

Technische Universität Dortmund
Anorganische Chemie

**Definierte alkalimetallorganische Reagenzien:
Vom Einfluss der Alkalimetalle Natrium bis
Cäsium in der organischen Synthesechemie**

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der
Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
M. Sc. Lukas Brieger
geb. am 14.11.1993 in Geseke

Dortmund 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 19. Januar 2022

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner
3. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Westerhausen

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner

Vorsitzender der Prüfungskommission: JProf. Dr. Max Hansmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 25. März 2022

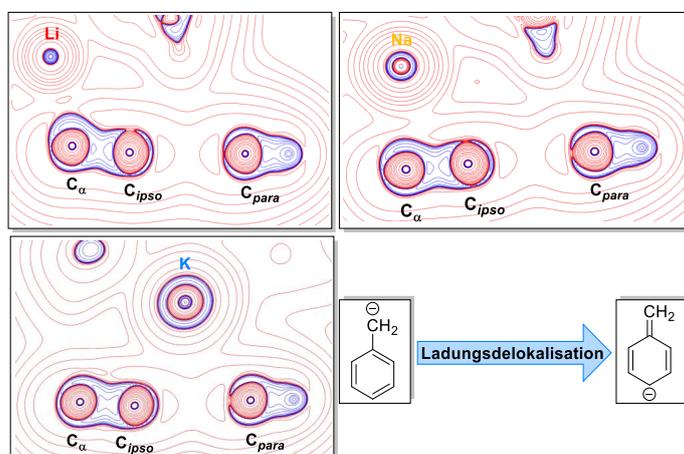
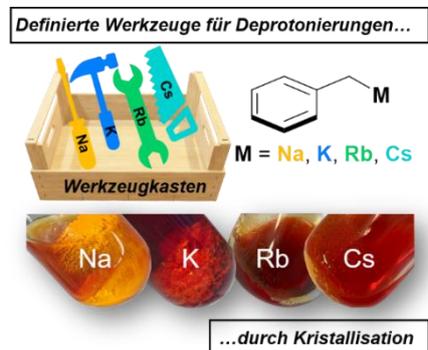
Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits im Zuge der folgenden Publikation veröffentlicht:

L. Brieger, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2021**, *21*, 17780–17784.

Die Nutzungsrechte des Verlags erlauben die Verwendung des publizierten Bild- und Textmaterials innerhalb dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

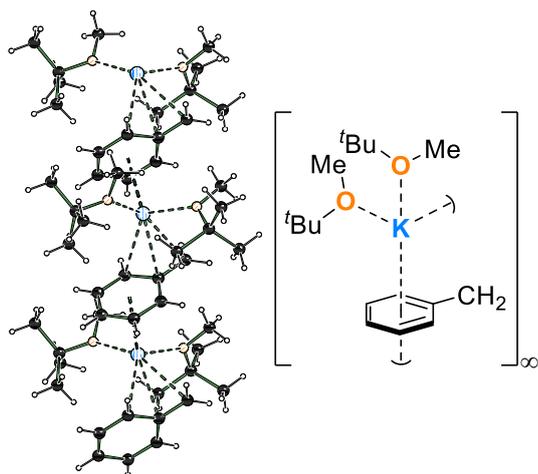
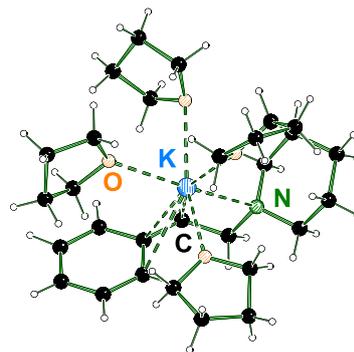
Die Alkalimetalle Natrium bis Cäsium bieten gegenüber Lithium einige Vorteile, die vor allem in den letzten zehn Jahren entdeckt und in verschiedensten organischen Transformationen genutzt wurden. Die Studien der vorliegenden Arbeit konnten erweiternde Erkenntnisse über die Chemie der schweren Homologe des Lithiums aufzeigen. In Anlehnung an das Konzept der „Alkali Metal Mediation Chemistry“ gelang es, eine selektive Synthese neuer organometallischer Metallierungsreagenzien in Form von THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen der Metalle Natrium, Rubidium und Cäsium zu entwickeln und damit die Reihe dieser Verbindungsklasse zu vervollständigen. Diese Reagenzien zeichnen sich durch einen Kompromiss zwischen Reaktivität und Stabilität aus und können als Werkzeug für die Einführung der verschiedenen Alkalimetalle genutzt werden, womit sie eine ernsthafte Alternative zu bisherigen Reagenzien darstellen. Die strukturelle Aufklärung erfolgte durch die Kombination von Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie. Im Zuge dessen gelang es erstmals eine isolierte und definierte Benzylcäsiumverbindung im Festkörper zu charakterisieren. Die Anwesenheit verschiedener Alkalimetalle spiegelt sich darüber hinaus in einer veränderten Natur des Anions wider. Die Veränderungen der elektronischen Struktur in Abhängigkeit der Koordinationsumgebung, des Metalls und der Substituenten konnten mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen, quantenchemischen Berechnungen und Verfeinerung



