

# $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · THF · TMEDA, Kristallstruktur eines Benzyl lithium · THF · TMEDA-Komplexes mit einem pyramidalen Benzyl-C-Atom

Wolfgang Zarges, Michael Marsch, Klaus Harms und Gernot Boche\*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 17. Mai 1989

**Key Words:** Benzyl lithium / Pyramidal carbon atom

Nach der Röntgenstrukturanalyse von [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>∞</sub> durch Patterman, Karle und Stucky<sup>37)</sup> sowie der von [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · OEt<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> durch Beno, Hope, Olmstead und Power<sup>42)</sup> präsentieren wir eine weitere Benzyl lithium-Strukturuntersuchung, nämlich die von  $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · THF · TMEDA (1). Im Gegensatz zu den früheren liegt bei 1 eine monomere Benzyl lithium-Verbindung vor. Außerdem ist Lithium lediglich an das benzyliche C-Atom koordiniert, dessen pyramidale Konfiguration erstmals ermittelt werden konnte. Die Molekulargewichtsbestimmung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li in THF, die ein Monomer ergab<sup>61)</sup>, und Kernresonanzuntersuchungen in THF, die auf ein pyramidales, benzyliches C-Atom bei 1 (und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li<sup>53,54)</sup> hinweisen, entsprechen der Festkörperstruktur von 1. Die in den drei Festkörperstrukturen beobachteten verschiedenen Koordinationen des Lithium-Kations an das Benzyl-Anion sind wie die pyramidale Konfiguration des benzylichen C-Atoms in 1 mit quantenmechanischen Rechnungen (auch anderer Autoren<sup>45–50)</sup> in Einklang. Die pyramidale Konfiguration des benzylichen C-Atoms in 1 läßt vermuten, daß ähnliche stereochemische Verhältnisse zur hohen Retention beitragen, die bei der Haller-Bauer-Spaltung optisch aktiver Benzylphenylketone beobachtet wird<sup>62a–d)</sup>.

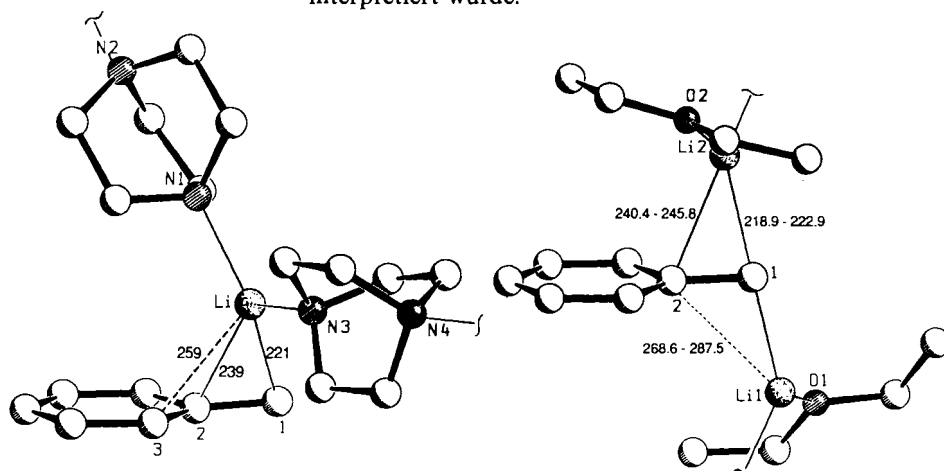
## $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · THF · TMEDA, Crystal Structure of a Benzyl lithium · THF · TMEDA Complex with a Pyramidal Benzylic C Atom

In addition to the X-ray structure determination of [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>∞</sub> by Patterman, Karle, and Stucky<sup>37)</sup> and that of [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · OEt<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> by Beno, Hope, Olmstead, and Power<sup>42)</sup> we present yet another benzyl lithium structure:  $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · THF · TMEDA (1). In contrast to the earlier ones, a monomer is observed in the case of 1. Furthermore, in 1 lithium is only coordinated to the benzylic carbon atom whose pyramidal configuration has been determined for the first time. The molecular-weight determination of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li in THF giving a monomer<sup>61)</sup>, and NMR investigations in THF indicating a pyramidal benzylic C atom in 1 (and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li<sup>53,54)</sup> correspond to the solid-state structure of 1. The different coordinations of lithium observed in the three solid-state structures and the pyramidal configuration of the benzylic C atom in 1 are in agreement with theoretical studies (also of other authors<sup>45–50)</sup>). The pyramidal configuration of the benzylic C atom of 1 suggests that a similar stereochemical situation contributes to the high retention observed recently in Haller-Bauer cleavage reactions of optically active benzylic ketones<sup>62a–d)</sup>.

Da Benzyl-Verbindungen von allgemeiner Bedeutung sind, wundert es nicht, daß auch viele Benzylmetall-Verbindungen hergestellt und im Hinblick auf ihre Struktur untersucht worden sind<sup>1–36)</sup>. Wie sieht es mit Benzyl lithium-Verbindungen aus; gibt es die Struktur von „Benzyl lithium“?

Die erste Röntgenstrukturanalyse einer Benzyl lithium-Verbindung, und zwar die von [Benzyl lithium · 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan]<sub>∞</sub>, wurde von Patterman, Karle und Stucky bereits 1970 veröffentlicht<sup>37)</sup>. Abb. 1 (links) zeigt diese „klassische“ Struktur, in der die Bindung des Lithiums als  $\eta^3$ -artig an das benzyliche, das *ipso*- und das *ortho*-C-Atom interpretiert wurde.

