

# Struktur von $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyllithium in Lösung: Dynamisches Gleichgewicht zwischen einer $\eta^1$ - und einer $\eta^3$ -Spezies\*

Hubertus Ahlbrecht\*, Jürgen Harbach<sup>[1]</sup>, Tim Hauck<sup>[2]</sup>, Hans-Otto Kalinowski

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

Eingegangen am 25. Februar 1992

**Key Words:** Benzyllithium,  $\alpha$ -(dimethylamino)- / NMR,  $^6\text{Li}$  / HOESY,  $^6\text{Li}-^1\text{H}$  / Calculations, MNDO

## Structure of $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyllithium in Solution: Dynamic Equilibrium between an $\eta^1$ and an $\eta^3$ Species\*

Temperature-dependent  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroscopic shifts observed in tetrahydrofuran are indicative of an equilibrium between a high-temperature  $\eta^3$  and a low-temperature  $\eta^1$  species. MNDO calculations are in accord with this view, and HOESY experiments proof it, too. The equilibrium is controlled by solvation or complexation, low Lewis basicity of the

solvent or bidentate ligands favoring the  $\eta^3$ , high Lewis basicity or tridentate ligands the  $\eta^1$  species. Equilibrium as well as rate constants have been estimated, and from their temperature dependence the thermodynamics of the equilibrium and the activation barriers were calculated.

Das Benzyl-Anion, neben dem Allyl-Anion eines der einfachsten konjuguierten anionischen  $\pi$ -Systeme, ist von grundlegendem theoretischen Interesse. Daher gibt es eine Fülle von Strukturuntersuchungen an Benzylmetall-Verbindungen<sup>[3]</sup>. Einen breiten Raum nehmen dabei Studien an Benzyllithium ein. Standen einst vor allem UV-<sup>[4]</sup> und NMR-spektroskopische<sup>[5]</sup> Untersuchungen zur Bestimmung von Ionenpaar-Gleichgewichten im Vordergrund, so sind jüngst auch genauere strukturelle Informationen zugänglich geworden. Zentrale Fragen betreffen hier die Konfiguration des benzylischen C-Atoms und die Position des Lithium-Kations: Ist das benzylische Kohlenstoff-Atom planar oder pyramidalisiert? Besteht neben einem Kontakt zum benzylischen Kohlenstoff-Atom ( $\eta^1$ ) noch eine zusätzliche Koordination des Lithium-Ions mit dem *ipso*-( $\eta^2$ ) und *ortho*-Kohlenstoff-Atom ( $\eta^3$ ) des Phenyl-Rings (s. Abb. 1)?

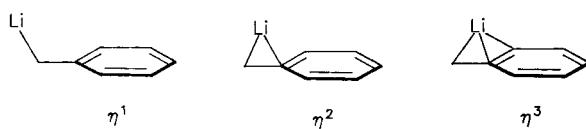


Abb. 1. Möglichkeiten der intramolekularen Koordination bei Benzyllithium

Zur Pyramidalisierung des Benzyl-Kohlenstoff-Atoms in Lösung kann man aufgrund der  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ <sup>[6,7]</sup>- oder  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ <sup>[8]</sup>-Kopplungskonstanten des benzylischen C-Atoms Aussagen machen. Danach tendieren die Lithium-Verbindungen offenbar zur Pyramidalisierung des anionischen Kohlenstoff-Atoms, während Natrium- und Kalium-Salze weitgehend eingeebnet zu sein scheinen<sup>[9]</sup>. Letzteres gilt vor allem dann, wenn in oligomeren oder polymeren Strukturen Pentakoordination am Benzyl-Kohlenstoff-Atom mit trigonal bipyramidaler Symmetrie auftritt<sup>[10]</sup>.

Die Frage der Position des Lithium-Ions konnte mit Hilfe von Röntgenstrukturuntersuchungen beantwortet werden. Danach gibt es offenbar nicht „die“ Struktur für Benzyllithium, sondern je nach Solvatisierung des Lithium-Ions im Festkörper lassen sich sowohl  $\eta^1$ - (TMEDA/THF-Solvat)<sup>[3]</sup>,  $\eta^2$ - [Mono(diethylether)-Solvat]<sup>[11]</sup> oder  $\eta^3$ -artige (Mono(DABCO)-Solvat)<sup>[12,13]</sup> Strukturen auffinden. So-

weit bestimmt, ist die Konfiguration des benzylischen Kohlenstoff-Atoms in allen Fällen pyramidal<sup>[3,14]</sup>.

MNDO-Rechnungen reproduzieren diese Befunde und lassen vermuten, daß der Energieunterschied zwischen den verschiedenen koordinierten Spezies nur gering ist<sup>[3]</sup>.

Noch komplizierter wird die Situation, wenn sich am benzylischen Kohlenstoff-Atom ein Heteroatom-Substituent befindet, der ebenfalls zur Koordination fähig ist.

In der Literatur findet man zahlreiche Festkörperstrukturen von Mono-Heteroatom-substituierten Benzyllithium-Verbindungen, bei denen allerdings kein direkter Kohlenstoff-Metall-Kontakt besteht: Lithiierte Phosphonate<sup>[15,16]</sup>, Sulfone<sup>[17,18]</sup>, Nitro-Verbindungen<sup>[19]</sup> und Nitrile<sup>[20]</sup>. In diesen Systemen erfolgt die kooperative Absättigung des Lithium-Kations ausschließlich durch Bindung an Heteroatome.

Bisher ist erst eine Festkörperstruktur einer Heteroatom-substituierten Benzyllithium-Verbindung mit direktem Lithium-Kontakt zum benzylischen Kohlenstoff-Atom bekannt. Es handelt sich um das Bis(tetrahydrofuran)-Solvat von  $\alpha$ -(Phenylthio)benzyllithium, das eine  $\eta^1$ -Struktur aufweist<sup>[14]</sup>.

Alle diese Ergebnisse beziehen sich auf den Festkörper, Packungseffekte können also einen starken Einfluß ausüben. Wie die oben erwähnten MNDO-Rechnungen nahelegen, sind die energetischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Spezies offenbar nur gering. Auch spielt das Lösungsmittel sicher eine große Rolle. Daher können über die interne Koordination des Lithium-Kations mit dem Benzyl-System in Lösung, also die Struktur des Ionenpaares, bisher nur Vermutungen angestellt werden.

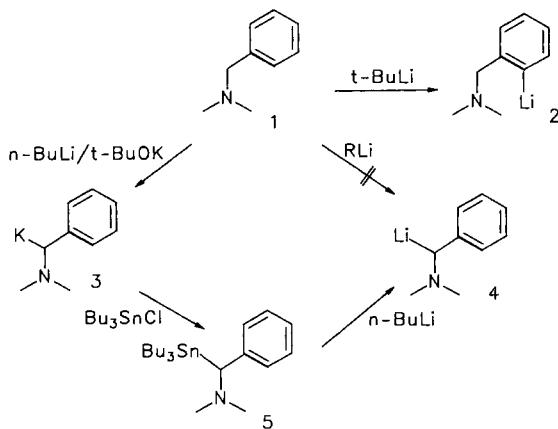
Wir berichten im folgenden über NMR-Untersuchungen an  $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyllithium, mit denen wir erstmals ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer  $\eta^1$ - und einer  $\eta^3$ -Benzyllithium-Verbindung in Lösung nachgewiesen haben.

## Darstellung

Die Darstellung von  $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyllithium (4) durch direkte Deprotonierung ist nicht möglich. Die Ein-

wirkung von *n*-Butyllithium<sup>[21]</sup> oder besser *tert*-Butyllithium<sup>[22]</sup> auf *N,N*-Dimethylbenzylamin (**1**) liefert nämlich die *ortho*-Lithio-Verbindung **2**. Dagegen läßt sich mit der Lochmann-Schlosser-Base *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat die Benzylkalium-Verbindung **3** glatt erhalten<sup>[23]</sup>. Wir haben **3** zu **5** stannyliert und mit *n*-Butyllithium zur Benzyllithium-Verbindung **4** transmetalliert<sup>[24]</sup>. Man erhält tiefrote Lösungen, die sich langsam zersetzen.

Schema 1



### NMR-spektroskopische Untersuchung

Das Kalium-Salz **3** ist in [D<sub>8</sub>]THF NMR-spektroskopisch ausgiebig untersucht worden<sup>[23]</sup>. Die gemessenen chemischen Verschiebungen und die <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H)-Kopplung der benzylischen C—H-Bindung von 162 Hz sprechen für ein delokalisiertes System mit trigonalem Benzyl-Kohlenstoff-Atom. Auch die hohe Barriere der Rotation des Phenyl-Ringes (keine Koaleszenz der nichtäquivalenten *ortho*- und *meta*-Positionen bis ca. 75°C) steht damit in Einklang. Im Temperaturbereich zwischen -70 und +60°C wurde eine nur geringfügige Temperaturabhängigkeit der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden.