experimentell bestimmter Elektronendichten evaluiert werden. Im konkreten Fall von Benzylanionen ist ein Zusammenspiel aus Metall- und Substituenteneffekten für das Maß der Ladungsdelokalisation entscheidend. Je größer das Metall und je weniger ladungsstabilisierende Liganden, desto größer ist die beobachtete Delokalisation der negativen Ladung, was sich in geometrischen Deformationen des Anions

zeigt. Die Berechnung von NBO-Ladungen, das elektrostatische Potential und erste experimentelle Befunde deuten darauf hin, dass in Folge der Ladungsdelokalisation auch die Regioselektivität in Folgereaktionen mit Elektrophilen beeinflusst werden kann. Um das Verständnis des Einflusses von Alkalimetallen auf Substitutionsreaktionen erweitern zu können, wurden Allylsysteme hinsichtlich ihrer Regio- und Stereochemie in Kombination mit den Alkalimetallen Natrium bis Cäsium untersucht. Dabei konnten zum einen röntgenkristallographische Einblicke in metallierte Intermediate erhalten und zum anderen Abhängigkeiten von Metall, Reagenz und Elektrophil auf die Substitutionsreaktion beobachtet werden. Bei Verwendung eines Natriumalkoholats verringert sich die Stereoselektivität der Produktbildung erheblich, was unter Einsatz der Alkoholate späterer Alkalimetalle nicht der Fall war.

Weitere Erkenntnisse über die Rolle der Alkalimetalle Natrium bis Cäsium in der organischen Synthesechemie konnten durch theoretische sowie experimentelle Studien, pharmazeutisch enorm relevanter Phenethylamine, gewonnen werden. Die Untersuchungen verdeutlichten, dass insbesondere die Metalle Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium metallierte Phenethylamine stabilisieren können, während Lithium dies nicht vermag. Quantenchemische Berechnungen zeigten darüber hinaus, dass nicht nur das Metall, sondern auch das Amin sowie die Substituenten eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Stabilisierung einnehmen. Durch die Isolierung metallierter Intermediate und ihre strukturelle Aufklärung im Festkörper sowie in Lösung, konnten neben den theoretischen auch experimentelle Einblicke in die Chemie der metallierten Phenethylamine erhalten werden. In diesem Zusammenhang konnten Hydroaminierungsreaktionen und Aminometallierungen, ausgehend von Piperidin und verschiedenen Styrolderivaten, erfolgreich durchgeführt und ein Derivat des Antidepressivums Venlafaxin dargestellt werden. Des Weiteren konnte die problematische Polymerisation von Styrol durch den Einsatz von Benzylmethylamin gehemmt werden.



Neben neuen alkalimetallorganischen Reagenzien und Untersuchungen zum Metalleffekt der Alkalimetalle auf die Natur des Anions sowie auf organische Transformationen sollten auch etablierte Reagenzien zur Einführung von Alkalimetallen in einem neuen Blickwinkel betrachtet werden. Dahingehend wurde die Verwendung von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) als Solvens für die Lochmann-Schlosser-Base und sein Einfluss auf Struktur und Reaktivität untersucht. Im Vergleich zu THF oder Diethylether zeichnet sich MTBE vor allem durch seinen größeren sterischen

Anspruch und eine höhere Stabilität gegenüber superbasischen Systemen aus. Während MTBE-solvatisierte metallorganische Verbindungen kleinere oder ungewöhnliche Struktur motive ausbilden, zeigen reine und gemischte Alkoholate die gleichen Struktur motive wie bei Verwendung der anderen Ether auf. Darüber hinaus demonstrierten experimentelle Untersuchungen einen signifikanten Einfluss von MTBE auf die Metallierung und anschließende Substitution von zwei Testsubstraten. Parallele Untersuchungen in THF führten außerdem zur Isolierung und Charakterisierung einer reaktiven Spezies einer aminomethylferrocen-basierten Lochmann-Schlosser-Base. Diese konnte, aufgrund der Planarchiralität, enantiomerenrein dargestellt werden und bietet somit das Potential für stereoselektive Deprotonierungen. Zudem lieferte die strukturelle Besonderheit eines überbrückenden THF-Moleküls einen Erklärungsansatz für die Wechselwirkung der reaktiven Spezies mit Substraten, was ebenfalls auf andere Metallierungsreagenzien übertragen werden konnte. Das Spektrum der erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit zeigt, inwieweit die Alkalimetalle Natrium bis Cäsium eine bedeutende Rolle in der organischen Synthese einnehmen und Lithium in der Metallorganik ergänzen können.