Abb. 1. Kristallstruktur von [Benzyl lithium · 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan]<sub>∞</sub><sup>37)</sup> (links); Kristallstruktur von [Benzyl lithium · Diethylether]<sub>∞</sub><sup>42)</sup> (rechts)



Eine genauere Betrachtung lehrt jedoch, daß der Abstand des *ortho*-C-Atoms zu Lithium mit 259 pm außerhalb des üblicherweise einer Li–C-Bindung zugerechneten Abstands von 250 pm liegt<sup>38–40</sup>. Nach diesem Kriterium hätte man es also mit einer  $\eta^2$ -Bindung des Lithiums zum benzyli-schen (221 pm) und zum *ipso*-C-Atom (239 pm) zu tun. Zumindest jedoch sollte die Bindung des Lithiums an das *ortho*-C-Atom äußerst schwach sein. Auf die Frage nach der Konfiguration des benzyli-schen C-Atoms – planar oder pyramidal (tetra-hedral) – wurde in dieser Publikation nicht eingegangen, da die H-Atome nicht lokalisiert werden konnten<sup>41</sup>.

Welchen Einfluß Liganden am Li-Atom auf die Struktur von Benzyl-lithium-Verbindungen haben können, wurde mit der 1985 von Beno, Hope, Olmstead und Power publizierten Röntgenstrukturuntersuchung von [Benzyl-lithium · Diethyl-ether]<sub>∞</sub> erstmals klar<sup>42</sup>, s. Abb. 1 (rechts). Die annähernd symmetrisch oberhalb und unterhalb der Benzyl-Ebene angeordneten Lithium-Atome sind  $\eta^1$ - bzw.  $\eta^2$ -artig an das Benzyl-Anion gebunden, wie die in Abb. 1 (rechts; S. 2303) wiedergegebenen Abstände zeigen (in der Elementarzelle findet man vier verschiedene Abstände, die zwischen den angegebenen Grenzwerten liegen). Die Konfiguration des (wahrscheinlich weitgehend planaren) benzyli-schen C-Atoms wurde auch bei diesem Benzyl-lithium-Derivat nicht ermit-telt.

Damit lassen sich die bisherigen Festkörperstruktur-untersuchungen von Benzyl-lithium-Verbindungen folgender-maßen zusammenfassen:

1. Einer  $\eta^3$ -Anordnung scheint keine Präferenz zuzukom-men. Wie ein Vergleich von Lit.<sup>1–25</sup> ( $\eta^1$ ),<sup>26–28</sup> ( $\eta^2$ ) und<sup>29–36</sup> ( $\eta^3$ ) zeigt, ist dies bei anderen Benzylmetall-Verbindungen auch nicht der Fall.

2. Die Konfiguration des benzyli-schen Kohlenstoff-Atoms in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li(-Verbindungen) ist unbekannt.

Im folgenden zeigen wir, daß die Röntgenstrukturanalyse der Benzyl-lithium-Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · TMEDA · THF (1) eine weitere Art der Bindung von Lithium an das Benzyl-Anion zeigt, nämlich eine  $\eta^1$ -artige an das benzyli-sche C-Atom, und daß das benzyli-sche C-Atom pyramidal konfi-guriert ist. Modellrechnungen („Gasphase“) und NMR-Un-tersuchungen in Lösung sind mit den Festkörperuntersuchungen in Einklang.

### Kristallstruktur von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · TMEDA · THF (1)

Die Kristallstruktur von 1 ist in Abb. 2 wiedergegeben, Tab. 1 enthält die wichtigsten Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel.

Den Abständen Li1–C1 [221.0(5) pm], Li1–C2 [272.2(5) pm], Li1–C3 [336.6(6) pm] und Li1–C7 [348.6(6) pm] kann man entnehmen, daß Lithium weder zu den *ortho*-C-Atomen C3 und C7 noch zum *ipso*-C-Atom C2 eine bin-dende Beziehung eingeht. Nur der Abstand zum benzyli-schen C1 entspricht einer Li–C-Bindung, Lithium ist hier also  $\eta^1$ -artig an das Benzyl-Anion gebunden. Damit unter-scheiden sich alle der bislang bekannt gewordenen Kristall-strukturen von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li-Verbindungen in Bezug auf die Koordination des Lithium-Kations an das Benzyl-Anion.

Von der Benzyl-lithium-Struktur kann also keine Rede sein, vielmehr hängt diese auf vergleichsweise sensible Art von den Komplexliganden am Lithium ab<sup>43</sup>. Die Abbiegung der H-Atome an C1 aus der Ebene des Phenyl-Ringes weg vom Lithium zeigen die Torsionswinkel C3–C2–C1–H11 = –15(2)° und C7–C2–C1–H12 = 17(2)° an. Bei tetraedri-scher Konfiguration des benzyli-schen C-Atoms würde die Summe der Beträge dieser Torsionswinkel 60° ausmachen. Aus der bei 1 gefundenen Summe von 32° folgt, daß eine deutlich abgeflachte pyramidale Konfiguration vorliegt, die auch noch eine günstige Stabilisierung der negativen Ladung durch den Phenyl-Ring zuläßt.

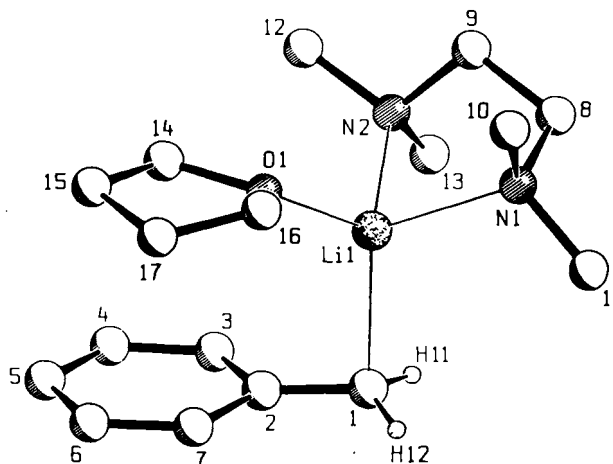


Abb. 2. Kristallstruktur von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · TMEDA · THF (1)

Tab. 1. Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsions-winkel [°] in 1