Wir haben diese Messungen wiederholt und dieselben Resultate erhalten.

Völlig anders verhält sich das Lithium-Salz **4**.

Sowohl das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4** zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit einiger Signale (Abb. 2, Tab. 1).

In Abb. 2 ist der aromatische Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums im Temperaturbereich von -46 bis +20°C dargestellt. Bei -46°C ist die Rotation des Phenyl-Restes langsam, es treten zwei getrennte Doublets für die *ortho*-Wasserstoff-Atome auf. Bei Steigerung der Temperatur beobachtet man eine Hochfeldverschiebung eines dieser Signale, während die übrigen aromatischen Wasserstoff-Signale ihre Lage beibehalten. Bei 5°C überlagern sich die beiden *ortho*-Signale zu einem Dublett, bei 20°C sind sie wieder getrennt. Insgesamt wandert das *ortho*-Signal im gemessenen Temperaturbereich um 0.33 ppm nach hohem Feld (Tab. 1).

Parallel dazu erfolgt eine Tieffeldverschiebung des Signals des Benzyl-Wasserstoff-Atoms um 0.32 ppm.

Bedingt durch die Rotation des Phenyl-Kerns tritt oberhalb 20°C eine Signalverbreiterung der *ortho*- und *meta*-

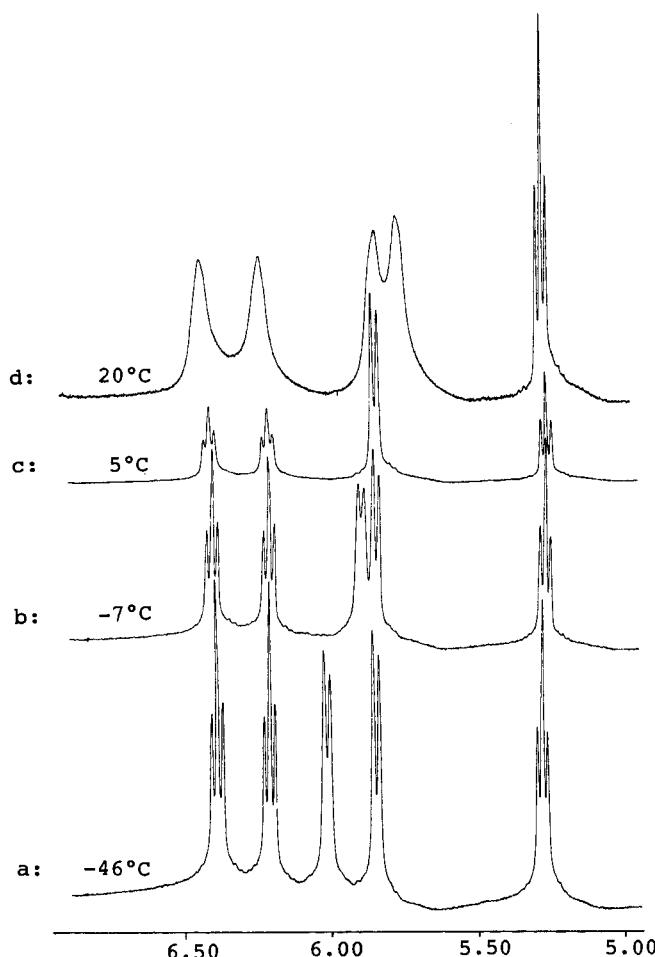


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (δ-Skala) von **4** in THF im Temperaturbereich zwischen -46 und +20°C; a: -46°C; b: -7°C; c: 5°C; d: 20°C

Signale auf, die Feinstruktur geht verloren, und man erreicht bei 40°C den Koaleszenzpunkt. Die Rotationsbarriere läßt sich aus dem Verhalten der *meta*-Signale zu 15.2 kcal/mol berechnen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet man qualitativ die gleichen Effekte (Abb. 3, Tab. 1). Beim Übergang von -78°C nach +40°C beobachtet man eine Hochfeldverschiebung des Signals eines *ortho*-Kohlenstoff-Atoms um 6.5 ppm. Darüberhinaus zeigt das Signal des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms den gleichen Effekt (Hochfeldverschiebung um 4.6 ppm). Bei hoher Temperatur sind beide *ortho*-Kohlenstoff-Atome wegen der Rotation des Phenyl-Kerns verbreitert. Bei Temperaturniedrigung verschärft sich nur eines der beiden Signale, und zwar das, dessen Lage temperaturunabhängig ist. Das andere Signal verbreitert sich erneut, gleichzeitig wird auch eine Verbreiterung des Signals des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms beobachtet.

### Arbeitshypothese

Eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ist meist Indiz für die Existenz eines raschen Gleichgewichts. Um auszuschließen, daß es sich hier um ein

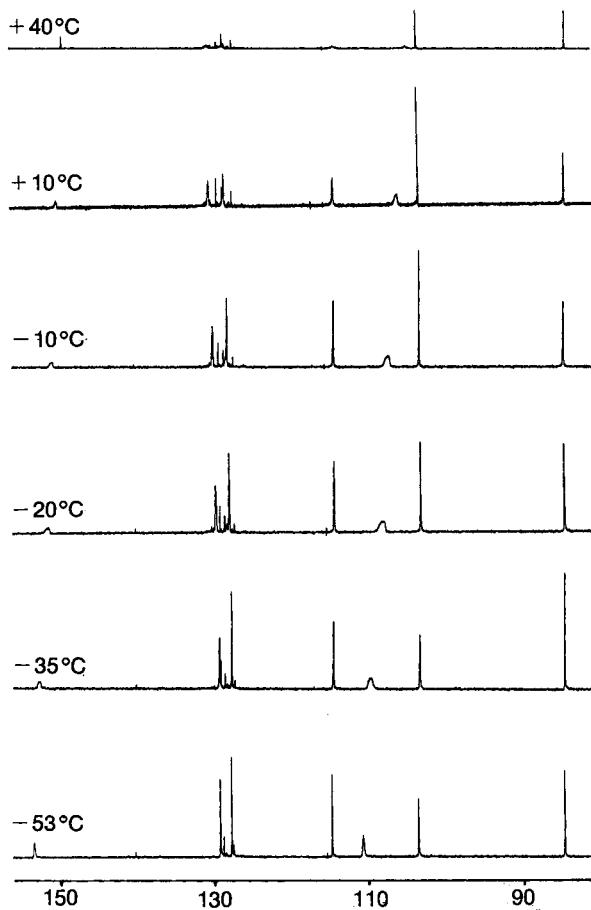


Abb. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$ -Skala) von 4 in THF im Temperaturbereich zwischen  $-53$  und  $+40^\circ\text{C}$

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 4 im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

$^1\text{H}$ -NMR						
$\sigma$ -H	$\sigma'$ -H	$m$ '-H	$m$ -H	$p$ -H	$\alpha$ -H	Temp. [°C]
5.84	6.08	6.22	6.39	5.29	2.73	-78
5.84	6.05	6.21	6.39	5.28	2.75	-53
5.85	6.02	6.22	6.39	5.28	-	-46
5.86	6.02	6.22	6.40	5.28	-	-35
5.86	6.00	6.22	6.40	5.28	-	-28
5.85	5.94	6.21	6.40	5.27	-	-13
5.85	5.89	6.21	6.40	5.26	-	-7
5.84	5.84	6.21	6.40	5.25	-	5
5.82	5.82	6.22	6.41	5.25	-	12
5.81	5.74	6.22	6.41	5.24	-	20
5.87	5.75	6.28	6.47	5.30	3.07	25
5.75	5.75	6.36	6.36	5.27	-	40 <sup>[a]</sup>

$^{13}\text{C}$ -NMR							
C-i	C-o	C-o'	C-m	C-m'	C-p	C- $\alpha$	Temp. [°C]
154.1	114.9	111.3	129.0	127.7	104.0	84.3	53 <sup>[a]</sup>
153.9	115.1	111.1	129.4	127.9	104.1	84.7	-53
153.0	114.8	109.9	129.5	128.0	103.6	84.9	-33
151.6	114.5	108.2	129.9	128.2	103.4	84.8	-20
151.0	114.4	107.4	130.5	128.3	103.3	84.7	-10
150.2	114.3	106.1	130.4	128.5	103.3	84.5	10
149.8	114.2	105.4	130.6	128.7	103.4	84.3	25
149.5	114.1	104.8	130.5	128.6	103.4	84.2	40

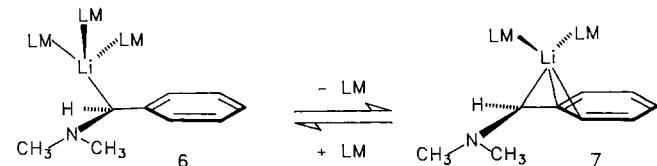
[a] Koaleszenz.