Short Abstract

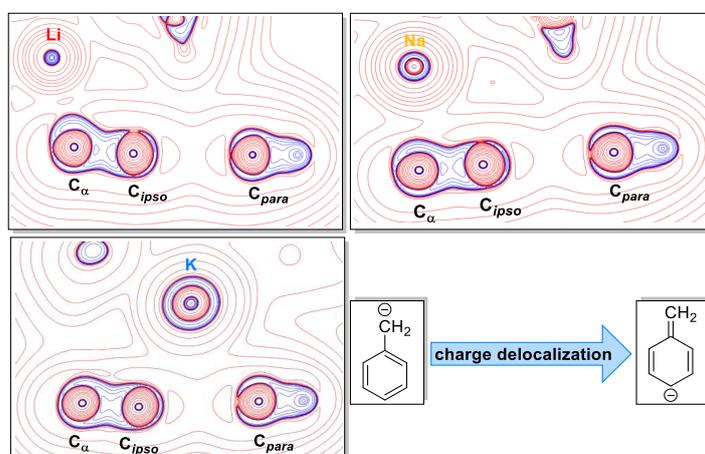
The alkali metals sodium to cesium offer several advantages over lithium, which have been discovered and used in various organic transformations, especially in the last decade. The studies of the present work were able to reveal broadening insights into the chemistry of the heavy homologs of lithium.

Following the concept of "alkali metal mediation chemistry", a selective synthesis of new organometallic metalation reagents in the form of THF-solvated alkali metal benzyl compounds of the metals sodium, rubidium and cesium was successfully developed, thus completing the series of this class of compounds. These reagents are characterized by a compromise between reactivity and stability and can be used as a tool for the introduction of the various alkali metals, thus

Defined tools for deprotonations...



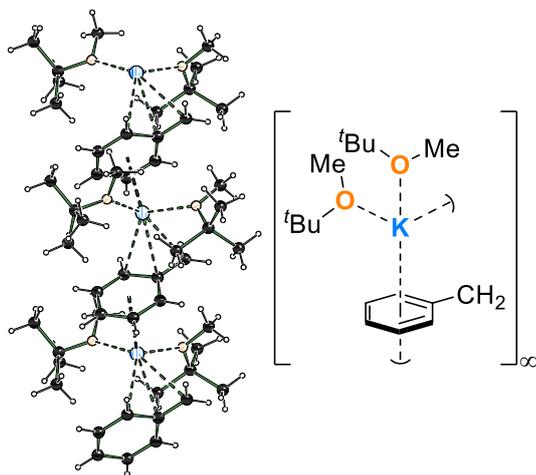
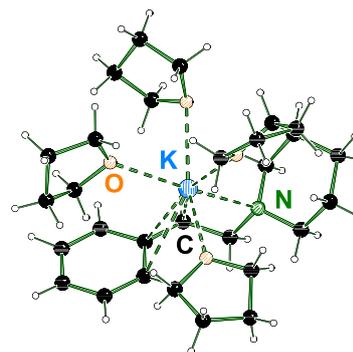
providing a serious alternative to previous reagents. Structural elucidation was achieved by combining single crystal X-ray structural analysis and NMR spectroscopy. In the course of this, it was possible to characterize an isolated and defined benzylcesium compound in the solid state for the first time. Moreover, the presence of different alkali metals is reflected in a changed nature of the anion. The changes in the electronic structure depending on the coordination environment, metal and substituents could be evaluated by NMR spectroscopic studies, quantum chemical calculations and refinement of experimentally determined electron densities. In the specific case of benzyl anions, an interplay of metal



and substituent effects is crucial for the degree of charge delocalization. The larger the metal and the fewer charge-stabilizing ligands, the greater the observed delocalization of the negative charge, as evidenced by geometric deformations of the anion. The calculation of NBO charges, the electrostatic potential and initial experimental findings indicate that as a consequence of charge delocalization, regioselectivity

in subsequent reactions with electrophiles may also be affected. In order to broaden our understanding of the influence of alkali metals on substitution reactions, allyl systems were investigated with respect to their regioselectivity and stereochemistry in combination with the alkali metals sodium to cesium. On the one hand, X-ray crystallographic insights into metallated intermediates were obtained and, on the other hand, dependencies of metal, reagent and electrophile on the substitution reaction were observed. When a sodium alkoxide is used, the stereoselectivity of the product formation is considerably reduced, which was not the case when the alkoxides of later alkali metals were used.

Further insights into the role of the alkali metals sodium to cesium in organic synthesis chemistry were gained through theoretical and experimental studies of pharmaceutically highly relevant phenethylamines. The studies showed that the metals sodium, potassium, rubidium and cesium in particular can stabilize metallated phenethylamines, whereas lithium cannot. Quantum chemical calculations also showed that not only the metal, but also the amine and the substituents play a decisive role in stabilization. By isolating metallated intermediates and their structural elucidation in the solid state as well as in solution, experimental insights into the chemistry of metallated phenethylamines could be obtained in addition to theoretical ones. In this context, hydroamination and aminometalations, starting from piperidine and various styrene derivatives, were successfully carried out and a derivative of the antidepressant venlafaxine was presented. Furthermore, the problematic polymerization of styrene was inhibited by the use of benzylmethylamine.