C1–C2	142.0(4)	Li1–C1	221.0(5)	C3–C2–C1–Li	84.2(3)
C2–C7	142.2(4)	Li1–C2	272.2(5)	C3–C2–C1–H11	–15(2)
C7–C6	137.0(5)	Li1–C3	336.6(6)	C7–C2–C1–H12	17(2)
C6–C5	140.2(5)	Li1–C7	348.6(6)	C2–C1–Li	94.6(2)
C5–C4	137.8(5)	Li1–O1	197.3(5)	C1–Li–N1	113.8(2)
C4–C3	137.9(4)	Li1–N1	216.2(5)	C1–Li–N2	116.3(2)
C3–C2	141.5(4)	Li–N2	213.4(5)	C1–Li–O	117.0(2)

### Berechnungen zur Benzyl-lithium-Struktur

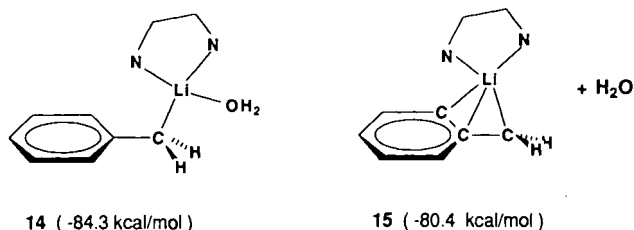
Daß die Koordination des Lithium-Kations an das Benzyl-Anion entscheidend von den Solvensmolekülen am Lithium abhängt, und daß das benzyli-sche C-Atom in diesen Ver-bindungen pyramidal ist, zeigen verschiedene quantenme-chanische Untersuchungen zur Struktur von Benzyl-lithium-Verbindungen. Tab. 2 gibt die MNDO-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kcal/mol] des Benzyl-Anions (2, 3), von Benzyl-lithium (4–6) und solvatisierten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li-Verbindungen (7–14) wieder. Details zur Struktur von 2–14 sind als Anhang wiedergegeben.

Tab. 2. MNDO-Strukturen und Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kcal/mol] (EDA = Ethylendiamin)

2		18.3	9		-19.5
3		24.1	10		-43.3
4		9.6	11		-96.5
5		12.8	12		-149.5
6		19.3	13		-201.8
7		-32.8	14		-84.3
8		-28.5			

Beim Benzyl-Anion selbst ist das planare **2** merklich stabiler als **3** mit den abgebogenen H-Atomen, was auf die reduzierte Stabilisierung der negativen Ladung durch den Phenyl-Ring in **3** zurückzuführen ist. Im Falle von  $C_6H_5-CH_2Li$  ist ein Teil der Stabilität des  $\eta^6$ -koordinierten (**4**) bzw. des  $\eta^3$ -koordinierten Isomers **5** auf die Überbewertung der Li-C-Bindung im MNDO-Verfahren zurückzuführen<sup>44</sup>, doch bevorzugt das nicht solvatisierte Lithium zweifellos eine höhere als die  $\eta^1$ -Koordination (**6**). Auch mit zwei Donormolekülen am Lithium ist das  $\eta^3-C_6H_5CH_2Li \cdot 2NH_3$  (**7**) gegenüber dem  $\eta^1$ -Isomer **8** begünstigt. Mit drei Solvensmolekülen (**10–13**) oder je einem mono- und bidentaten Liganden am Lithium (**14**) ist stets die  $\eta^1$ -Koordination bevorzugt.

Daß die Energieunterschiede zwischen  $\eta^1$ - und  $\eta^3$ -Koordination jedoch gering sind, lehrt ein Vergleich der MNDO-

Abb. 3. MNDO-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kcal/mol] von **14** und **15**

Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  von  $\eta^1-C_6H_5CH_2Li \cdot H_2O \cdot EDA$  (**14**) und  $[\eta^3-C_6H_5CH_2Li \cdot EDA + H_2O]$  (**15**), s. Abb. 3.

Der nicht sehr wesentliche Unterschied von  $\Delta\Delta H_f = 3.9$  kcal/mol könnte bedeuten, daß die Entropie das Gleichgewicht  $14 \rightleftharpoons 15$  merklich mitbestimmt.

Unsere MNDO-Strukturuntersuchungen sind in bester Übereinstimmung mit früheren von Lipkowitz et al.<sup>45</sup>. Diese Autoren untersuchten u. a. das Benzyl-Anion, Benzyl lithium und ein mit einem  $H_2O$ -Molekül bzw. zwei und drei  $H_2O$ -Molekülen solvatisiertes Benzyl lithium: Nur das Benzyl-Anion besitzt ein planares benzyliches C-Atom; mit dem dritten  $H_2O$ -Molekül am Lithium ist die  $\eta^1$ -Koordination bevorzugt. STO-3G-Berechnungen an (substituierten) Benzyl-Anionen stammen von van Beylen et al.<sup>46</sup>. Es wundert nicht, daß die planaren Anionen stabiler sind als diejenigen mit pyramidalem Benzyl-C-Atom. In einer weiteren Arbeit derselben Autoren<sup>47</sup> wurde u. a. auch die STO-3G-Struktur von  $C_6H_5CH_2Li$  berechnet, wobei wie im MNDO-Verfahren (s. o.) die  $\eta^3$ -stabiler als die  $\eta^1$ -Koordination ist. Eine größere Stabilität von **4** gegenüber **5** hatten auch Sygula und Rabideau (MNDO) gefunden<sup>48</sup>. Bushby berechnete die Struktur von  $C_6H_5CH_2Li$  mit Hilfe eines einfachen elektrostatischen Modells<sup>49</sup>. Auf den geringen, mit IGLO berechneten Energieunterschied zwischen  $\eta^3$ - und  $\eta^2$ -koordiniertem Benzyl lithium (+0.1 kcal/mol) wiesen jüngst Schleyer et al. hin<sup>50</sup> – in guter Übereinstimmung mit dem oben bei **14** und **15** berichteten Ergebnis.

Daß die Wechselwirkung des (solvatisierten) Lithium-Kations mit dem Benzyl-Anion in allen Fällen zu einer Pyramidalisierung des benzylichen C-Atoms führt, wobei die H-Atome von Lithium weggebogen sind – wie bei **1** gefunden –, sei abschließend erwähnt<sup>51</sup>.