Aggregationsphänomen handelt, haben wir kryoskopisch<sup>[25]</sup> den Aggregationsgrad in THF bei  $-108^\circ\text{C}$  bestimmt. Danach liegt 4 monomer vor ( $n = 1.08 \pm 0.04$ ,  $c = 109.7 \text{ mmol/kg}$ ). Dies steht in Einklang mit Untersuchungen an Benzylolithium selbst, das ebenfalls monomer ist<sup>[26]</sup>.

Danach bleibt die Annahme eines schnellen Gleichgewichts zweier verschiedener monomerer  $\alpha$ -Aminobenzylolithium-Spezies, das einen besonderen Effekt auf die chemische Verschiebung für *ortho*- und *ipso*-Position hat.

Als Kandidaten bieten sich eine höher solvatisierte  $\eta^1$ - (6) und eine niedriger solvatisierte  $\eta^3$ -Spezies (7) an (Schema 2).

Schema 2



Nach der bekannten Temperaturabhängigkeit der Solvation sollte dann bei tiefen Temperaturen die  $\eta^1$ -Struktur begünstigt sein. Dies steht mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit in Einklang: Beim Übergang von der  $\eta^1$ - zur  $\eta^3$ -Struktur tritt eine zusätzliche koordinative Bindung des Lithium-Ions zum *ortho*- und *ipso*-Kohlenstoff-Atom auf. Das führt zu einer Hochfeldverschiebung der entsprechenden Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, wie sie für die Wechselwirkung des Lithium-Kations mit anionischen  $\pi$ -Systemen typisch ist<sup>[27]</sup>.

### MNDO-Rechnungen

Die MNDO-Methode<sup>[28–30]</sup> hat sich als recht brauchbar zur Behandlung Amino-substituierter Allyllithium-Verbindungen erwiesen<sup>[31]</sup>. Wendet man sie auf das *N,N*-Dimethylbenzylamin-System an, ergibt sich folgendes Bild (Abb. 4).

Das freie Anion verfügt über einen planaren Benzyl-Teil, die Amino-Gruppe ist pyramidal, Benzyl- und Amino-Ebene stehen senkrecht aufeinander. Die völlig planare (8) oder auch die coplanar-N-pyramidal (9) Anordnung liegt energetisch höher und stellt kein Minimum dar. Es existieren zwei Rotamere, die sich energetisch nur wenig unterscheiden: das stabilere *in*-Rotamer 10, bei dem das Elektronenpaar zum Benzyl-Teil und die Methyl-Gruppen nach außen weisen und das korrespondierende instabile *out*-Rotamer (Invertomer) 11. Dies steht in Einklang mit CNDO/2-Rechnungen an diesem System<sup>[23]</sup>.

Die größte Stabilität der lithiierten Verbindungen weisen die  $\eta^6$ -Strukturen 12 und 13 auf. Hier macht sich die bekannte<sup>[32]</sup> Überbewertung des C – Li-Kontaktes durch die MNDO-Methode bemerkbar, die sich auch im Falle von Benzyllithium in ähnlicher Weise gezeigt hat<sup>[33]</sup> und jüngst erneut diskutiert wurde<sup>[49]</sup>. Des weiteren findet man  $\eta^3$ -Strukturen mit Lithium-Kontakt zum *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoff-Atom. Dabei kann das Lithium-Ion *syn* (14, 16) oder *anti* (15, 17) zur Amino-Gruppe angeordnet sein. Das sta-

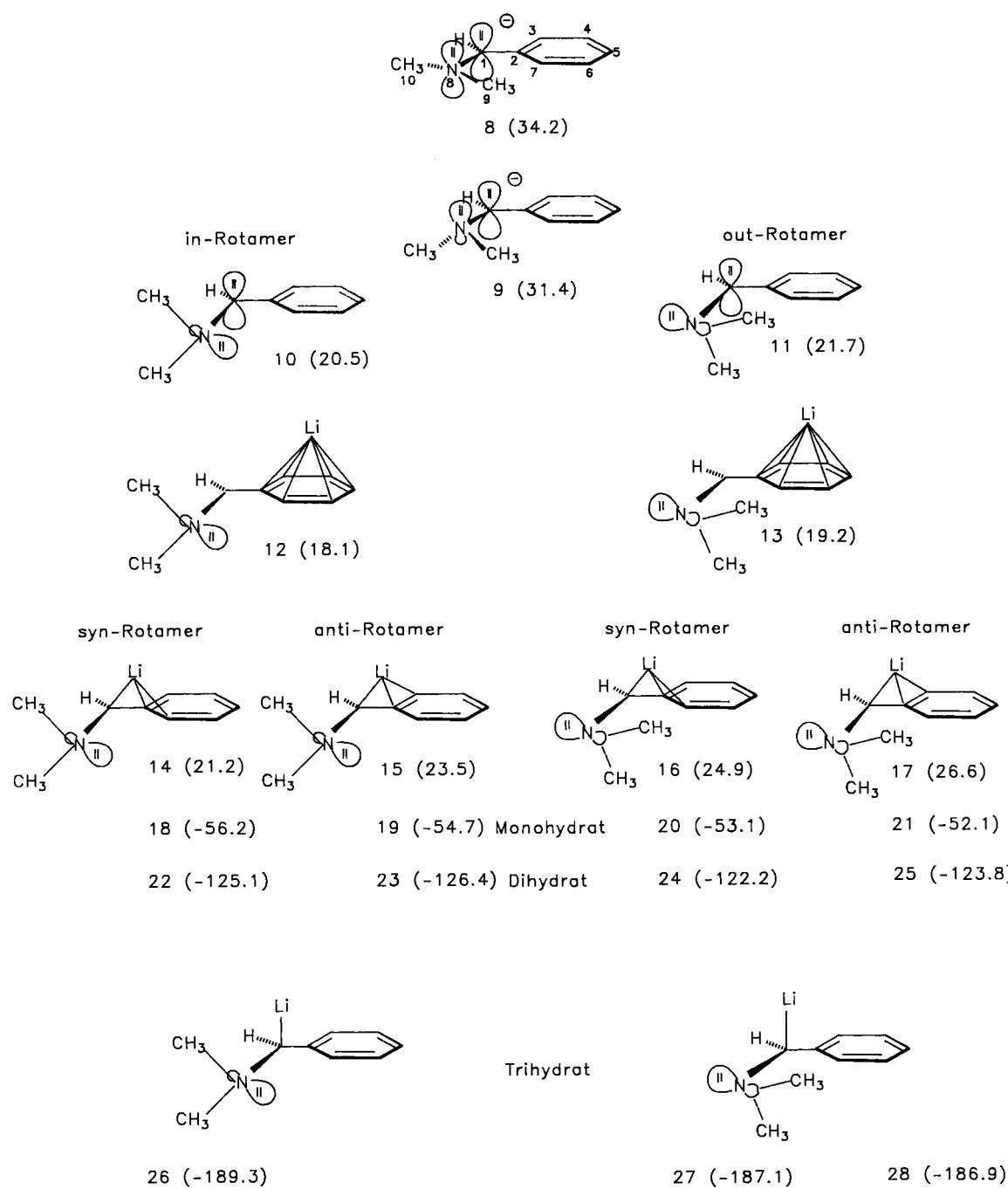


Abb. 4. MNDO-Strukturen und -Bildungsenthalpien von  $\alpha$ -(Dimethylamino)benzylolithium

bilste Isomer ist hier das *syn-in*-Rotamer **14**, allerdings sind die Energieunterschiede zu den anderen Isomeren nicht sehr groß.

Um den Einfluß der Solvation zu simulieren, haben wir das Lithium-Ion zunehmend hydratisiert.

In den Monohydraten **18–21** ändert sich gegenüber den unsolvatisierten Lithium-Verbindungen noch nicht viel, die  $\eta^3$ -Struktur bleibt erhalten. Dies ist auch bei den Dihydraten **18–21** der Fall, nur daß hier die *anti*-Rotameren **23** und **25** stabiler sind. Erst bei den Trihydraten **26–28** erfolgt eine drastische Änderung der Bindungsverhältnisse unter Ausbildung von  $\eta^1$ -Strukturen. Im Falle des *in*-Rotamers exi-

stiert nur ein Minimum mit *syn*-Anordnung (**26**), beim *out*-Rotamer findet man zwei nahezu entartete etwas energiereichere Minima (**27** und **28**).

Genauere Auskunft über die strukturellen Gegebenheiten liefern die in Tab. 2 zusammengestellten geometrischen Daten.