In addition to new alkali metal organic reagents and studies on the metal effect of alkali metals on the nature of the anion as well as on organic transformations, established reagents for the introduction of alkali metals were also to be considered in a new perspective. In this respect, the use of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) as a solvent for the Lochmann-Schlosser base and its influence on structure and reactivity was investigated. Compared to THF or diethyl ether, MTBE is mainly characterized by its greater steric demand and higher stability towards superbasic systems. While MTBE-

solvated organometallic compounds form smaller or unusual structural motifs, pure and mixed alcoholates exhibit the same structural motifs as when using the other ethers. In addition, experimental studies demonstrated a significant effect of MTBE on the metalation and subsequent substitution of two test substrates. Parallel studies in THF also led to the isolation and characterization of a reactive species of an aminomethylferrocene-based Lochmann-Schlosser base. This could be presented, due to planarchirality, enantiomerically pure and thus offers the potential for stereoselective deprotonation reactions. In addition, the structural feature of a bridging THF molecule provided an explanatory approach to the interaction of the reactive species with substrates, which could also be applied to other metalation reagents. The spectrum of results obtained in this work shows the extent to which the alkali metals sodium to cesium occupy a significant role in organic synthesis and complement lithium in organometallic chemistry.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis Januar 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn *Prof. Dr. Carsten Strohmann* angefertigt.

Viele großartige Menschen haben mich während der Anfertigung der Dissertationsarbeit begleitet und ohne ihre Unterstützung wäre das Bearbeiten und Verfassen dieser nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle ausdrücklich bei diesen Personen bedanken:

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Carsten Strohmann* bedanken, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Ich danke dir für das entgegengebrachte Vertrauen bei der Auswahl des herausfordernden und interessanten Themengebiets sowie für deinen Beitrag zu meiner persönlichen und wissenschaftlichen Entwicklung. Vielen Dank, dass ich meine eigenen wissenschaftlichen Interessen frei ausüben durfte, für die bereichernden Gespräche, die auch über die Forschung hinaus gingen, und deine Bemühungen eine angenehme Arbeitsatmosphäre für jeden zu schaffen – sei es durch die Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen oder durch die schönen Freizeiterlebnisse.

Frau *Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner* danke ich für die freundliche und unkomplizierte Übernahme des Korreferats.

Ein großer Dank gilt auch dem Arbeitskreis von Herrn *Prof. Dr. Dietmar Stalke* und insbesondere Frau *Annika Münch*, die geduldig verschiedenste Datensätze hochaufgelöster Einkristallröntgenstrukturanalysen ausgewertet und sich meinen löchernden Fragen gestellt hat.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Florian Kraus* für die Bereitstellung der Alkalimetalle Rubidium und Cäsium bedanken, ohne die diese Arbeit niemals hätte durchgeführt werden können. Ich danke Ihnen für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit meine Studien auf diese hochinteressanten Metalle auszweiten.

Weiterhin möchte ich den gemeinsamen Einrichtungen der Fakultät CCB aufrichtig für die Hilfestellungen bei der Durchführung und Bearbeitung des Dissertationsthemas danken. Der gesamten NMR-Abteilung unter der Leitung von Herrn *Apl. Prof. Dr. Wolf Hiller* danke ich für die Messung unzähliger NMR-Proben und die flexible Terminvergabe bei der Vermessung besonders empfindlicher Verbindungen sowie Herrn *Markus Hüffner* für die Durchführung der Elementaranalysen. Ebenfalls bin ich Frau *Stephanie Schulz* für die herausfordernde Aufreinigung von diversen Produkten zu großem Dank verpflichtet. Der Glasbläserei und Mechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn *Thomas Blöß* und Herrn *Holger Konopka* danke ich für die Anfertigung und Reparatur verschiedenster Apparaturen, die meine Arbeit enorm erleichtert haben.

Den guten Seelen der Anorganischen Chemie gebührt ebenfalls ein großes Dankeschön. Frau *Dr. Gabriele Trötscher-Kaus*, Frau *Birgit Thormann*, Frau *Laura Schneider*, Frau *Maike Wolters*, Frau *Peggy Sieg*, Frau *Helga Schulte*, Frau *Michaela Schulte-Vierling*, Frau *Alexandra Klauke* und Frau *Jana Nolte*

danke ich für die Ausführung unterschiedlichster Aufgaben, die einen reibungslosen und organisierten Universitätsalltag für alle Angehörigen der Anorganischen Chemie ermöglichen.

