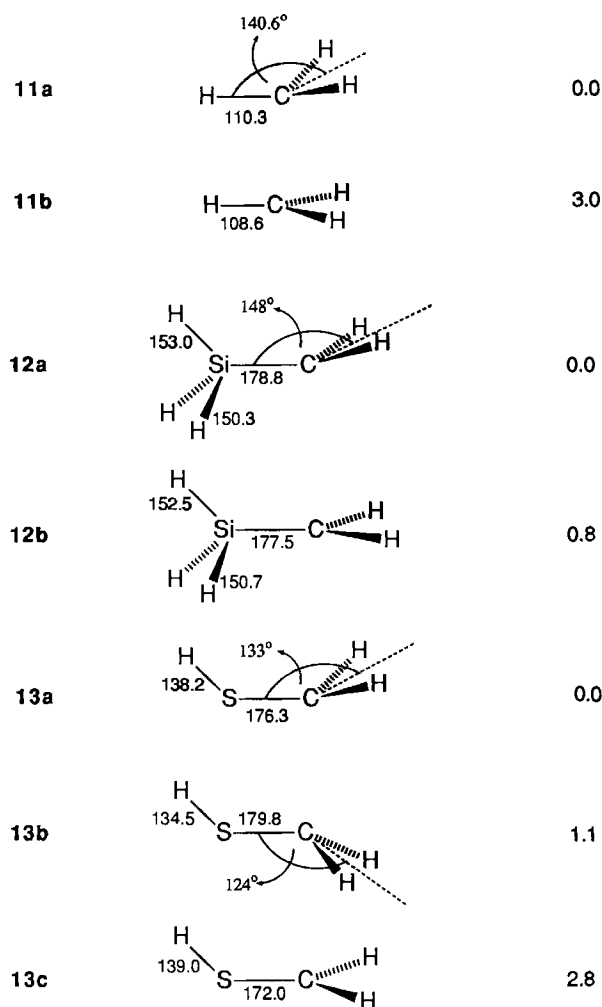
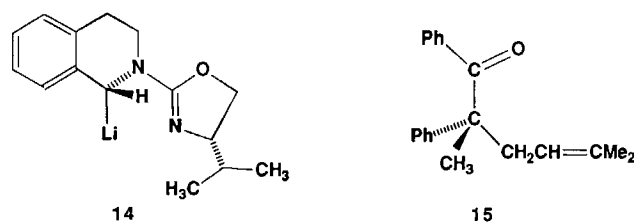


Abb. 4. Ab-initio-Strukturen von (substituierten) Methyl-Anionen. Bindungslängen [pm] und relative Energien ( $E_{\text{planar}} - E_{\text{pyr.}}$ ) [kcal/mol]

Bei den berechneten Strukturen und Energien des Methyl-Anions **11** sowie der  $\text{H}_3\text{Si}$ - und  $\text{HS}$ -substituierten Methyl-Anionen **12** und **13** werden erwartungsgemäß pyramidale Spezies als die günstigsten erhalten. Die Inversionsbarriere besitzt bei dem Methyl-Anion **11** mit 3.0 kcal/mol den größten Wert<sup>23</sup>. Vergleicht man die Abwinkelungen, so findet man die bereits aus den Festkörperstrukturen von **6**, **2** und **7** bekannte Reihenfolge wieder: Das  $\text{H}_3\text{Si}$ -substituierte Methyl-Anion **12a** ist am wenigsten pyramidal und bei der  $\text{HS}$ -substituierten Verbindung **13b** ist die Pyramidalität am stärksten ausgeprägt; das unsubstituierte Methyl-Anion **11a** liegt dazwischen. In der stabilsten Konformation von **13** (**13a**) stehen freies Elektronenpaar und  $\text{S}-\text{H}$ -Bindung antiperiplanar zueinander. Die konformative Präferenz für **13a** ist mit 1.1 kcal/mol (vs. **13b**) relativ gering. Die Auswirkungen der hyperkonjugativen Wechselwirkung zeigen sich bei einem Bindungslängenvergleich mit **13b**. Die  $\text{C}-\text{S}$ -Bindung ist bei **13a** kürzer (**13a**: 176.3, **13b**: 179.8 pm), die  $\text{S}-\text{H}$ -Bindung dagegen länger (**13a**: 138.2, **13b**: 134.5 pm) als bei **13b**, wo eine  $n_{\text{C}}-\sigma_{\text{SH}}^*$ -Wechselwirkung nicht so günstig ist. Obwohl **13b** stärker pyramidal ist als **11a**, findet man eine