### <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen und Molekulargewichtsbestimmung in THF-Lösung

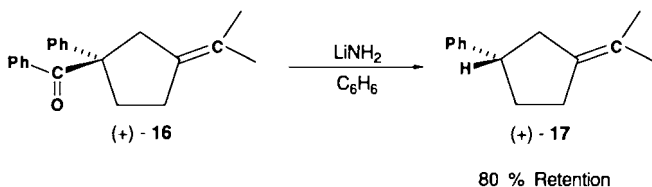
Die Kopplungskonstante  $J(^{13}C^1H)$  ist eine Sonde für die Konfiguration des benzylichen Kohlenstoff-Atoms in Benzylmetall-Verbindungen: Bei tetraedrischer Konfiguration sollte sie bei ca. 125 Hz und bei planarer bei ca. 170 Hz liegen<sup>52</sup>.

In  $C_6H_5CH_2Li \cdot THF \cdot TMEDA$  (**1**) findet man eine  $J(^{13}C^1H)$ -Kopplungskonstante für das benzyliche C-Atom von 131 Hz ( $[D_8]THF$ , 25°C). Frühere Untersuchungen ( $C_6H_5CH_2Li$ , THF, Cyclohexan, 25°C, 134 Hz<sup>53</sup>;  $C_6H_5CH_2Li$ , THF, -30°C, 134 Hz<sup>54</sup>) ergaben geringfügig größere Werte. Somit gibt es keinen Zweifel, daß auch in THF-Lösung Benzyl lithium bzw. **1** ein pyramidales benzyliches C-Atom aufweisen, so daß die diesbezüglichen Ergebnisse im Festkörper, in Lösung und von Berechnungen zumindest qualitativ zum gleichen Ergebnis führen<sup>55</sup>.

Die Tatsache, daß die Molekulargewichtsbestimmung von  $C_6H_5CH_2Li$  in Tetrahydrofuran ein Monomer ergeben hat<sup>61</sup>, ist aus zwei Gründen von Bedeutung: sie stimmt erstens mit dem (wegen TMEDA allerdings nur bedingt vergleichbaren) Befund der Röntgenstrukturanalyse von **1** überein und rechtfertigt zweitens die Verwendung von Monomer-Modellen in den MNDO-Berechnungen.

### Haller-Bauer-Spaltung von optisch aktiven Benzylketonen – chirale Benzyllithium-Verbindungen in der Synthese

Die Haller-Bauer-Spaltung von Benzylketonen  $\text{Ph}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$  ist seit langem als Methode zur Umwandlung dieser Verbindungen in  $\text{Ph}-\text{CR}^1\text{R}^2\text{H}$  und  $\text{Ph}-\text{CONH}_2$  bekannt<sup>62)</sup>. In neueren Arbeiten von Paquette et al.<sup>62e-8)</sup> wurde die Umsetzung von optisch aktiven Ketonen im Hinblick auf die Retention in Aryl- $\text{CR}^1\text{R}^2\text{H}$  untersucht. So wurde z. B. bei der Reaktion des optisch aktiven (+)-16 mit  $\text{LiNH}_2$  in Benzol die entsprechende H-Verbindung (+)-17 mit 80proz. Retention der Konfiguration erhalten<sup>62g)</sup>.



Die Beobachtung dieser und noch ausgeprägterer Retentionen verlangen zwar nicht notwendigerweise chirale Benzyllithium-Verbindungen, die pyramidal (tetrahedral) sind<sup>62e-8)</sup>, etwa wie 1 oder die in Lit.<sup>55)</sup> erwähnten substituierten Benzyllithium-Verbindungen. Andererseits ist auf Grund des in der vorliegenden Arbeit Berichteten zu erwarten, daß die chiralen Benzyllithium-Zwischenstufen der Haller-Bauer-Reaktion ebenfalls pyramidal sind, und daß diese Pyramidalisierung zum Ausmaß der Retention bei der Protonierung beiträgt.

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.

### Experimenteller Teil

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA} \cdot \text{THF}]$  (1): Zu einer Lösung von 200 mg (1.7 mmol) TMEDA in 1.0 ml Toluol, 1.0 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 0.5 ml THF gab man bei  $0^\circ\text{C}$  1.0 ml *n*-Butyllithium in Hexan (1.65 M). Kristalle bildeten sich beim Stehenlassen bei  $6^\circ\text{C}$ . Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Kristalle von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend kurz i. Vak. getrocknet. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Raumtemp.):  $\delta = 6.36$  (2H,  $\text{H}_m$ ), 6.12 (2H,  $\text{H}_o$ ), 5.46 (1H,  $\text{H}_p$ ), 1.61 (2H,  $\text{H}_a$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Raumtemp.):  $\delta = 161.2$  ( $\text{C}_i$ ), 128.4 ( $\text{C}_m$ ), 116.9 ( $\text{C}_o$ ), 104.7 ( $\text{C}_p$ ), 37.1 ( $\text{C}_a$ ,  $^1J_{\text{CH}} = 131$  Hz).

**MNDO-Rechnungen:** Für die MNDO-Rechnungen wurden Standard-Parameter<sup>63)</sup> und -Programme<sup>64)</sup> verwendet. Die Geometrien wurden durch Minimierung der Gesamtenergie mit dem Davidson-Fletcher-Powell-Algorithmus<sup>65)</sup> erhalten.