Des Weiteren möchte ich mich ganz besonders bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken, die mich seit Beginn der Bachelorarbeit auf meinem Weg begleitet haben. Dabei möchte ich einige Menschen explizit ansprechen, die diese Zeit unvergesslich gemacht haben:

Zuerst danke ich dir *Dr. Kathrin Knepper*, dass du mich als deinen ersten Bachelorstudenten im Arbeitskreis aufgenommen hast und ich mich so gut in die Gruppe integrieren konnte. Du hast mich während der Bachelorarbeitszeit auf alle nachfolgenden Aufgaben vorbereitet und den Grundstein für mein Interesse am jetzigen Forschungsthema gelegt.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei *Dr. Ulrike Opper*, *Dr. Helene Wall*, *Dr. Eva Barth*, *Dr. Christopher Golz* und *Dr. Pedro Braun-Streb* für die tolle gemeinsame Zeit inner- und außerhalb der Fakultätsgebäude. Danke dafür, dass ich sowohl wissenschaftlich als auch menschlich von jedem einzelnen eine Menge lernen durfte.

Ein besonderes Dankeschön gilt meiner Kristallographie-Mentorin *Dr. Lena Knauer*. Danke, dass du mir die Kristallographie nähergebracht hast und ich fachlich, aber auch menschlich so viel von dir lernen durfte. Spätestens seit den Tagungen in Lissabon und Hardehausen sind wir mehr als nur Kollegen, was mich wirklich glücklich macht. Schön, dass es dich gibt.

Weiterer großer Dank gebührt meinem Lieblingszimmerkollegen und Freund *Dr. Felix Otte*. Du hast mich seit Anbeginn des Studiums begleitet und mir die Integration in den Arbeitskreis enorm erleichtert. Neben den zahlreichen Einkristallröntgenstrukturanalysen, die wir zusammen durchführen durften, haben wir auch abseits der Arbeit eine tolle und aufregende gemeinsame Zeit verbracht. *Danke* für alles!

Für die einfach perfekte Zeit auf Malle und die unvergesslichen Abende in Dortmund, Düsseldorf, Köln und Witten möchte ich mich bei *Dr. Lukas Zibula* und *Moritz Achternbosch* bedanken. Danke, dass ich mit euch den Universitätsalltag komplett hinter mir lassen konnte. Danke *Lukas*, dass du uns mehr als die Hälfte aller Abende komplett ausgegeben hast.

Bei *Dr. Andreas Seymen* möchte ich mich für die schöne Zeit während des gesamten Studiums bedanken. Danke, dass du Teil diverser Spielerunden warst, egal ob in Präsenz oder Online und wir uns das ein oder andere Mal gemeinsam im Nachtleben von Dortmund verloren haben.

Rana Seymen danke ich für das stets offene Ohr, die vielen tiefgründigen Gespräche über außerfachliche Themen und die amüsanten Diskussionen mit *Jan-Lukas Kirchhoff*. Außerdem danke ich dir dafür, dass du mich zusammen mit *Moritz Achternbosch* endlich zum Bouldern überreden konntest und wir hoffentlich noch viele gemeinsame Abende in der Boulderhalle verbringen dürfen.

Andreas Voß, *Felix Langenohl* und *Jonathan Wattenberg* danke ich nicht nur für den täglichen IT-Support, das Hegen und Pflegen der GC/EI-MS sowie die Bereitstellung der dringend benötigten Nervennahrung durch die Leitung des AK-Kiosks, sondern auch für die gemeinsamen Erfahrungen, die wir seit Beginn des Studiums teilen durften.

Dr. Yasin Kuzu danke ich neben der Verwaltung der Chemikalien für seine grandiose Imitation von Lohan Cohan. Danke für deinen stets respektvollen, freundlichen und gut gelaunten Charakter und die Einführung ungewöhnlicher Getränke in den Arbeitskreis.

Dem Kristallographen-Team um „Kristallographie-Lehrling“ *Jan-Lukas Kirchoff* und den „Kristallographie-Gesellinnen“ *Anna Krupp* und *Rebecca Scheel* danke ich für das Engagement bei der Bearbeitung interner sowie externer Einkristallröntgenstrukturanalysen. Danke, dass ich mich vor allem während meiner Schreibphase immer auf euch verlassen konnte. Dir *Anna Krupp* danke ich außerdem für die entspannte und lustige gemeinsame Zeit während der Betreuung des MAO-Praktikums.

Ein weiterer Dank geht an unseren NMR-Experten *Johannes Kleinheider*. Danke für die Hilfe bei der Beantwortung aller Fragen zu den NMR-Spektren sowie die Durchführung der DOSY-Experimente, die zum Teil mehrere Stunden in Anspruch nahmen.

Annika Schmidt und *Tobias Schrimpf* möchte ich für die Weiterführung der Thematik in ihren jeweiligen Master- und kommenden Doktorarbeiten danken. Ich hoffe ihr habt mindestens genauso viel Freude an den Alkalimetallen wie ich während meiner Zeit im Arbeitskreis und erzielt tolle Ergebnisse. Neben dem ganzen Fachlichen seid ihr eine tolle Bereicherung für den Arbeitskreis.