kleinere Inversionsbarriere (**11**: 3.0, **13**: 2.8 kcal/mol). Der Grund hierfür dürfte die in **13c** optimale Hyperkonjugation sein, die der ungünstigen  $n_{\text{C}}-\sigma_{\text{S}}^*$ -Wechselwirkung entgegenwirkt. Wegen der Hyperkonjugation sind auch in **12a** die  $\text{Si}-\text{H}$ -Bindungen länger (150.3 bzw. 153.0 pm) als in  $\text{H}_3\text{SiCH}_3$  ( $\text{Si}-\text{H} = 149 \text{ pm}^{14}$ ). Diese Aussagen behalten auch bei Einbeziehung von Li-Kationen in die Rechnungen ihre Gültigkeit<sup>14</sup>.

Die strukturelle Charakterisierung der zentral-chiralen, substituierten Benzyl lithium-Verbindungen **6** und **7** kann als Hinweis für die Richtigkeit der Formulierung chiraler, pyramidaler Benzyl lithium-Verbindungen in Reaktionen angesehen werden<sup>24,25</sup>. So wurden chirale, pyramidale Benzyl lithium-Derivate unter anderem bei stereoselektiven Umsetzungen von (Lithiotetrahydroisochinoly)oxazolininen wie **14** diskutiert und ihre Struktur durch MNDO-Rechnungen untermauert<sup>26</sup>.



Auch bei den durch Haller-Bauer-Spaltungen chiraler Ketone wie **15** erzeugten substituierten Benzyl lithium-Verbindungen lassen die teilweise unter hoher Retention ablaufenden Protonierungen der Benzylmetall-Zwischenstufen vermuten, daß Pyramidalität – wie hier bei **6** und **7** gezeigt – den stereochemischen Verlauf der Reaktion eher begünstigt<sup>27–29</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nichtkovalente Wechselwirkungen“ und Sonderforschungsbereich 260) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten. W.Z. bedankt sich für ein Graduierten-Stipendium des Graduierten-Kollegs „Metallorganische Chemie“ am Fachbereich Chemie der Universität Marburg.

## Experimenteller Teil

**Herstellung der Einkristalle von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]$  (**6**):** 200 mg (1.22 mmol) Benzyltrimethylsilan wurden bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1.1 Moläquivalenten *n*-Butyllithium in Gegenwart von 3.0 Moläquivalenten TMEDA in THF umgesetzt. Nach 5 h wurde die Lösung i. Vak. stark eingeeengt. Anschließend versetzte man mit *n*-Hexan. Kristalle bildeten sich langsam bei  $-22^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 100 MHz, 298 K):  $\delta = 159.7$  (C2), 128.2 (C4), 120.4 (C3), 107.8 (C5), 40.9 (C1,  $^1J_{\text{CH}} = 119 \text{ Hz}$ ), 2.9 (SiMe<sub>3</sub>).

Die Rotationsbarrieren wurden durch Linienformanalyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit dem Programm „Twosite“ von R. Newmark, 1984, unter Benutzung der Gleichungen von Gutowsky und Holm<sup>30</sup>, erhalten.

**Herstellung der Einkristalle von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3]$  (**7**):** 200 mg (1.00 mmol) Benzylphenylsulfid wurden in 2 ml THF/4 ml *n*-Hexan bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1.1 Moläquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Einkristalle bildeten sich nach wenigen h bei  $6^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 100 MHz, 233 K):  $\delta = 156.4$  (C2), 141.6 (C8), 128.6 und

127.6 (C4, C6), 127.9 (C10, C12), 124.8 (C9, C13), 121.8 (C11), 119.9 und 116.3 (C3, C7), 111.2 (C5), 35.5 (C1,  $^1J_{\text{CH}} = 144.5$  Hz).