**Kristallstrukturanalyse von 1:** Ein Kristall der Größe  $1.2 \times 0.5 \times 0.3$  mm wurde für die Aufnahme der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{LiO}_2$ , Molmasse: 286.39;  $F(000) = 632$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ , Int. Tab. Nr. 14. Gitterkonstanten  $a = 868.2(2)$ ,  $b = 1538.7(1)$ ,  $c = 1393.4(3)$  pm,  $\beta = 103.30(1)^\circ$ ,  $V = 1811.5(6) \text{ \AA}^3$ , ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen im Bereich

$\Theta = 30-45^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D(\text{ber.}) = 1.050 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 4.6 \text{ cm}^{-1}$ , Messung mit einem CAD-4-Diffraktometer (Enraf-Nonius, Graphit-Monochromator,  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 154.184$  pm), Meßtemp.  $-120 \pm 5^\circ\text{C}$ , Meßbereich  $2.0^\circ < \Theta < 55^\circ$ ,  $h(0/9)$ ,  $k(-16/16)$ ,  $l(-14/14)$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite  $(0.8 + 0.35 \text{ tg } \Theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach *l*-p-Korrektur und Mittelung verblieben von 4842 gemessenen Reflexen 2223, von denen 2127 mit  $F_o > 5\sigma(F_o)$  als beobachtet angesehen wurden. Strukturlösung mit den Direkten Methoden in SHELXS 86<sup>66)</sup>, Verfeinerung mit der „full-matrix-least-squares“-Methode<sup>67)</sup>, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome isotrop mit gemeinsamen Temperaturfaktoren, die von TMEDA und THF auf berechneten Lagen, Extinktionsparameter:  $1.37(5) \cdot 10^{-6}$ , 214 Parameter.  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.070$ . Minimiert wurde der Ausdruck  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , Gewichtung:  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Shift/error  $< 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelexendichte  $0.41 \text{ e/\AA}^3$ . Empirische Korrektur der Daten mit dem Programm DIFABS<sup>68)</sup>. Alle Berechnungen wurden mit einer MicroVAX II durchgeführt<sup>69-71)</sup>.

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{Å}^2$ ] für 1;  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_{i,j} (U_{ij} \cdot \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
O1	0.5338 (2)	0.2994 (1)	0.3345 (1)	0.0360 (7)
N1	0.6180 (3)	0.5133 (1)	0.3329 (2)	0.0325 (8)
N2	0.8426 (3)	0.3933 (1)	0.2688 (2)	0.0333 (8)
C1	0.8403 (4)	0.3767 (2)	0.5326 (2)	0.041 (1)
C2	0.8485 (3)	0.2844 (2)	0.5339 (2)	0.035 (1)
C3	0.9658 (4)	0.2378 (2)	0.4999 (2)	0.042 (1)
C4	0.9660 (4)	0.1484 (2)	0.4929 (2)	0.047 (1)
C5	0.8518 (4)	0.0992 (2)	0.5217 (2)	0.051 (1)
C6	0.7364 (4)	0.1424 (2)	0.5595 (2)	0.049 (1)
C7	0.7353 (4)	0.2313 (2)	0.5652 (2)	0.042 (1)
C8	0.7246 (3)	0.5396 (2)	0.2696 (2)	0.039 (1)
C9	0.7602 (3)	0.4645 (2)	0.2070 (2)	0.040 (1)
C10	0.4541 (3)	0.5135 (2)	0.2758 (2)	0.046 (1)
C11	0.6329 (4)	0.5745 (2)	0.4150 (2)	0.046 (1)
C12	0.8453 (4)	0.3165 (2)	0.2070 (2)	0.047 (1)
C13	1.0069 (3)	0.4183 (2)	0.3136 (2)	0.043 (1)
C14	0.5605 (3)	0.2118 (2)	0.3055 (2)	0.037 (1)
C15	0.4252 (3)	0.1572 (2)	0.3254 (3)	0.048 (1)
C16	0.3782 (4)	0.3048 (2)	0.3484 (3)	0.061 (1)
C17	0.3304 (4)	0.2184 (2)	0.3719 (3)	0.066 (2)
Li1	0.7058 (5)	0.3846 (3)	0.3776 (3)	0.032 (1)
H	1.059 (3)	0.120 (2)	0.472 (2)	0.051 (4) *
H3	1.049 (4)	0.272 (2)	0.479 (2)	0.051 (4) *
H5	0.849 (3)	0.042 (2)	0.516 (2)	0.051 (4) *
H6	0.652 (3)	0.111 (2)	0.581 (2)	0.051 (4) *
H7	0.659 (4)	0.258 (2)	0.591 (2)	0.051 (4) *
H11	0.932 (4)	0.409 (2)	0.522 (2)	0.051 (4) *
H12	0.775 (4)	0.404 (2)	0.570 (2)	0.051 (4) *
H81	0.8221 (3)	0.5601 (2)	0.3107 (2)	0.062 (2) *
H82	0.6754 (3)	0.5856 (2)	0.2268 (2)	0.062 (2) *
H91	0.6624 (3)	0.4429 (2)	0.1672 (2)	0.062 (2) *
H92	0.8259 (3)	0.4852 (2)	0.1651 (2)	0.062 (2) *
H101	0.4433 (3)	0.4735 (2)	0.2218 (2)	0.062 (2) *
H102	0.3855 (3)	0.4961 (2)	0.3174 (2)	0.062 (2) *
H103	0.4261 (3)	0.5708 (2)	0.2508 (2)	0.062 (2) *
H111	0.7403 (4)	0.5748 (2)	0.4529 (2)	0.062 (2) *
H112	0.6044 (4)	0.6317 (2)	0.3896 (2)	0.062 (2) *
H113	0.5639 (4)	0.5570 (2)	0.4563 (2)	0.062 (2) *
H121	0.7387 (4)	0.2993 (2)	0.1771 (2)	0.062 (2) *
H122	0.9001 (4)	0.3301 (2)	0.1564 (2)	0.062 (2) *
H123	0.8987 (4)	0.2698 (2)	0.2469 (2)	0.062 (2) *
H131	1.0073 (3)	0.4686 (2)	0.3544 (2)	0.062 (2) *
H132	1.0596 (3)	0.3712 (2)	0.3530 (2)	0.062 (2) *
H133	1.0610 (3)	0.4315 (2)	0.2626 (2)	0.062 (2) *
H141	0.6599 (3)	0.1906 (2)	0.3436 (2)	0.062 (2) *
H142	0.5608 (3)	0.2100 (2)	0.2367 (2)	0.062 (2) *
H151	0.3620 (3)	0.1344 (2)	0.2649 (3)	0.062 (2) *
H152	0.4651 (3)	0.1102 (2)	0.3694 (3)	0.062 (2) *
H161	0.3082 (4)	0.3255 (2)	0.2891 (3)	0.062 (2) *
H162	0.3753 (4)	0.3439 (2)	0.4016 (3)	0.062 (2) *
H171	0.2193 (4)	0.2099 (2)	0.3450 (3)	0.062 (2) *
H172	0.3534 (4)	0.2099 (2)	0.4420 (3)	0.062 (2) *

\* Isotrop verfeinert.