Das Benzyl-Kohlenstoff-Atom C1 ist unabhängig vom Solvationsgrad pyramidal (Winkelsumme  $342 \pm 4^\circ$ ), das Lithium-Ion befindet sich nahezu senkrecht über ihm und ist selbst in den verbrückten Strukturen nur ca.  $10^\circ$  zum Benzyl-Teil geneigt. Der Abstand Li–C1 nimmt zwar mit zunehmender Solvatation zu, aber insgesamt nur wenig, ver-

Tab. 2. MNDO-Bindungsängen [pm], -Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] und -Torsionswinkel [ $^{\circ}$ ]<sup>[a]</sup>

Nr.	Li—C1	Li—C2	Li—C3	Li—C7	Li—N	C1—C2
10, 11						139
14	198	223	348	227	231	149
15	192	229	234	352	285	152
16	192	232	359	237	266	152
17	193	225	229	346	300	151
18	199	225	346	231	242	148
19	196	224	230	348	310	150
20	196	232	354	241	268	150
21	198	224	229	342	312	149
22	203	229	344	242	269	149
23	202	228	237	344	318	149
24	200	234	351	249	290	151
25	203	229	236	344	318	149
26	202	256	336	324	301	150
27	201	261	348	322	303	150
28	204	252	286	356	314	149

Nr.	H11—C1—C2	H11—C1—N	N—C1—C2	Li—C1—C2
10	121	116	124	
11	120	110	130	
14	115	114	117	79
15	110	113	115	83
16	111	108	119	84
17	110	109	123	81
18	115	114	117	79
19	111	113	117	79
20	112	108	120	83
21	111	109	124	79
22	113	113	117	80
23	112	113	117	80
24	111	107	120	83
25	112	108	124	80
26	111	111	114	92
27	110	106	120	94
28	112	107	122	90

Nr.	Li—C1—C2—C3	H1—C1—C2—C3	N—C1—C2—C3	C9—N—C1—C2	C10—N—C1—C2
10		0	180	113	247
11		0	180	-72	72
14	135	-11	211	80	213
15	44	-73	157	108	-116
16	139	6	239	-100	50
17	46	-59	171	-82	71
18	132	-10	213	80	214
19	47	-52	176	99	-126
20	133	1	233	-101	50
21	48	-47	181	-86	67
22	126	-6	221	76	209
23	51	-45	182	93	229
24	127	6	240	-101	47
25	50	-43	185	-89	64
26	95	-15	218	80	215
27	100	-7	229	-97	50
28	64	-31	200	-84	65

[a] Numerierung nach Formel 8 in Abb. 4.

glichen mit den Änderungen im Abstand Li—C2 oder Li—C7. So betragen die Änderungen beispielsweise beim Übergang von 14 zu 26 für Li—C1 nur 4 pm, während der Abstand Li—C2 um 33 und der Li—C7 gar um 97 pm vergrößert wird.

Die zunehmende Solvatation beim Übergang von 14 zu 18 und 22 verlängert dabei zwar die letzten beiden Abstände

nicht unbeträchtlich (im Monohydrat 18 um 3 und 4 pm; im Dihydrat 22 um 6 und 15 pm), aber die Benzyl-Verbrückung bleibt erhalten. Die entscheidende Änderung erfolgt erst beim Übergang zum Trihydrat. Der Kontakt sowohl zum Stickstoff- wie zum *ortho*-Kohlenstoff-Atom in den beiden stabilsten Rotameren 26 und 27 wird gebrochen, das Lithium-Ion befindet sich nahezu senkrecht über C1 mit nur geringer Auslenkung (5–10°) zur *syn*-Seite. Das Trihydrat 28 hingegen zeigt noch die Charakteristika einer *ortho*-Verbrückung.

Außer auf der Stufe des Dihydrates ist immer das *syn*-Rotamer leicht begünstigt. Hier macht sich wohl vorwiegend der elektrostatische Effekt des Stickstoff-Atoms bemerkbar, denn die Stabilisierung im *in*- und *out*-Rotamer ist vergleichbar, in letzterem eine Komplexierung durch das Elektronenpaar am Stickstoff-Atom aus räumlichen Gründen aber

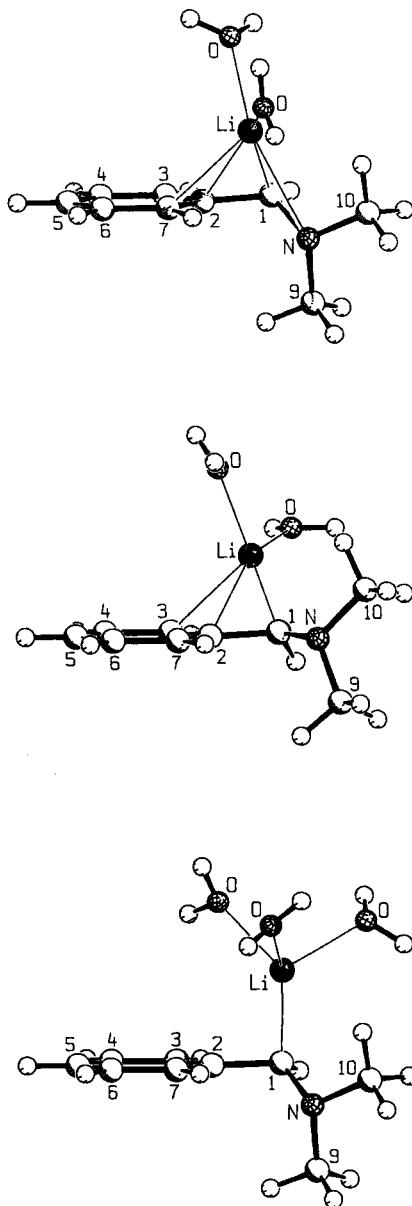


Abb. 5. MNDO-Struktur der Dihydrate 22 (oben) und 23 (Mitte) sowie des Trihydrates 26 (unten)

nicht möglich. Allerdings ist der Li–N-Abstand in den *in*-Rotameren **14**, **18**, **22** generell kleiner als in den vergleichbaren *out*-Rotameren **16**, **20**, **24**, was für eine zusätzliche Orbitalwechselwirkung sprechen könnte.

Daß es sich bei dem Übergang *syn* → *anti* um eine Rotation unter annähernder Beibehaltung der Geometrie an C1 handelt, zeigen deutlich die Diederwinkel der beteiligten Atome relativ zum Benzyl-Rest. Das Lithium-Ion ist jeweils um ca. 45° aus der senkrechten Position über C1, die es in etwa im Trihydrat **26** einnimmt, herausgedreht. Die beiden Substituenten am pyramidalen C1 werden mitgeführt, so daß der zum Lithium-Ion *anti*-ständige jeweils nahezu in der Ebene, der *syn*-ständige stark vom Lithium-Ion weggebogen unterhalb der Ebene des Phenyl-Kerns liegt. In Abb. 5, in der die für unsere Versuche als Modell relevantesten Strukturen **22**, **23** und **26** dargestellt sind, ist dies deutlich zu erkennen. Während im *syn*-Rotameren **22** (Abb. 5, oben) das Stickstoff-Atom deutlich unterhalb der Benzyl-Ebene liegt, ist in dem *anti*-Rotameren **23** (Abb. 5, Mitte) die Anordnung umgekehrt. Im Trihydrat **26** (Abb. 5, unten) sind dagegen beide Substituenten vom Lithium-Ion weggebogen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die MNDO-Ergebnisse in völliger Übereinstimmung mit unserer oben gemachten Hypothese stehen. Es ist mit einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht zwischen verbrückten und nicht verbrückten extern solvatisierten Kontaktionspaaren zu rechnen. Die Energieunterschiede zwischen den *ortho*-verbrückten Dihydraten **22** oder **23** und der  $\eta^1$ -Verbindung **26** sind mit 3–6 kcal/mol so gering, daß ein entropiegesteuertes, temperaturabhängiges Gleichgewicht, wie von uns angenommen, durchaus möglich erscheint.

### Steuerung der Ionenpaarstruktur durch Komplexierung

Kann man die  $\eta^3$ -Spezies durch Variation des Lösungsmittels oder durch Zusatz von Komplexbildnern stabilisieren und damit gezielt eine bestimmte Struktur erzeugen?