**Kristallstrukturanalyse von 6:** Ein Kristall der Größe  $0.4 \times 0.5 \times 0.35$  mm wurde für die Aufnahme der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{LiN}_2\text{Si}$ , Molmasse 286.46;  $F(000) = 632$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Int. Tab. Nr. 14. Gitterkonstanten  $a = 1295.5(2)$ ,  $b = 972.1(2)$ ,  $c = 1558.2(1)$  pm,  $\beta = 102.54(1)^\circ$ ,  $V = 1915(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen im Bereich  $\Theta = 33\text{--}46^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D(\text{ber.}) = 0.993$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 9.9$  cm<sup>-1</sup>, Messung mit einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius, Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 154.184$  pm, Graphit-Monochromator), Meßtemperatur =  $200 \pm 5$  K, Meßbereich  $2.0^\circ \leq \Theta < 50^\circ$ ,  $h(-12/12)$ ,  $k(-9/9)$ ,  $l(0/15)$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite  $(0.8 + 0.14 \tan \Theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach Lp-Korrektur und Mittelung verblieben von 3157 gemessenen Reflexen 1868 ( $R_{\text{int}} = 0.037$ ), von denen 1731 mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$  als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden<sup>31)</sup>, Verfeinerung mit der „Full-matrix-least-squares“-Methode<sup>32)</sup>, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome außer H1 auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren, Extinktionsparameter  $3.7(1) \times 10^{-7}$ ,  $R = 0.047$ ,  $wR = 0.047$ , 206 Parameter. Minimiert wurde der Ausdruck  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , Gewichtung:  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Mittlerer „Shift/Error“ 0.000 im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelektronendichte  $0.18$  e/Å<sup>3</sup>. Korrektur der Daten mit dem Programm DIFABS<sup>33)</sup>. Alle Berechnungen wurden mit einem Rechner Micro-VAX II durchgeführt<sup>34–36)</sup>.

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$  für 6;  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_{i,j} (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j)$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Si1	0.25872 (6)	0.5616 (1)	0.48415 (6)	0.0418 (3)
N1	0.4024 (2)	0.1548 (3)	0.6502 (2)	0.047 (1)
N2	0.1776 (2)	0.1239 (2)	0.5990 (2)	0.038 (1)
C1	0.2937 (2)	0.3894 (3)	0.4577 (2)	0.040 (1)
C2	0.2309 (2)	0.2887 (3)	0.4038 (2)	0.037 (1)
C3	0.2731 (3)	0.1636 (3)	0.3792 (2)	0.048 (1)
C4	0.2124 (3)	0.0637 (4)	0.3287 (2)	0.061 (2)
C5	0.1045 (3)	0.0807 (4)	0.3010 (2)	0.061 (2)
C6	0.0589 (3)	0.2002 (4)	0.3247 (2)	0.053 (1)
C7	0.1189 (2)	0.3006 (3)	0.3748 (2)	0.043 (1)
C8	0.1610 (3)	0.5688 (4)	0.5557 (2)	0.064 (2)
C9	0.2024 (3)	0.6712 (3)	0.3865 (2)	0.067 (2)
C10	0.3811 (3)	0.6489 (4)	0.5452 (2)	0.075 (2)
C11	0.3458 (3)	0.0590 (3)	0.6972 (2)	0.057 (1)
C12	0.2320 (3)	0.1006 (3)	0.6909 (2)	0.054 (1)
C13	0.4971 (3)	0.0897 (4)	0.6321 (3)	0.085 (2)
C14	0.4330 (3)	0.2801 (4)	0.7017 (2)	0.076 (2)
C15	0.1563 (3)	-0.0061 (3)	0.5502 (2)	0.058 (1)
C16	0.0765 (3)	0.1926 (3)	0.5978 (2)	0.058 (1)
Li1	0.2860 (4)	0.2265 (5)	0.5473 (3)	0.048 (2)

**Kristallstrukturanalyse von 7:** Ein Kristall der Größe  $0.1 \times 0.4 \times 0.35$  mm wurde für die Aufnahme der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{LiO}_3\text{S}$ , Molmasse 422.55;  $F(000) = 912$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ , Int. Tab. Nr. 14. Gitterkonstanten  $a = 910.6(2)$ ,  $b = 939.4(2)$ ,  $c = 2874.3(6)$  pm,  $\beta = 93.13(2)^\circ$ ,  $V = 2455 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen im Bereich  $\Theta = 19\text{--}31^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D(\text{ber.}) = 1.143$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 12.9$  cm<sup>-1</sup>, Messung mit einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius,

Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 154.184$  pm, Graphit-Monochromator), Meßtemperatur =  $220 \pm 5$  K, Meßbereich  $2.0^\circ \leq \Theta < 50^\circ$ ,  $h(0/9)$ ,  $k(0/9)$ ,  $l(-30/30)$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite  $(0.8 + 0.14 \tan \Theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach Lp-Korrektur und Mittelung verblieben von 2429 gemessenen Reflexen 2108 ( $R_{\text{int}} = 0.022$ ), von denen 1578 mit  $F_o \geq 3\sigma(F_o)$  als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden<sup>31)</sup>, Verfeinerung mit der „Full-matrix-least-squares“-Methode<sup>32)</sup>, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Phenylringe als idealisierte starre Gruppen, Wasserstoff-Atome außer H1 auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren, Extinktionsparameter  $2.9(6) \times 10^{-7}$ ,  $R = 0.113$ ,  $wR = 0.068$ , 251 Parameter. Minimiert wurde der Ausdruck  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , Gewichtung:  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Mittlerer „Shift/Error“ 0.000 im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelektronendichte  $0.35$  e/Å<sup>3</sup>. Korrektur der Daten mit dem Programm DIFABS<sup>33)</sup>. Alle Berechnungen wurden mit einem Rechner Micro-VAX II durchgeführt<sup>34,35,37)</sup>.

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$  für 7;  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_{i,j} (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j)$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Si1	0.4828 (3)	0.2974 (3)	0.17899 (8)	0.096 (1)
O1	0.0659 (8)	0.5409 (8)	0.1206 (3)	0.104 (4)
O2	0.3209 (9)	0.6679 (8)	0.1783 (3)	0.111 (4)
O3	0.323 (1)	0.6656 (8)	0.0720 (3)	0.120 (4)
C1	0.4147 (9)	0.350 (1)	0.1232 (3)	0.075 (5)
C2	0.311 (1)	0.2612 (9)	0.0975 (2)	0.077 (5)
C3	0.223 (1)	0.1634 (9)	0.1197 (2)	0.109 (6)
C4	0.110 (1)	0.0925 (9)	0.0943 (2)	0.159 (8)
C5	0.085 (1)	0.1195 (9)	0.0468 (2)	0.19 (1)
C6	0.173 (1)	0.2174 (9)	0.0247 (2)	0.172 (9)
C7	0.286 (1)	0.2882 (9)	0.0500 (2)	0.122 (6)
C8	0.6033 (8)	0.150 (1)	0.1749 (3)	0.080 (5)
C9	0.6308 (8)	0.088 (1)	0.1322 (3)	0.079 (5)
C10	0.7311 (8)	-0.023 (1)	0.1302 (3)	0.104 (6)
C11	0.8039 (8)	-0.073 (1)	0.1710 (3)	0.134 (7)
C12	0.7764 (8)	-0.011 (1)	0.2137 (3)	0.132 (7)
C13	0.6761 (8)	0.101 (1)	0.2157 (3)	0.112 (6)
C14	0.239 (2)	0.704 (2)	0.0326 (5)	0.21 (1)
C15	0.330 (2)	0.799 (2)	0.0049 (4)	0.152 (8)
C16	0.441 (1)	0.860 (1)	0.0382 (5)	0.135 (7)
C17	0.447 (1)	0.747 (2)	0.0721 (5)	0.23 (1)
C18	-0.048 (2)	0.523 (2)	0.0836 (4)	0.23 (1)
C19	-0.181 (1)	0.494 (3)	0.106 (1)	0.35 (2)
C20	-0.127 (3)	0.435 (2)	0.137 (1)	0.42 (3)
C21	0.000 (1)	0.496 (2)	0.1557 (5)	0.141 (8)
C22	0.452 (1)	0.669 (1)	0.2074 (5)	0.143 (7)
C23	0.428 (2)	0.773 (2)	0.2443 (4)	0.164 (9)
C24	0.321 (2)	0.873 (1)	0.2222 (6)	0.154 (9)
C25	0.247 (2)	0.789 (2)	0.1876 (6)	0.22 (1)
Li1	0.279 (2)	0.545 (2)	0.1241 (6)	0.089 (8)