Jessica Wegge danke ich für den unermüdlichen Einsatz zum Wohle des Arbeitskreises und die teils schlaflosen Nächte während der Ausarbeitung des Hygienekonzepts zusammen mit *Andreas Voß*. Danke, dass du den Laden im Hintergrund am Laufen hältst und dich der schwierigen Aufgabe stellst allen im Arbeitskreis immer gerecht zu werden.

Ein Dank geht auch an *Timo Schönig*, der sich in der Abwesenheit von *Jessica Wegge* um diverse bürokratische und organisatorische Aufgaben gekümmert hat und nun die Doktoranden in ihrer Laborarbeit tatkräftig unterstützt. Danke für deine Einsatzbereitschaft und den leckeren Kaffee in unseren Mittags- und Kaffeepausen.

Außerdem danke ich Frau *Michaela Markert* für die Aktualisierungen der Homepage sowie die Bearbeitung von verschiedenen bürokratischen Aufgaben, die zum Gelingen unserer Arbeit beitragen.

Ein großes Dankeschön gilt auch meinem Bachelorstudenten *Jan-Philip Schulze* und meinen Masterpraktikanten *Johanna Keil*, *Paul Charles Ruer* und *Andre Meyer*. Danke dafür, dass ihr euch in der Praktikumszeit wirklich in das Thema gekniet habt und tolle Ergebnisse erzielen konntet. Darüber hinaus danke ich euch für die vielen lustigen Momente im Labor und die Erweiterung meiner persönlichen Playlist durch verschiedenste neue Musikgenre.

Abseits des Arbeitskreises gibt es noch weitere wichtige Menschen, denen ich meinen Dank aussprechen möchte. Allen voran meiner ganzen Familie und ausdrücklich meinen Eltern *Margarete* und *Thorsten Brieger* sowie meiner Schwester *Leah Brieger*, die mich von Beginn der Studienzeit an unterstützt und stets mit Interesse meinen Weg verfolgt haben. Mama und Papa, ihr beiden seid meine größten Vorbilder und ich bin stolz mich euren Sohn nennen zu dürfen. *Danke* für alles!

Auf besondere Art und Weise möchte ich dir danken *Rebecca Scheel*, da du mich in jeder Lebenslage unterstützt und mir vor allem in der letzten Zeit den Rücken freigehalten hast. Danke, dass wir die letzten Jahre gemeinsam verbringen durften und du immer an meiner Seite warst.

Euch, *Max Jopen* und *Dr. Fridolin Sommer*, gilt ebenfalls mein großer Dank, da ihr mich seit dem ersten Tag an der Universität begleitet. Unsere schönen gemeinsamen Motorrad-Touren durch das Rhein-Mosel-Gebiet oder durch den Harz waren eine willkommene Abwechslung vom Uni-Alltag. Ich freue mich schon auf die kommenden Touren mit euch und bin gespannt, wo es uns hinführt.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen restlichen Kommilitonen und Freunden, in Dortmund sowie in meiner Heimat Lippstadt, für alle außeruniversitären Unternehmungen, ihr Verständnis, wenn ich wenig Zeit für sie hatte, und ihre Unterstützung bedanken. Besonders möchte ich mich bei den „Boyz und Girlz“ und *Alina Romanovska* bedanken. Danke, dass ihr in dieser Zeit immer für mich da wart.

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

- M. B. Hammouda, S. Boudriga, K. Hamden, M. Askri, M. Knorr, C. Strohmann, L. Brieger, A. Krupp, E. H. Anouar, M. Snoussi, K. Aouadi, A. Kadri, *J. Mol. Struct.* **2022**, im Druck. doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132398
- J.-L. Kirchhoff, L. Brieger, C. Strohmann *Acta Cryst.* **2022**, E78, im Druck. doi.org/10.1107/S2056989021013645
- C. Hui, L. Brieger, C. Strohmann, A. P. Antonchick, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 18864–18870.
- L. Brieger, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2021**, 21, 17780–17784.
- A. Toumi, S. Boudriga, K. Hamden, I. Daoud, M. Askri, A. Soldera, J.-F. Lohier, C. Strohmann, L. Brieger, M. Knorr, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 13420–13445.
- A. Burhop, S. Bag, M. Grigalunas, S. Woitalla, P. Bodenbinder, L. Brieger, C. Strohmann, A. Pahl, S. Sievers, H. Waldmann, *Adv. Sci.* **2021**, 8, 2102042.
- O. Yildirim, M. Grigalunas, L. Brieger, C. Strohmann, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 20012–20020; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 20165–20173.
- D. K. Nyamboki, K. Bedane, K. Hassan, L. Brieger, C. Strohmann, M. Spitteller, J. C. Matasyoh, *J. Nat. Prod.* **2021**, 84, 1453–1458.
- W. Arar, A. Khatyr, M. Knorr, L. Brieger, A. Krupp, C. Strohmann, M. Lotfi Efrit, A. Ben Akacha, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2021**, 196, 1–14.
- M. Puthanveedu, V. Khamraev, L. Brieger, C. Strohmann, A. P. Antonchick, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8008–8012.
- M. Achternbosch, L. Brieger, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 979–983.
- A. Toumi, S. Boudriga, K. Hamden, M. Sobeh, M. Cheurfa, M. Askria, M. Knorr, C. Strohmann, L. Brieger, *Bioorg. Chem.* **2021**, 106, 104507.
- S. Chortani, M. Othman, A. M. Lawson, A. Romdhane, H. Ben Jannet, M. Knorr, L. Brieger, C. Strohmann, A. Daich, *New J. Chem.* **2021**, 45, 2393–2403.
- I Jourdain, M. Knorr, L. Brieger, C. Strohmann, *ACR* **2020**, 2.
- N.-N. Valderament-Alexe, L. K. Omosa, K. G. Bedane, S. Derese, L. Brieger, C. Strohmann, M. Spitteller, *Fitoterapia* **2020**, 146, 104717.
- A. Seymen, U. Opper, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D. O’Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22500–22504; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 22688–22693.
- K. G. Bedane, L. Brieger, C. Strohmann, E.-J. Seo, T. Efferth, M. Spitteller, *Bioorg. Chem.* **2020**, 102, 104102.