## Anhang

MNDO-Bindungslängen [pm], -Bindungswinkel [°] und -Torsionswinkel [°] in 2–14

2	C1 - C2	137.2	H1 - C1 - C2 - C3	0.1
	C1 - H1	108.7	H2 - C1 - C2 - C3	0.0
	C1 - H2	108.7		
3	C1 - C2	137.9	H1 - C1 - C2 - C3	20.0
	C1 - H1	109.3	H1 - C1 - C2 - C3	160.0
	C1 - H2	109.3		
4	C1 - C2	136.2	H1 - C1 - C2 - C3	0.0
	Li - Phenyl-C	223.8	H2 - C1 - C2 - C3	-1.8
5	C1 - C2	149.5	H1 - C1 - C2 - C7	179.0
	Li - C1	188.9	H2 - C1 - C2 - C7	56.3
	Li - C2	223.0	Li - C1 - C2 - C7	-47.2
	Li - C3	232.5	Li - C1 - C2	81.6
6	C1 - C2	149.5	H1 - C1 - C2 - C3	30.0
	Li - C1	184.1	H2 - C1 - C2 - C3	150.0
			Li - C1 - C2 - C3	-90.0
7	C1 - C2	147.1	H1 - C1 - C2 - C3	-178.6
	Li - C1	198.3	H2 - C1 - C2 - C3	-49.9
	Li - C2	228.2	Li - C1 - C2 - C3	49.8
8	Li - C3	243.4	C1 - C2 - C3 - H3	12.6
	Li - N1	222.8	Li - C1 - C2	81.2
	Li - N2	223.5		
9	C1 - C2	146.8	H1 - C1 - C2 - C3	30.0
	Li - C1	191.9	H2 - C1 - C2 - C3	150.0
	Li - N1	222.2	Li - C1 - C2 - C3	-90.0
	Li - N2	222.1	Li - C1 - C2	109.5
10	C1 - C2	146.8	H1 - C1 - C2 - C3	177.5
	Li - C1	198.4	H2 - C1 - C2 - C3	46.6
	Li - N1	223.7	Li - C1 - C2 - C3	-50.1
	Li - C3	236.7	C1 - C2 - C3 - H3	-11.4
	Li - N2	222.2	Li - C1 - C2	79.2
11	Li - N1	222.2		
	Li - N2	222.8		
12	C1 - C2	146.8	H1 - C1 - C2 - C3	25.9
	Li - C1	198.5	H2 - C1 - C2 - C3	149.4
	Li - N1	228.4	Li - C1 - C2 - C3	-86.2
	Li - N2	227.6	Li - C1 - C2	105.0
	Li - N3	228.0		
13	C1 - C2	146.9	H1 - C1 - C2 - C3	28.4
	Li - C1	197.9	H2 - C1 - C2 - C3	152.1
	Li - N1	227.3	Li - C1 - C2 - C3	-90.9
	Li - N2	226.4	Li - C1 - C2	103.1
	Li - O1	224.0		
14	C1 - C2	146.9	H1 - C1 - C2 - C3	27.9
	Li - C1	197.4	H2 - C1 - C2 - C3	152.1
	Li - N1	225.0	Li - C1 - C2 - C3	-89.5
	Li - O1	222.3	Li - C1 - C2	102.3
	Li - O2	222.1		
15	C1 - C2	147.0	H1 - C1 - C2 - C3	27.5
	Li - C1	196.9	H2 - C1 - C2 - C3	151.6
	Li - O1	221.3	Li - C1 - C2 - C3	-88.4
	Li - O2	220.8	Li - C1 - C2	102.2
	Li - O3	220.6		
16	C1 - C2	147.0	H1 - C1 - C2 - C3	24.5
	Li - C1	196.9	H2 - C1 - C2 - C3	149.3
	Li - N1	228.2	Li - C1 - C2 - C3	-86.2
	Li - N2	226.3	Li - C1 - C2	98.0
	Li - O1	221.8		

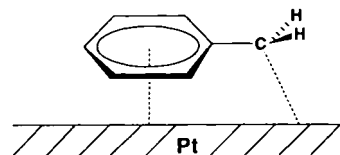
 $\eta^1$ -Benzylmetallverbindungen:

- Na: C. Schade, P. v. R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2484.
- Mg: <sup>2a)</sup> M. F. Lappert, T. R. Martin, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton* **1982**, 1959. — <sup>2b)</sup> B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* **117** (1984) 366.
- Al: A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* **1** (1982) 881.
- Ti: <sup>4a)</sup> G. R. Davis, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1511. — <sup>4b)</sup> I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3787. — <sup>4c)</sup> H. Stöckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 684. — <sup>4d)</sup> D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegell, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 215. — <sup>4e)</sup> C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Crystallogr., Ser. B*, **35** (1979) 1689. — <sup>4f)</sup> G. S. Bristow, M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood, W. F. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 399. — <sup>4g)</sup> M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118. — <sup>4h)</sup> L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 390.
- V: S. Gambarotta, M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesa-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 829.
- Cr: F. A. Cotton, G. N. Mott, *Organometallics* **1** (1982) 302.
- Mn: <sup>7a)</sup> L. E. Manzer, L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) C34. — <sup>7b)</sup> C. G. Howard, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2025.
- Fe: <sup>8a)</sup> J. P. Blaha, W. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2694. — <sup>8b)</sup> A. R. Hermes, G. S. Girolami, *Organometallics* **6** (1987) 763.
- Co: <sup>9a)</sup> H. H. Hersh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5834. — <sup>9b)</sup> S. K. Tyrlik, A. T. H. Lenstra, J. F. J. van Loock, H. J. Geise, R. A. Domisse, *Acta Crystallogr., Ser. C*, **42** (1986) 553. — <sup>9c)</sup> V. Galamb, G. Pályi, F. Ungvári, L. Markó, R. Boese, G. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3344.
- Ge: <sup>10a)</sup> C. Glidewell, D. C. Liles, *J. Organomet. Chem.* **174** (1979) 275. — <sup>10b)</sup> C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Crystallogr., Ser. B*, **38** (1982) 1320. — <sup>10c)</sup> P. B. Hitchcock, H. A. Jasmin, R. E. Kelly, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1776.
- As: D. G. Allen, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, S. B. Wild, *Aust. J. Chem.* **37** (1984) 1171.
- Zr: <sup>12a)</sup> G. R. Davis, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 677. — <sup>12b)</sup> Siehe Lit. <sup>4c)</sup>. — <sup>12c)</sup> G. Fochi, C. Floriani, A. Chiesa-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 445. — <sup>12d)</sup> C. R. Randall, M. E. Silver, J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta* **128** (1987) 39.
- Nb: <sup>13a)</sup> M. F. Lappert, T. R. Martin, C. R. C. Milne, J. L. Atwood, W. F. Hunter, R. E. Pentilla, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) C35. — <sup>13b)</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, C. R. C. Milne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 180. — <sup>13c)</sup> M. F. Lappert, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 6. — <sup>13d)</sup> M. F. Lappert, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 485. — <sup>13e)</sup> L. M. Engelhardt, W. P. Leung, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 386. — <sup>13f)</sup> Siehe Lit. <sup>4c)</sup>. — <sup>13g)</sup> S. I. Bailey, L. M. Engelhardt, W. P. Leung, C. L. Raston, I. M. Ritchie, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1747.
- Mo: <sup>14a)</sup> M. J. Chetcuti, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. Janos, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4684. — <sup>14b)</sup> Siehe Lit. <sup>6)</sup>. — <sup>14c)</sup> G. H. Schrauzer, L. A. Hughes, E. O. Schlemper, F. Ross, D. Ross, *Organometallics* **2** (1983) 1163. — <sup>14d)</sup> M. J. Chetcuti, M. H. Chisholm, K. Folting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, J. Janos, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1163. — <sup>14e)</sup> M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. J. Tatz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5385. — <sup>14f)</sup> M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, W. G. v. d. Sluys, S. Russo, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5386.
- Ru: L. M. Bullock, J. S. Field, R. J. Haines, E. Minshall, D. N. Smit, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) C47.
- Rh: N. J. Meanwell, A. J. Smith, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1419.
- Sn: <sup>17a)</sup> Siehe Lit. <sup>4)</sup>. — <sup>17b)</sup> Siehe Lit. <sup>10a)</sup>. — <sup>17c)</sup> S. W. Ng, C. Wei, V. G. K. Das, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 283.
- Hf: <sup>18a)</sup> Siehe Lit. <sup>4a)</sup>. — <sup>18b)</sup> Siehe Lit. <sup>4f)</sup>.
- Ta: <sup>19a)</sup> R. R. Schrock, L. W. Messerle, C. D. Wood, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3793. — <sup>19b)</sup> L. W. Mes-

CAS-Registry-Nummern

1: 121845-19-0 / 6: 766-04-1 / C: 7440-44-0 / Toluol: 108-88-3

- serle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6744.
- 20) W: <sup>20a)</sup> R. F. Forder, I. W. Jefferson, K. Prout, *Acta Crystallogr., Ser. B*, **31** (1975) 618. — <sup>20b)</sup> Siehe Lit.<sup>14e)</sup>. — <sup>20c)</sup> Siehe Lit.<sup>14f)</sup>. — <sup>20d)</sup> M. F. Lappert, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 883. — <sup>20e)</sup> M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 861. — <sup>20f)</sup> L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, G. Salem, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 789.
- 21) Re: <sup>21a)</sup> E. O. Fischer, A. Frank, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3740. — <sup>21b)</sup> J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1** (1982) 1201.
- 22) Pt: <sup>22a)</sup> A. J. Cheney, W. S. McDonald, K. O'Flynn, B. L. Shaw, B. L. Turtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 128. — <sup>22b)</sup> D. Schwarzenbach, A. Pinkerton, G. Chapuis, J. Wenger, R. Ros, R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta* **25** (1977) 255. — <sup>22c)</sup> A. T. Hutton, B. Shabanzadeh, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1345.
- 23) Hg: R. D. Bach, A. T. Weibel, W. Schmonsees, M. D. Glick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 961.
- 24) Th: P. G. Edwards, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **3** (1984) 293.
- 25) U: <sup>25a)</sup> G. Perego, M. Cesari, F. Farina, G. Lugli, *Acta Crystallogr., Ser. B*, **32** (1976) 3034. — <sup>25c)</sup> Siehe Lit.<sup>24)</sup>.
- η<sup>2</sup>-Benzylmetall-Verbindungen:*
- 26) Na: H. Schmidbauer, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* **113** (1980) 902.
- 27) Zr: <sup>27a)</sup> G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2789. — <sup>27b)</sup> S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **4** (1985) 902.
- 28) U: Siehe Lit.<sup>24)</sup>.
- η<sup>3</sup>-Benzylmetall-Verbindungen:*
- 29) Fe: U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **96** (1975) 399.
- 30) Co: J. R. Bleeke, R. R. Burch, C. L. Coulman, B. C. Schardt, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1316.
- 31) Ni: E. Carmona, J. M. Martin, M. Daneque, M. L. Poveda, *Organometallics* **6** (1987) 1757.
- 32) Mo: F. A. Cotton, M. D. LaPrade, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5418.
- 33) Ru: U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **96** (1975) 435.
- 34) Rh: R. R. Burch, E. L. Mutterties, V. W. Day, *Organometallics* **1** (1982) 188.
- 35) Pd, Pt: A. Sonoda, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 346.
- 36) Th, U: E. A. Mintz, K. G. Moloy, T. J. Marks, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4692.
- 37) S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1150.
- 38) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- 39) D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.
- 40) G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277.
- 41) In einem Brief vom 3. August 1988 schreibt Professor Stucky bezüglich der Position der H-Atome am benzyllischen C-Atom: „Your request concerns data that are no longer at hand for me to evaluate in detail, but my recollection is that the hydrogen atom positions were not sufficiently well determined to warrant comment in terms of bonding“.
- 42) M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **4** (1985) 2117.
- 43) Wie immer bei Festkörperstrukturuntersuchungen kann über den Einfluß von Packungseffekten auf die Strukturvariation keine Aussage gemacht werden.
- 44) P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 335; **56** (1984) 151.
- 45) K. B. Lipkowitz, C. Uhegbu, A. M. Naylor, R. Vance, *J. Comput. Chem.* **6** (1985) 662.
- 46) G. Vanermen, S. Toppet, M. Van Beylen, P. Gierlings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 699.
- 47) G. Vanermen, S. Toppet, M. Van Beylen, P. Gierlings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 707.
- 48) A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3521.
- 49) R. J. Bushby, M. P. Tytko, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) 265.
- 50) P. v. R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, N. v. E. Hommes, Vortrag beim DFG-Kolloquium im Schwerpunktprogramm „Reaktionskontrolle durch nicht-kovalente Wechselwirkungen. Quantifizierung des Einflusses auf Struktur, Reaktivität und Selektivität“, Marburg, 11. April 1989.