**Quantenmechanische Rechnungen:** Die Ab-initio-Rechnungen wurden mit der IBM-Version von GAUSSIAN 88 durchgeführt<sup>38)</sup>. Dabei wurde der 6-311G(d,p)-Basissatz<sup>39)</sup>, erweitert um diffuse Funktionen<sup>40)</sup> am Wasserstoff und an den schwereren Atomen, benutzt. Für die Berechnung der Geometrien und relativen Energien wurde die Korrelationsenergie mit der Moller-Plesset-Störungstheorie<sup>41)</sup> (Begrenzung auf 2. Ordnung) ermittelt. Der theo-

retische Level, auf dem die Geometrien und relativen Energien bestimmt wurden, wird als MP2/6-311 + + G(d,p) bezeichnet.

# CAS-Registry-Nummern

6: 105034-70-6 / 7: 129944-01-0 /  $C_6H_5CH_2SiMe_3$ : 770-09-2 /  $C_6H_5CH_2SPh$ : 831-91-4

- <sup>1)</sup> S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1970) 1150.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353. — <sup>2b)</sup> D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624. — <sup>2c)</sup> G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277.
- <sup>3)</sup> W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2303.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> K. B. Lipkowitz, C. Uhegbu, A. M. Naylor, R. Vance, *J. Comput. Chem.* **6** (1984) 662. — <sup>4b)</sup> G. Vanerman, S. Toppet, M. V. Beylen, P. Geerlings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 699, 707. — Siehe auch <sup>4c)</sup> G. Boche, G. Decher, H. Eitzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1493.
- <sup>5)</sup> M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **4** (1985) 2117.
- <sup>6)</sup> L. M. Engelhardt, W. P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 321.
- <sup>7)</sup> M. F. Lappert, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 14.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup>  $[C_6H_5CH(SO_2Ph)Li \cdot TMEDA]_2$ : G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **97** (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 573. — <sup>8b)</sup>  $[(C_6H_5CHCNLi \cdot TMEDA)_2 \cdot C_6H_6]$ : G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **98** (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 373. — <sup>8c)</sup>  $[C_6H_5CHNO_2Li \cdot C_2H_5OH]_\infty$ : G. Klebe, K. H. Böhn, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **99** (1987) 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 78. — <sup>8d)</sup>  $[C_6H_5CHSO_2CH_3Li \cdot TMEDA]_2$ : Ch. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität Marburg, 1988. Bemerkenswert sind die folgenden substituierten Benzyl lithium-Verbindungen, die — wie die unter Lit. <sup>8a-d)</sup> erwähnten — keinen C–Li-Kontakt aufweisen, aber schwach pyramidal sind. In Lit. <sup>8e,h)</sup> sind die Benzylsubstituenten sogar zu Li hingebogen. Ob dies auf Packungseffekte zurückzuführen ist oder mit der Art der Stabilisierung einer negativen Ladung durch den jeweiligen Akzeptorsubstituenten zusammenhängt — die Abwinkelungen entsprechen quantenmechanischen Rechnungen <sup>8e,h)</sup> — ist derzeit nicht endgültig geklärt. — <sup>8e)</sup>  $[C_6H_5C(CH_3)SOPhLi \cdot TMEDA]_2$  (Abwinkelung 18°): M. Marsch, W. Massa, K. Harms, G. Baum, G. Boche, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1011. — <sup>8h)</sup>  $[C_6H_5C(CH_3)SO_2PhLi \cdot Diglyme]_2$  (Abwinkelung 11°): H. J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1259. — <sup>8i)</sup>  $[C_6H_5CHP(O)N(CH_3)(CH_2)_3N(CH_3)Li \cdot (THF)_2]_2$  (Abwinkelung 9°): S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 864. — <sup>8h)</sup>  $[C_6H_5CHP(O)(OEt)_2Li \cdot DABCO]_\infty$  (Abwinkelung 18°): W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.*, im Druck.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup>  $[(2-C_6H_4(CHSiMe_3)_2Li \cdot TMEDA)_2]$ : Li ist hier  $\eta^2$ -koordiniert <sup>9b)</sup>. — <sup>9b)</sup>  $[CHSiMe_2C(SiMe_3)C_{10}H_6(Li \cdot TMEDA)_2]$ : Neben einer  $\eta^3$ -Koordination liegt die relativ seltene  $\eta^6$ -Koordination von Li vor, L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 311. — <sup>9c)</sup>  $[m-C_6H_4(CHSiMe_3)_2Li \cdot TMEDA]_2$ : Hier liegt neben einer  $\eta^2$ -auch eine  $\eta^3$ -Koordination des Lithiums vor, L. M. Engelhardt, W. P. Leung, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 337. — <sup>9d)</sup>  $[o-(PPH_2)C_6H_4(CHSiMe_3)Li \cdot TMEDA]$ : In dieser Verbindung weist Li nur einen C-Kontakt auf, ist aber zusätzlich durch Phosphor an den Benzyl-Anion-Teil gebunden. Die H-Atomlagen wurden bestimmt, aber nicht aufgeführt oder diskutiert. Das benzyliche C-Atom ist „almost trigonal planar“: L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 105.