- K. G. Bedane, L. Brieger, C. Strohmann, E.-J. Seo, T. Efferth, M. Spiteller, *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 2122–2128.
- A. Said Mohamed, I. Jourdain, M. Knorr, L. Brieger, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, *E76*, 1087–1091.
- R. Scheel, L. Brieger, K. Louven, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, *E76*, 998–1002.
- L. Brieger, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2019**, *E75*, 1902–1906.
- L. Brieger, S. Henke, A. Said Mohamed, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *495*, 119002.
- E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6882–6885.
- A. Said Mohamed, I. Jourdain, M. Knorr, S. Boullanger, L. Brieger, C. Strohmann, *J. Clust. Sci.* **2019**, *30*, 1–15.
- D. W. Kamtcha, M. Tene, K. G. Bedande, L. Knauer, L. Brieger, C. Strohmann, P. Tane, S. Kusari, M. Spiteller, *Fitoterapia* **2018**, *131*, 174–181.
- L. Brieger, A. Hermann, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2018**, *E74*, 267–270.
- L. Brieger, C. Unkelbach, C. Strohmann, *IUCrData* **2018**, *IUCrData* **3**, x180636.

Vorträge

L. Brieger, C. Strohmann, *14. Tag der Chemie*, Dortmund **2021**, Vortrag 10V.

K. Louven, L. Brieger, R. Scheel, C. Strohmann, *15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS)*, Kyoto **2018**, Vortrag B18.

L. Brieger, C. Strohmann, *18. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Vereinigung)*, Berlin **2016**, Flash-Poster-Präsentation.

Posterbeiträge

L. Brieger, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Online Conference: GDCh Wissenschaftsforum: „Chemists create solutions“*, München **2021**, Poster AN009.

M. Achternbosch, L. Brieger, C. Strohmann, *Online Conference: 19th International Symposium on Silicon Chemistry*, Toulouse **2021**, Poster P201.

L. Brieger, C. Strohmann, *13. Tag der Chemie*, Dortmund **2020**, Poster 2P.

J. P. Schulze, L. Brieger, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum „Chemie – das gemeinsame Element“*, Aachen **2019**, Poster AN064.

L. Brieger, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum „Chemie – das gemeinsame Element“*, Aachen **2019**, Poster AN063.

L. Brieger, C. Strohmann, *International Charge Density Meeting (ICDM) 2019*, Göttingen **2019**, Poster P11.

L. Brieger, C. Strohmann, *19. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Vereinigung)*, Regensburg **2018**, Poster P-33.

L. Brieger, C. Strohmann, *7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands*, Lissabon **2018**, Poster P16.

K. Louven, L. Brieger, R. Scheel, C. Strohmann, *15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS)*, Kyoto **2018**, Poster.

L. Brieger, K. Louven, C. Unkelbach, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum „Chemie bewegt“ (Wöhler Vereinigung)*, Berlin **2017**, Poster AN046.

L. Brieger, K. Louven, C. Unkelbach, C. Strohmann, *AGICHEM 2017 (Wöhler Vereinigung und Dalton Division of the Royal Society of Chemistry)*, Göttingen **2017**, Poster P7.

L. Brieger, K. Louven, C. Strohmann, *18. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Vereinigung)*, Berlin **2016**, Poster P056.