Als Lösungsmittel für diese Versuche haben wir Dioxan gewählt, dessen Donizität bekanntlich geringer als die von THF ist<sup>[33]</sup>. Damit sollte gewährleistet sein, daß nur die  $\eta^3$ -Spezies vorliegt, man also von einer einheitlichen Anfangssituation ausgehen kann. Außerdem hat dieses Lösungsmittel gegenüber THF den Vorteil, daß man zur Komplexbildung Amine einsetzen kann. Hingegen ist bekannt, daß Amine in monomeren Ionensäuren nicht mit THF als Ligand am Lithium-Kation konkurrieren können<sup>[34,35]</sup>. Als Liganden haben wir die Amine Tetramethylethylenediamin (TMEDA) und Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) ausgesucht. Zusatz von TMEDA als  $\eta^2$ -Ligand sollte, vertraut man den MNDO-Ergebnissen, die  $\eta^3$ -Struktur wie in **22** oder **23**, PMDTA als  $\eta^3$ -Ligand dagegen die  $\eta^1$ -Struktur wie in **26** begünstigen.

Diese Erwartungen werden durch das Experiment glänzend bestätigt.

In Abb. 6 ist schematisch die Änderung der chemischen Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Lithium-Salzes **4** unter verschiedenen Solvationsbedingungen dargestellt. Ausgehend von der  $\eta^3$ -Hochtemperaturspezies in THF be-

obachtet man beim Wechsel zu Dioxan als Lösungsmittel eine weitere Hochfeldverschiebung einer *ortho*-Position um –0.35 ppm. Dieser Effekt wird noch drastisch verstärkt (–0.49 ppm), wenn man zu dieser Lösung ein Äquivalent TMEDA zufügt. Die Lage der übrigen Signale im Aromaten-Bereich ist dagegen nahezu konstant. Offenbar ist in dem mit Dioxan solvatisierten Kontaktionspaar die *ortho*-Verbrückung wegen der gegenüber THF schlechteren Solvatisierung des Lithium-Kations noch ausgeprägter, was sich in einer zusätzlichen Hochfeldverschiebung niederschlägt. Interessant ist, daß sich im bidentaten Liganden TMEDA dieser Effekt fortsetzt. Das zeigt aber, daß die Amin-Stickstoff-Atome in TMEDA für das Lithium-Kation schlechtere Liganden als die Sauerstoff-Atome in Dioxan sind! Daß TMEDA überhaupt Dioxan verdrängen kann, sollte dann entropische Gründe haben. Dies erfordert die nicht unwahrscheinliche Annahme, daß es sich bei dem Dioxan-Solvat um ein Bis(ether)-Solvat handelt.

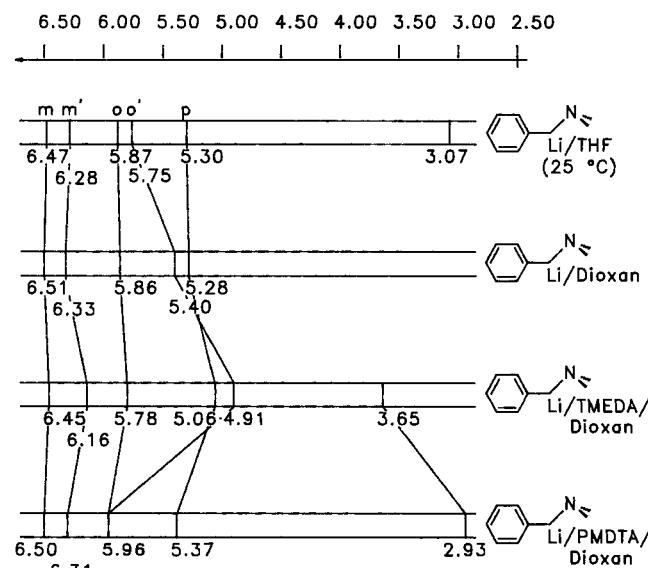


Abb. 6. Einfluß der Komplexbildung am Lithium-Kation auf die chemische Verschiebung ( $\delta$ -Werte) von **4**

Setzt man statt TMEDA das Triamin PMDTA zu, so beobachtet man umgekehrt eine dramatische Tieffeldverschiebung (1.05 ppm) des Signals eines *ortho*-Wasserstoff-Atoms. Offensichtlich wird die *ortho*-Verbrückung durch PMDTA als tridentaten Liganden wie erwartet unter Bildung der  $\eta^1$ -Struktur aufgehoben.

Läßt sich schließlich auch noch der Kontakt zum benzylischen Kohlenstoff-Atom lockern oder unter Ausbildung des solvensgetrennten Ionensäurs-Pairs brechen?

Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ist bekannt als ausgezeichneteter Elektronendonator mit hervorragenden Solvations-eigenschaften<sup>[36]</sup>. Wir haben daher zum Lithiumsalz **4** in THF bei Raumtemperatur ein Äquivalent HMPT zugesetzt und eigentlich erwartet, daß die unter diesen Bedingungen vorliegende  $\eta^3$ -Struktur in die  $\eta^1$ -Struktur übergehen und der HMPT-Zusatz das Spektrum der Tieftemperatur-Spezies erzeugen sollte.

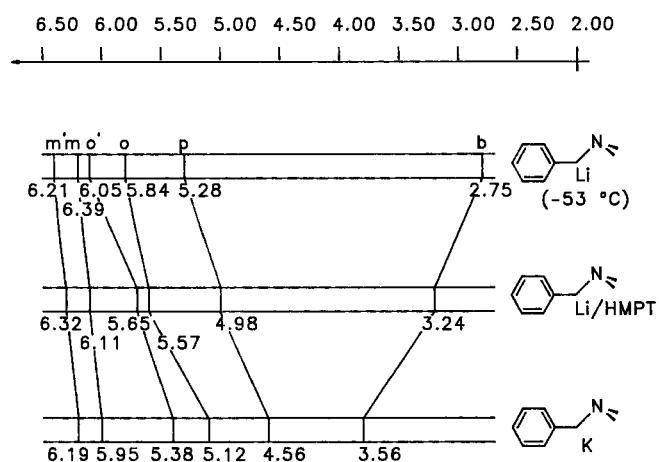


Abb. 7. Einfluß der Komplexierung mit HMPT auf die chemische Verschiebung ( $\delta$ -Werte) von 4

In Abb. 7 ist schematisch die Änderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von metalliertem *N,N*-Dimethylbenzylamin beim Übergang vom  $\alpha$ -(Dimethylamino)benzylolithium (4) in THF bei  $-53^{\circ}\text{C}$  zum HMPT-Komplex von 4 sowie dem Kalium-Salz 3 dargestellt. Man erkennt einen allgemeinen Trend: Es erfolgt in dieser Reihe eine Hochfeldverschiebung sowohl für die *ortho*- als auch die *para*-Position und eine Tieffeldverschiebung für die Benzyl-Position. Offensichtlich zeigt der HMPT-Komplex des Lithium-Salzes 4 eine strukturelle Übereinstimmung mit dem Kalium-Salz 3. Der Zusatz von HMPT bewirkt nicht nur eine Auflösung der  $\eta^3$ -Struktur – dies hat keinen Einfluß auf die Signallage für die *para*-Position – sondern auch eine zusätzliche Lockerung oder Brechung des Lithium–Kohlenstoff-Kontakts, so daß eine dem Kalium-Salz 3 ähnliche Struktur entsteht, für die eine stärkere Delokalisierung der negativen Ladung in den Benzol-Rest typisch ist.

#### $^6\text{Li} \cdot ^1\text{H}$ -HOESY-Messungen in THF

Um eine räumliche Nachbarschaft zwischen Lithium-Ion und Wasserstoff-Atom nachzuweisen, hat sich der heteronukleare Overhauser-Effekt bewährt<sup>[37]</sup>. Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE) beruht auf einem dipolaren Relaxationsprozeß zwischen räumlich benachbarten Kernen, der umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstands der beiden wechselwirkenden Kerne ist<sup>[38]</sup>. NOE-Experimente können sowohl eindimensional<sup>[39]</sup> als auch zweidimensional mit der Pulssequenz HOESY<sup>[40]</sup> durchgeführt werden. Die letztere Methode ist erfolgreich zum Nachweis kurzer  $^6\text{Li} \cdot ^1\text{H}$  Abstände (ca. < 350 pm) angewendet worden<sup>[34,35,41–44]</sup>.

Wir haben  $^6\text{Li} \cdot ^1\text{H}$ -HOESY-Messungen an der Benzylolithium-Verbindung 4 in THF bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 8.

Bei diesen 2D-Experimenten ist auf der oberen Achse die  $^6\text{Li}$ - und auf der linken Achse die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung aufgetragen. Kreuzsignale erscheinen dort, wo eine räumliche Beziehung zwischen Lithium-Ion und Wasserstoff-Atom besteht.