- <sup>10)</sup> W. P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1801; s. auch Lit. <sup>9d)</sup>.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1419. — <sup>11b)</sup> D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1708. — <sup>11c)</sup> R. Hacker, P. v. R. Schleyer, G. Reber, G. Müller, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) C4.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron Chem.* **111** (1976) C17. — <sup>12b)</sup> G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* **34** (1978) 1399. — <sup>12c)</sup> T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M. J. Pouet, M. P. Simonnin, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4346. — <sup>12d)</sup> In  $CH_3X$ -Verbindungen ist  $^1J_{CH}$  bei  $X = Me_3Si$  im Vergleich mit  $CH_4$  ( $^1J_{CH} = 125$  Hz) etwas erniedrigt (–6.6 Hz), bei  $X = CH_3S$  dagegen deutlich vergrößert (+13 Hz): H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, New York 1988.
- <sup>13)</sup> Für eine normale  $C_{Aryl}-C_{sp^3}$ -Bindung werden 153(1) pm angegeben: *Handbook of Chemistry and Physics*, 64<sup>th</sup> ed., CRC-Press, Cleveland, Ohio 1983/84.
- <sup>14)</sup> Zur Stabilisierung negativer Ladungen durch  $R_3Si$ - und  $RS$ -Substituenten: P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6467; **107** (1985) 1457.
- <sup>15)</sup> Ein aus kristallographischen Daten ermittelter durchschnittlicher Si– $C_{sp^3}$ -Abstand wird mit 186.5 pm angegeben; Si– $C_{sp^2} = 184$  pm: Lit. <sup>13)</sup>.
- <sup>16)</sup> R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* **93** (1981) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 464.
- <sup>17)</sup> D. Seebach, T. Maetzke, R. K. Haynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 299; die *endo*-Substituenten an C1 und C3 sind dabei aus der Allylebene von Li weggebogen, so daß diese C-Atome — wie die benzylichen bei **6**, **7** und **8** — pyramidal sind. Daß die allylischen C-Atome in Allyllithium aufgrund der Polarisierung zu Lithium pyramidal sind, wurde durch Rechnungen vorhergesagt: T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 1; T. Clark, C. Rohde, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **2** (1983) 1344; G. Decher, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 31; H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche, G. Decher, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 1. Aus demselben Grund sind auch die hier vorgestellten Benzyl lithium-Verbindungen **6**, **7** (und **8**) pyramidal.
- <sup>18)</sup> D. Seebach, G. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1083.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> S. Wolfe, L. A. LaJohn, F. Bernardi, A. Mangini, G. Tonachini, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3789. — <sup>19b)</sup> S. Wolfe, A. Stollow, L. A. LaJohn, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4071. — <sup>19c)</sup> S. Wolfe, „Sulfur-Containing Carbanions and Related Species“, *Stud. Org. Chem.* **19** (1985) 133.
- <sup>20)</sup> R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 224.
- <sup>21)</sup>  $LiCH_2CH_3$  <sup>21a)</sup> (Mittlerer Bindungswinkel  $\alpha$  um C1 als Maß der Pyramidalität  $\alpha = 106.0^\circ$ ; von  $CH_3Li$  ist keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verfügbar),  $LiCH_2SiMe_3$  <sup>21b)</sup> ( $\alpha = 106.5^\circ$ ),  $LiCH_2SCH_3$  <sup>20)</sup> ( $\alpha = 104.9^\circ$ ); <sup>21a)</sup> H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 681; *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 291. — <sup>21b)</sup> B. Teale, A. F. M. Maqsurur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 267.
- <sup>22)</sup> Weitere Berechnungen zu diesem Themenbereich: <sup>22a)</sup>  $CH_2X$ -Kationen, -Radikale und -Anionen: P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 1647. — <sup>22b)</sup> Stabilität von  $CH_2X$ -Anionen im Vergleich zu den Radikalen, Detektion der Spezies im Massenspektrum: K. M. Downard, J. C. Sheldon, J. H. Bowie, D. E. Lewis, R. N. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8112.
- <sup>23)</sup> E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **7** (1988) 1597.
- <sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> A. I. Meyers, *Aldrichimica Acta* **18** (1985) 59. — <sup>24b)</sup> M. F. Loewe, M. Boes, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3295. — <sup>24c)</sup> A. I. Meyers, D. A. Dickman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1263.
- <sup>25)</sup> P. G. McDougall, B. D. Condon, M. D. LaFosse, A. M. Lauro, D. Van Dervier, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1547.
- <sup>26)</sup> K. Rein, M. G. Pappas, T. V. Anklekar, G. C. Hart, G. A. Smith, G. E. Gawley, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2211; bei einer ähnlichen Magnesiumverbindung wurden die H-Atomlagen in der Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt: D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* **285** (1985) 1.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> L. A. Paquette, J. P. Gilday, C. S. Ra, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6858. — <sup>27b)</sup> L. A. Paquette, J. P. Gilday, C. S. Ra, M. Hoppe, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 704. — <sup>27c)</sup> J. P. Gilday, J. C. Galucci, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1399. —