- 51) Im Zusammenhang mit den Strukturuntersuchungen an **1** und den Berechnungen zur Struktur von Benzylolithium-Verbindungen sei auf die Struktur hingewiesen, die an Pt-Flächen adsorbiertes „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>“ aufweist; Es ist η<sup>2</sup>- und η<sup>1</sup>-gebunden und besitzt ein pyramidalisiertes benzyllisches C-Atom:
- N. R. Avery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 153. Eine analoge Struktur beobachtet man auch an einem Ru-Cluster, s. Lit.<sup>15)</sup>.
- 52) Kopplungskonstante: M. D. Newton, J. M. Schulman, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 17; Kopplungskonstante unter Berücksichtigung der Ladungsdichte: R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* **111** (1976) C17.
- 53) J. P. C. M. v. Dongen, H. W. D. v. Dijkman, M. J. A. de Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **93** (1974) 29.
- 54) K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami, *Org. Magnet. Reson.* **6** (1974) 580.
- 55) Auf Benzylolithium-Verbindungen, die am benzyllischen C-Atom mono- bzw. disubstituiert sind, kann in dieser Arbeit nicht ausführlich eingegangen werden. Erwähnt seien die NMR-Untersuchungen an 7-Phenylbornoryllithium<sup>56)</sup>, die zwar ein nicht-planares benzyllisches C-Atom ergaben, doch weisen vergleichbare Amine aus Ringspannungsgründen ebenfalls eine hohe Inversionsbarriere auf<sup>57)</sup>. Aus dem selben Grund ist auch bei 1-Phenylcyclopropyllithium-Verbindungen die Inversionsbarriere nicht unerwartet<sup>58)</sup>. Von den mit starken Akzeptoren substituierten Benzylolithium-Verbindungen ist lediglich das α-Methyl-α-(phenylsulfanyl)-benzylolithium nicht planar, und dies, obwohl Li<sup>⊕</sup> mit dem benzyllischen C-Atom keine Bindung eingeht<sup>40)</sup>. Auch in 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian ist das benzyllische C-Atom stark pyramidalisiert<sup>59)</sup>. Auf frühere Arbeiten über Trimethylsilyl-substituierte Benzylolithium-Verbindungen wird in einer Arbeit eingegangen werden, in der über die Kristallstrukturen von chiralem η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(SiMe<sub>3</sub>)Li-TMEDA und η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Li·3 THF berichtet werden wird<sup>60)</sup>. In beiden Verbindungen ist das benzyllische C-Atom pyramidal.
- 56) P. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4709.
- 57) S. F. Nelsen, J. I. Ippoliti, T. B. Frigo, P. A. Petillo, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1776.
- 58) D. Hoell, J. Lex, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5983.
- 59) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* **93** (1981) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 465; R. A. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 224.
- 60) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, Publikation in Vorbereitung.
- 61) R. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4395.
- 62) <sup>62a)</sup> K. E. Hamlin, A. W. Weston, *Org. React.* **9** (1957) 1. — <sup>62b)</sup> D. J. Cram, A. Langemann, J. Allinger, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5740. — <sup>62c)</sup> M. Calas, B. Calas, L. Giral, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 857. — <sup>62d)</sup> E. C. Alexander, T. Tom, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1741. — <sup>62e)</sup> L. A. Paquette, J. P. Gilday, C. S. Ra, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6858. — <sup>62f)</sup> L. A. Paquette, J. P. Gilday, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4972. — <sup>62g)</sup> L. A. Paquette, C. S. Ra, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4978.
- 63) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907; Li-Parameter: T. Clark, P. v. R. Schleyer, W. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 64) W. Thiel, *Quantum Chemistry Program Exchange Catalog*, vol. 14, program 438, Indiana University, Bloomington 1982.
- 65) <sup>65a)</sup> R. Fletscher, M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6** (1963) 163. — <sup>65b)</sup> W. C. Davidon, *Comput. J.* **10** (1968) 406.
- 66) G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- 67) G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

- <sup>68)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Ser. A*, **39** (1983) 158.
- <sup>69)</sup> E. Keller, *SCHAKAL-86B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- <sup>70)</sup> A. L. Spek, *PLATON 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.
- <sup>71)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54093, der Autorennamen und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[154/89]