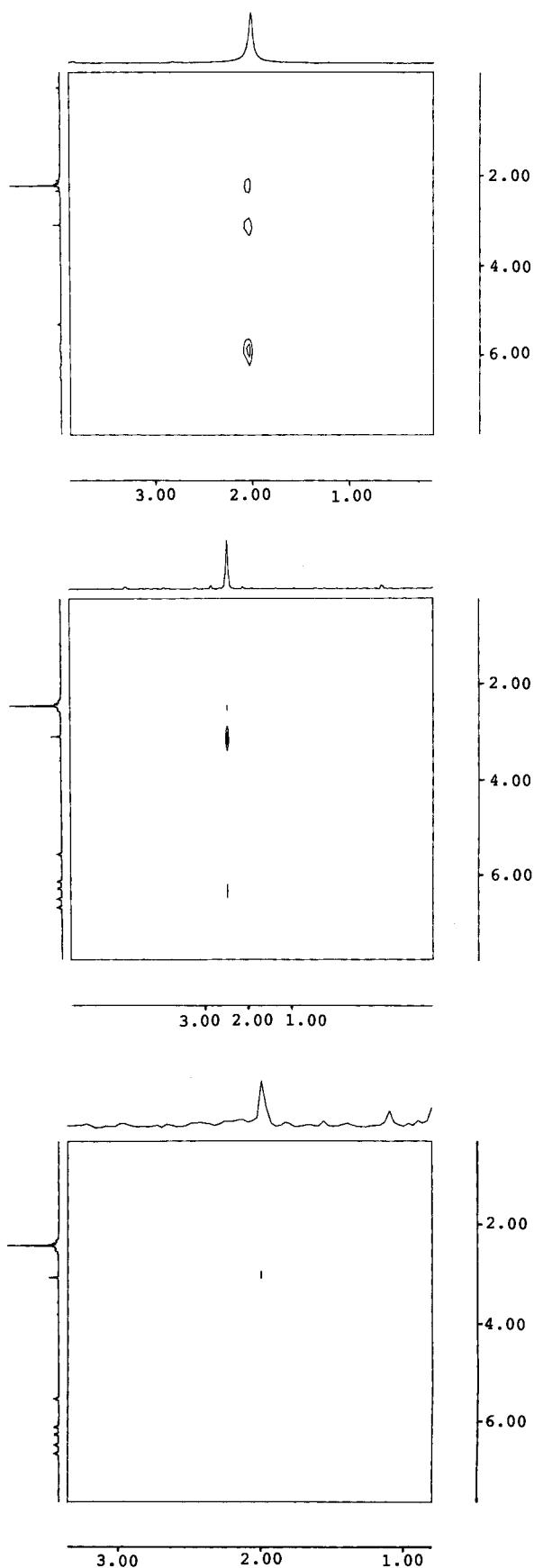


Abb. 8.  $^6\text{Li} \cdot ^1\text{H}$ -HOESY-Messungen ( $\delta$ -Skalen) an 4 in THF; oben:  $25^{\circ}\text{C}$ ; Mitte:  $-30^{\circ}\text{C}$ ; unten:  $-73^{\circ}\text{C}$

Auch mit dieser Methode werden unsere Annahmen bestätigt. Man beobachtet bei Raumtemperatur drei Kreuzsignale: zum Benzyl-Wasserstoff-Atom, den beiden *ortho*-Wasserstoff-Atomen und zu dem Signal der Methyl-Gruppen (Abb. 8, oben). Unter diesen Bedingungen ist die Rotation des Phenyl-Kerns relativ schnell auf der NMR-Zeitskala, was zur Mittelung der *ortho*-Positionen im HOESY-Experiment führt. Die räumliche Nähe des *ortho*-Wasserstoff-Atoms zum Lithium-Ion in der  $\eta^3$ -Struktur ist damit bewiesen.

Bei  $-30^\circ\text{C}$  ist die Rotation des Phenyl-Kerns langsam, die beiden *ortho*-Positionen sind unterscheidbar (Abb. 8, Mitte). Es erscheinen wiederum drei Kreuzsignale zu den gleichen Positionen mit dem Unterschied, daß nur noch die räumliche Beziehung des Lithium-Ions zu einem *ortho*-Wasserstoff-Atom angezeigt wird. Es handelt sich um eben das Signal bei tieferem Feld, das wir wegen seiner variablen Lage der verbrückten Position zugeschrieben haben.

Erniedrigt man die Temperatur auf  $-73^\circ\text{C}$  (Abb. 8, unten), zeigt das HOESY-Spektrum nur noch ein einziges Kreuzsignal zum Benzyl-Wasserstoff-Atom. Die räumliche Nähe zu dem *ortho*-Wasserstoff-Atom und zu den Methyl-Gruppen geht verloren, wie die MNDO-Rechnungen beim Übergang von **22** zur  $\eta^1$ -Spezies **26** vorausgesagt haben.

Die Resultate der HOESY-Experimente stimmen somit vollständig mit den in der Arbeitshypothese gemachten Annahmen und den Ergebnissen der MNDO-Rechnungen überein.

Darüber hinaus legt das Kreuzsignal für das Lithium-Ion und die Methyl-Gruppen nahe, daß es sich bei der verbrückten Spezies um ein *syn*-Rotamer handelt, Lithium-Ion und Amino-Gruppe sich also auf der gleichen Seite befinden.

### Bestimmung der Energetik des Gleichgewichtes

Aus der Temperaturabhängigkeit der Signale des *ipso*- und des *ortho*-Kohlenstoff-Atoms haben wir die Enthalpie- und Entropieänderung für das Gleichgewicht in Schema 2 abgeschätzt. Nimmt man als jeweils typische Signallage für **7** den Hochtemperaturwert und für **6** den Tief temperaturwert an, so läßt sich aus dem jeweiligen Temperaturwert nach Gl. (1) die Gleichgewichtslage errechnen (Tab. 3).

$$K = [7]/[6] = [\delta(\eta^1) - \delta^{\exp}]/[\delta^{\exp} - \delta(\eta^3)]. \quad (1)$$

Dabei erscheint der Tief temperaturwert als einigermaßen zuverlässig, während der Hochtemperaturwert wegen des Einflusses der Phenyl-Rotation für das Signal des *ortho*-Kohlenstoff-Atoms unsicherer ist. Prinzipiell zuverlässiger ist das von der Phenyl-Rotation nicht beeinflußte Signal des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms.

Allerdings erhält man für beide Signale sehr gute lineare Beziehungen zwischen den so errechneten  $\ln K$ -Werten und den reziproken Temperaturen (Korrelationskoeffizienten  $r = -0.996$ ). Aus den Meßwerten für C-*i* ergibt sich eine Reaktionsenthalpie bei der Bildung von **7** aus **6** von  $9.5 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$  und eine Reaktionsentropie von  $37.2 \pm 1.6 \text{ cal/mol K}$ . Die entsprechenden Werte für C-*o*' betragen  $9.4 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$  und  $36.5 \pm 1.8 \text{ cal/mol K}$ . Die Übereinstim-

mung der Werte zeigt, daß bei beiden der gleiche Prozeß gemessen wurde.

Eine analoge Anwendung von Gl. (1) auf das variable Signal für das *ortho*-Wasserstoff-Atom ergibt bei schlechterer Korrelation ( $r = -0.979$ ) niedrigere Werte mit einer Reaktionsenthalpie von  $6.7 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$  und einer Reaktion entropie von  $25.8 \pm 2.3 \text{ cal/mol K}$ . Reaktionsenthalpien von  $6-9 \text{ kcal/mol}$ , begleitet von Reaktionsentropien von  $22-24 \text{ cal/mol K}$  sind typisch für Übergänge von solvensgetrennten zu Kontakt-Ionenpaaren in THF<sup>[45]</sup>. Dieser Übergang ist charakterisiert durch die Abspaltung von Lösungsmittelmolekülen vom Metall-Ion und die Bildung von Metall-Kohlenstoff-Kontakten und damit völlig analog dem Übergang von **6** zu **7**. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den „erwarteten“ Werten ist damit eine weitere Bestätigung des Gleichgewichts in Schema 2.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und daraus nach Gl. (1) errechnete Gleichgewichte als Funktion der Temperatur

	Temp. [K]							
	313	298	283	263	253	240	220	195
$\delta(\text{C}-i)$	149.5	149.8	150.2	151.0	151.6	153.0	153.9	154.1
$K_i$	—	14.33	5.57	2.07	1.19	0.31	0.05	—
$\ln K_i$	—	2.66	1.72	0.73	0.18	-1.16	-3.08	—
$\delta(\text{C}-o)$	104.8	105.4	106.0	107.4	108.2	109.9	111.1	111.3
$K_o$	—	9.83	4.42	1.50	0.91	0.28	0.03	—
$\ln K_o$	—	2.29	1.49	0.41	-0.09	-1.29	-3.44	—
$x_i^{[a]}$	1.00	0.93	0.85	0.67	0.54	0.24	0.05	0.00
$\ln k_i^{[b]}$	—	11.45	9.96	9.74	9.29	8.48	6.57	—
	Temp. [K]							
	298	285	278	266	260	245	238	227
$\delta(o-\text{H})$	5.75	5.82	5.84	5.89	5.94	6.00	6.02	6.02
$K_o$	—	3.71	2.67	1.36	0.74	0.32	0.22	0.1
$\ln K_o$	—	1.31	0.98	0.31	-0.31	-1.14	-1.50	-1.50
								-2.30

<sup>[a]</sup> Aus  $K_i$  errechneter Molenbruch für **7**. — <sup>[b]</sup> Geschwindigkeitskonstante für **7** → **6**.