- <sup>27d)</sup> L. A. Paquette, G. D. Maynard, C. S. Ra, M. Hoppe, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1408, s. auch Lit.<sup>28)</sup>.
- <sup>28)</sup> Auch diverse NMR-Studien führten zur Formulierung pyramidalen Benzylolithium-Verbindungen, wobei jedoch in Lit.<sup>28a–c)</sup> phenylsubstituierte Ringsysteme untersucht wurden, die schon aus Ringspannungsgründen pyramidale Spezies bilden sollten. Eine ausführliche Diskussion der NMR-Untersuchungen über Benzylolithium-Verbindungen findet man in Lit.<sup>3)</sup>. — <sup>28a)</sup> R. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4709. — <sup>28b)</sup> D. Hoell, C. Schnieders, K. Müllen, *Angew. Chem.* **95** (1983) 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 243. — <sup>28c)</sup> D. Hoell, J. Lex, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5983. — <sup>28d)</sup> B. A. Keys, E. L. Eliel, E. Juaristi, *Isr. J. Chem.* **29** (1989) 171.
- <sup>29)</sup> Im Unterschied zu den Organolithium-Verbindungen **6** und **7**, die zentrale Chiralität besitzen, wurde von Fraenkel und Winchester ein chirales Lithium beschrieben: G. Fraenkel, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8720.
- <sup>30)</sup> H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 1228.
- <sup>31)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- <sup>32)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- <sup>33)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- <sup>34)</sup> E. Keller, SCHAKAL-88B, *A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- <sup>35)</sup> A. L. Spek, PLATON 88, *Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.
- <sup>36)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]$  (**6**) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320134, der Autorennamen und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>37)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3]$  (**7**) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320135, der Autorennamen und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>38)</sup> M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, GAUSSIAN 88, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1988.
- <sup>39)</sup> <sup>39a)</sup> R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650. — <sup>39b)</sup> A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 5639.
- <sup>40)</sup> T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 294.
- <sup>41)</sup> <sup>41a)</sup> C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618. — <sup>41b)</sup> J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10** (1976) 1.

[232/90]