Aus der Temperaturabhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt sich auch die Energiebarriere für das Gleichgewicht zwischen **7** und **6** abschätzen. Die Signale für C-*i* oder C-*o*' zeigen im Bereich von  $+25$  bis  $-53^\circ\text{C}$  eine deutliche Signalverbreiterung. Mit Hilfe der Linienformanalyse<sup>[46]</sup> im Bereich des schnellen Austausches lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei den verschiedenen Temperaturen ermitteln (Abb. 9 und Tab. 3).

Aus dem Eyring-Diagramm ergibt sich für die Bildung von **6** aus **7** eine Aktivierungsenthalpie von  $6.9 \pm 0.8 \text{ kcal/mol}$  (Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_a = 7.4 \text{ kcal/mol}$ ) und eine Aktivierungsentropie von  $-13.2 \pm 3.3 \text{ cal/mol K}$ . Zur Auswertung wurde das Signal für C-*i* herangezogen, da aufgrund der gehinderten Rotation des Phenyl-Ringes für das Signal des *ortho*-Kohlenstoff-Atoms eine zusätzliche Signalverbreiterung bzw. Aufspaltung beobachtet wird.

Damit wurde wohl zum erstenmal eine Aktivierungsbarriere für die Umwandlung einer  $\eta^3$ - in eine  $\eta^1$ -Spezies bestimmt.

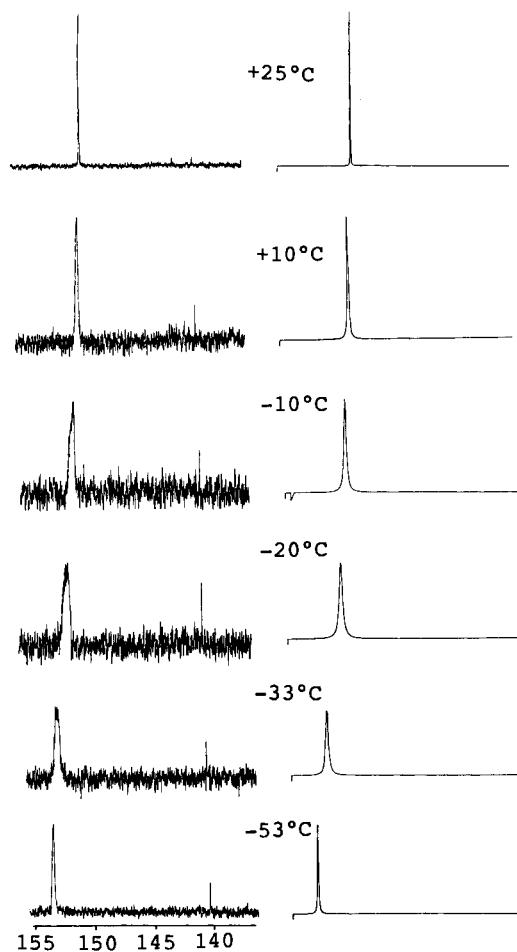


Abb. 9. Gemessene und simulierte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ( $\delta$ -Skala) für das *ipso*-Kohlenstoff-Atom in **4**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

**Verwendete Geräte:** NMR: Bruker AM 400. — Elementaranalyse: Carlo-Erba-Elementaranalysator 1106. — Kugelrohrdestillation: Büchi Glasrohröfen GKR-50.

**Darstellung der Ausgangssubstanz und der NMR-Proben:** Alle Reaktionen erfolgten unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden wie in Lit.<sup>[47]</sup> angegeben getrocknet.

**Tributyl[ $\alpha$ -(dimethylamino)benzyl]stannan (**5**):** In einen gut ausgeheizten 250-ml-Zweihalskolben mit Dreiegehahn und Schwanzhahn mit eingeschmolzener Glasfritte, die über ein Übergangsstück mit einem 250-ml-Einhalskolben verbunden ist, gibt man 4.49 g (40 mmol) *t*BuOK. Man heizt erneut aus, versetzt mit 5.41 g (40 mmol) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**1**) und gibt mittels einer medizinischen Spritze im Argon-Strom durch den Dreiegehahn 20 ml *n*-Hexan zu. Anschließend tropft man zu der erhaltenen Suspension bei 0°C in gleicher Weise innerhalb von 15 min 41 mmol *n*BuLi in *n*-Hexan (1.49 M). Es bildet sich sofort ein roter Niederschlag. Man röhrt noch 30 min bei 0°C, saugt über die Glasfritte ab und wäscht den Niederschlag, um gebildetes *t*BuOLi zu entfernen, noch zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan, indem man ihn in *n*-Hexan suspendiert und über die Glasfritte absaugt. Anschließend kühlt man auf -40 bis

-50°C ab und fügt wie oben angegeben 40 ml THF zu, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Bei -40°C versetzt man tropfenweise mit 13.0 g (40 mmol) Tributylzinnchlorid, wobei ein Farbumschlag von Rot nach Gelb erfolgt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, röhrt noch ca. 15 h, gibt 100 ml H<sub>2</sub>O zu, schüttelt dreimal mit je 50 ml Diethylether aus, trocknet mit MgSO<sub>4</sub>, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Erhalten werden 15.6 g (92%) **5** als farblose, etwas zähflüssige Flüssigkeit, Sdp. 90°C/0.05 Torr. —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 0.76 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 6H, SnCH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.19 – 1.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.28 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.24 (s, 1H, CH), 7.01 – 7.25 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 10.3 (SnCH<sub>2</sub>); 13.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 27.5, 29.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 47.5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 68.8 (C- $\alpha$ ); 124.5, 126.5, 128.3 (C- $\alpha$ , - $m$ , - $p$ ); 145.5 (C- $i$ ). C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>NSn (424.2) Ber. C 59.45 H 9.27 N 3.30 Gef. C 59.39 H 9.34 N 3.16

**$\alpha$ -(Dimethylamino)benzylolithium (**4**):** In einem ausgeheizten 100-ml-Zweihalskolben mit Dreiegehahn und Schwanzhahn mit eingeschmolzener Glasfritte, die über ein Übergangsstück mit einem 100-ml-Einhalskolben verbunden ist, legt man eine Lösung von 848 mg (2.00 mmol) **5** in 2 ml *n*-Hexan vor, fügt unter Röhren bei 0°C 2.2 mmol *n*BuLi in *n*-Hexan (1.49 M) zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt noch 2 h. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn wie oben noch zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan, suspendiert ihn in 3 ml *n*-Hexan und überführt 1.5 ml der Suspension mittels einer medizinischen Spritze in einen separaten 10-ml-Kolben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 53 mg (38%) **4** in Form eines gelben Pulvers.

****4** in [D<sub>8</sub>]THF:** Man löst 53 mg **4** bei ca. -40°C in 1 ml [D<sub>8</sub>]THF. —  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta$  = 2.18 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.07 (s, 1H,  $\alpha$ -H), 5.30 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 1H,  $p$ -H), 5.75 (br. s, 1H,  $\sigma'$ -H), 5.87 (br. s, 1H,  $\sigma$ -H), 6.28 (br. s, 1H,  $m'$ -H), 6.47 (br. s, 1H,  $m$ -H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta$  = 47.3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 84.3 ( $J_{\text{CH}}$  = 146.1 Hz, C- $\alpha$ ), 103.4 (C- $p$ ), 105.4 (C- $\sigma'$ ), 114.2 (C- $\sigma$ ), 128.7 (C- $m'$ ), 130.6 (C- $m$ ), 149.8 (C- $i$ ).

****4** mit Cosolvens HMPT:** Zu einer Lösung von 165 mg (1.17 mmol) **4** in 1 ml [D<sub>8</sub>]THF gibt man bei -30°C 211 mg (1.18 mmol) HMPT. —  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta$  = 2.19 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.24 (s, 1H,  $\alpha$ -H), 4.98 (m, 1H,  $p$ -H), 5.57 (br. s, 1H,  $\sigma'$ -H), 5.65 (br. s, 1H,  $\sigma$ -H), 6.11 (br. s, 1H,  $m$ -H), 6.32 (br. s, 1H,  $m'$ -H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta$  = 47.3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 87.1 (C- $\alpha$ ), 99.6 (C- $p$ ), 104.1 (C- $\sigma'$ ), 112.5 (C- $\sigma$ ), 128.4 (C- $m'$ ), 130.5 (C- $m$ ), 147.2 (C- $i$ ).

****4** in Dioxan:** Zu 53 mg **4** gibt man bei -30°C 2 ml [D<sub>8</sub>]Dioxan. Man erhält nach Erwärmen auf Raumtemperatur eine orangefarbene Suspension. Den Feststoff lässt man absetzen und entnimmt die überstehende orangefarbene Lösung. —  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]Dioxan, 298 K):  $\delta$  = 5.28 (p-H), 5.40 (br. s,  $\sigma'$ -H), 5.86 (br. s, o-H), 6.33 (br. s,  $m'$ -H), 6.51 (br. s, m-H).

****4** mit Cosolvens TMEDA:** Zu 138 mg (0.98 mmol) **4** fügt man 114 mg (0.98 mmol) TMEDA, kühlt auf -30°C, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und löst in 1.5 ml [D<sub>8</sub>]Dioxan. —  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]Dioxan, 298 K):  $\delta$  = 2.24 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.65 (s,  $\alpha$ -H), 4.91 (br. s,  $\sigma'$ -H), 5.06 (m,  $p$ -H), 5.78 (br. s, o-H), 6.16 (br. s,  $m'$ -H), 6.45 (br. s, m-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]Dioxan, 298 K):  $\delta$  = 46.2 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 85.1 (C- $\alpha$ ), 93.9 (C- $\sigma'$ ), 100.8 (C- $p$ ), 113.9 (C- $\sigma$ ), 129.5 (C- $m'$ ), 132.7 (C- $m$ ), 142.0 (C- $i$ ).

****4** mit Cosolvens PMDTA:** Zu 135 mg (0.96 mmol) **4** fügt man 116 mg (0.96 mmol) PMDTA, kühlt auf -30°C, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und löst in 1.5 ml [D<sub>8</sub>]Dioxan. —  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]Dioxan, 298 K):  $\delta$  = 2.11 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.93 (s,  $\alpha$ -H), 5.37 (m, p-H), 5.95 (br. s, o-,  $\sigma'$ -H), 6.31 (br. s,  $m'$ -H), 6.50 (br. s, m-H). —

<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Dioxan, 298 K): δ = 48.4 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 85.3 (C-α), 104.7 (C-p), 110.2 (C-o'), 114.3 (C-o), 128.8 (C-m'), 130.0 (C-m), 152.0 (C-i).

<sup>6</sup>Li-<sup>1</sup>H-HOESY-Messungen: In Analogie zur Herstellung von **4** setzt man das Stannan **5** mit <sup>6</sup>Li-Butyllithium<sup>[48]</sup> in *n*-Hexan um, füllt die Probe in ein 10-mm-NMR-Rohr, entgast, flutet 4–5 mal mit Argon und nimmt in [D<sub>8</sub>]THF auf. Die Konzentration beträgt ca. 1 M. Alle Spektren wurden mit einem mit einem 10-mm-Breitbandprobenkopf aufgenommen (<sup>1</sup>H: 400 MHz; <sup>6</sup>Li: 58.8 MHz). Die Datenmatrix hat eine Größe von 64 × 512 Punkte. Zero-filling wurde in *F*<sub>1</sub> vorgenommen, in *F*<sub>1</sub> und *F*<sub>2</sub> wird die Filterfunktion „squared sine bell“ verwendet. Eine „Mixing time“ von 2 s erbrachte ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis, die Zahl der Experimente betrug 32, die der Scans 16. Der <sup>6</sup>Li-90°-Puls war bei 298 K 10.5 μs, bei 243 K 13 μs und bei 200 K 16 μs lang. Das Relaxationsdelay wurde auf 6 s festgelegt. Die Referenzmessung für <sup>6</sup>Li wurde mit LiCl in D<sub>2</sub>O separat ausgeführt. Die Linienformanalysen wurden mit dem Computerprogramm CLATUX<sup>[46]</sup> durchgeführt. Die Anpassung der berechneten Linienform erfolgte durch visuellen Vergleich mit den experimentellen Spektren. Die Eyring- oder Arrhenius-Diagramme wurden mit dem Programm PLOTIT erstellt.

- \* Herrn Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] J. Harbach, Dissertation, Universität Gießen, geplant.
- [2] T. Hauck, Diplomarbeit, Universität Gießen, geplant.
- [3] Eine umfassende Zusammenfassung findet sich bei: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2303.
- [4] E. Buncel, B. Menon in *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part A* (Hrsg.: E. Buncel, T. Durst), Elsevier Amsterdam, **1980**, S. 97.
- [5] D. H. O'Brien in *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part A* (Hrsg.: E. Buncel, T. Durst), Elsevier Amsterdam, **1980**, S. 271.
- [6] R. Waack, L. D. McKeever, M. A. Doran, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 117.
- [7] G. Fraenkel, M. J. Geckle, A. Kaylo, D. W. Estes, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, 249.
- [8] S. Bywater, D. J. Patmore, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, 145.
- [9] P. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4709.
- [10] C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2484.
- [11] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, 4, 2117.
- [12] S. P. Patterson, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1150.
- [13] Legt man allerdings 250 pm als Grenze für eine Kohlenstoff–Lithium-Bindung zugrunde (W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 92, 353. – D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624. – G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 277), so ist hier der Abstand des Lithium-Ions zum *ortho*-Kohlenstoff-Atom mit 259 pm etwas zu groß, so daß in diesem Falle auch eine η<sup>2</sup>-Struktur diskutiert werden kann<sup>[3]</sup>.
- [14] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 543.
- [15] S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 864.
- [16] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 861.
- [17] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 573.
- [18] H. J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1259.

- [19] G. Klebe, K. H. Böhn, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 78.
- [20] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 373.
- [21] F. N. Jones, M. F. Zinn, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 663.
- [22] G. van Koten, T. B. H. Jastrzebski, *Tetrahedron* **1989**, 45, 569.
- [23] F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 363.
- [24] Auf völlig analoge Weise wurden kürzlich Allyllithium und Benzylolithium-Verbindungen hergestellt: O. Desponds, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 93.
- [25] Es wurde eine Apparatur nach Bauer und Seebach [W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1972] verwendet. Herrn Dr. W. Bauer, Erlangen, danken wir für wertvolle Ratschläge beim Aufbau der Apparatur.
- [26] R. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4395.
- [27] Es sei nur an die Änderung der chemischen Verschiebung in Benzyl- oder Allyl-Anionen beim Übergang von der Kalium- zur Lithium-Verbindung erinnert<sup>[5]</sup>.
- [28] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4907; Quantum Chemistry Program Exchange Newsletters, Bd. 63, Programm 353, Indiana University, Bloomington.
- [29] Die MNDO-Rechnungen wurden mit dem QCPE-Programm 353, das auf 55 Atome und 135 Basissätze erweitert wurde und in das die Parameter für Lithium implementiert wurden, mit dem Rechner CDC-Cyber 860 des Hochschulrechenzentrums der Universität Gießen durchgeführt.
- [30] Die Parameter für Lithium (W. Thiel, T. Glark; unveröffentlicht) wurden entnommen: Quantum Chemistry Program Exchange Bulletin, Bd. 3, Programm 455, Indiana University, Bloomington.
- [31] H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1853.
- [32] P. von Ragué Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 355; **1984**, 56, 151.
- [33] J. Catalan, J. Gomez, A. Couto, J. Laynez, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1678.
- [34] W. Bauer, W. R. Winchester, P. von Ragué Schleyer, *Organometallics* **1987**, 6, 2371.
- [35] W. Bauer, P. A. A. Klusener, S. Harder, J. A. Kanter, A. J. M. Duisenberg, L. Brandsma, P. von Ragué Schleyer, *Organometallics* **1988**, 7, 552.
- [36] H. Normant, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 1046.
- [37] H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1212.
- [38] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6533.
- [39] J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1983**, 15, 353.
- [40] P. L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5167.
- [41] W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1103.
- [42] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6033.
- [43] W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7191.
- [44] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8776.
- [45] Für Triphenylmethylolithium in THF betragen die Werte beispielweise –9.2 kcal/mol und –24 cal/mol K<sup>[4]</sup>.
- [46] G. Binsch, *Top. Stereochem.* **1968**, 3, 97.
- [47] H. Ahlbrecht, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 829.
- [48] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 27, 308.
- [49] A. Sygula, R. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 821.

[99/92]

## CAS-Registry-Nummern

1: 103-83-3 / 4: 93226-30-3 / 5: 141173-05-9 / Bu<sub>3</sub>SnCl: 1461-22-9