*„Freude an der Arbeit lässt
das Werk trefflich geraten.“*

Aristoteles

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Ar	aromatischer Rest
Abb.	Abbildung
AMMC	<i>Alkali Metal Mediation Chemistry</i> , Alkalimetallvermittlungsschemie
Äquiv.	Äquivalente
B3LYP	<i>Becke-style 3 Parameter Density Functional Theorie</i> (unter Verwendung des <i>Lee-Yang-Paar-Korrelationsfunktionals</i>)
BASF	<i>Batch Scale Factor</i>
BCP	<i>Bond Critical Point</i> , bindungskritischer Punkt
br.	breites Signal
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CIP	<i>Cahn-Ingold-Prelog</i>
CIPE	<i>Complex Induced Proximity Effect</i>
C _α	Kohlenstoffatom in <i>alpha</i> -Position oder in benzylicher Position
C _β	Kohlenstoffatom in <i>beta</i> -Position
C _γ	Kohlenstoffatom in <i>gamma</i> -Position
C _{ipso}	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position
C _{meta}	Kohlenstoffatom in <i>meta</i> -Position
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Wellenzahl
C _{ortho}	Kohlenstoffatom in <i>ortho</i> -Position
Cp	Cyclopentadienyl
C _{para}	Kohlenstoffatom in <i>para</i> -Position
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
D3	Dispersionskorrektur nach <i>Grimme</i>
d	Abstand/Dublett/Tage
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBA	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin
d _{BP}	Bindungspfadlänge
d _{1/2BCP}	Abstand des Atoms ½ zum BCP
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DETAN	<i>N,N,N'</i> -Tris-(2- <i>N</i> -diethylaminoethyl)-1,4,7-triaza-cyclononane
DFT	Dichte-Funktional-Theorie

DMAE	<i>N,N</i> -Dimethylethanolamin
DME	1,2-Dimethoxyethan/Dimethylether
DMG	<i>Directed Metalation Group</i>
DMPS	Dimethyl(phenyl)silyl
DoM	<i>Directed ortho-Metalation</i>
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
dt	Dublett vom Triplett
E ⁺	Elektrophil
e	Elektronen
E _A	Aktivierungsenergie
ED	Elektronendichte
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
ESP	<i>Electrostatic Potential</i> , elektrostatisches Potential
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. <i>et alia</i> "und andere" (Personen)
Et ₂ O	Diethylether
Et ₃ N	Triethylamin
eV	Elektronenvolt
ex.	Überschuss
F _{calc}	berechnete Strukturfaktoren
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
F _{obs}	beobachtete Strukturfaktoren
ΔG	Standardgibbsenergie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ΔH	Standardenthalpie
h	Stunde(n)
H _{ar}	Wasserstoffatom an Phenylsubstituenten
HF	Hartree-Fock
H _{meta}	Wasserstoffatom in <i>meta</i> -Position
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
H _{ortho}	Wasserstoffatom in <i>ortho</i> -Position
H _{para}	Wasserstoffatom in <i>para</i> -Position
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
Hz	Hertz
+I-Effekt	positiver induktiver Effekt
-I-Effekt	negativer induktiver Effekt
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot

IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
<i>K</i>	Kelvin
kcal	Kilokalorien
<i>kJ</i>	Kilojoule
<i>L</i>	Liter/Ligand
LICKOR	Lithium, Kohlenstoff, Kalium, Sauerstoff, Organylrest
<i>ln</i>	natürlicher Logarithmus
+M-Effekt	positiver mesomerer Effekt
–M-Effekt	negativer mesomerer Effekt
2-MeTHF	2-Methyl-Tetrahydrofuran
M062X	Minnesota-Funktional, <i>Meta GGA Hybrid HF-DFT Functional</i>
<i>M</i> ⁺	Molekülion
<i>M</i>	Mol pro Liter/Metall
<i>m</i>	Masse/Multiplett
mbar	Millibar
Me	Methyl
Me ₆ TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
Mw	Mikrowellenstrahlung
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i> , natürliches Bindungorbitale
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
<i>Np</i>	Neopentyl
<i>p</i>	Druck
Pe	Pentylrest
Pin	Pinen
Pip	Piperidin
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
PMDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin

ppm	<i>parts per million</i> , Promille
Pr	Propyl
q	Quartett
quint	Quintett
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> , Quantentheorie der Atome in Molekülen
R	universelle Gaskonstante = $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
<i>rac</i>	racemisch/Racemat
R, R', R ¹ etc.	Organylreste (falls nicht anders definiert)
RCP	<i>Ring Critical Point</i> , ringkritischer Punkt
R _p	(<i>R</i>)-konfiguriertes planarchirales Zentrum
Rt	Raumtemperatur
s	Singulett
s.	siehe
SI	Internationales Einheitensystem (von französisch <i>Système International d'Unites</i>)
S _p	(<i>S</i>)-konfiguriertes planarchirales Zentrum
t	Triplett
T	Temperatur
TACN	1,4,7-Triazonan
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
td	Triplett vom Dublett
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TECDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraethyl-cyclohexan-1,2-diamin
TEEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraethylethylendiamin
TMCDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethyl-cyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Tetramethylsilan/Trimethylsilyl
TMSCH ₂	Trimethylsilylmethylrest
t _R	Retentionszeit
TS	Übergangszustand
tt	Triplett vom Triplett
vs.	<i>Versus</i>
UV	Ultraviolett
VSCC	<i>Valence Shell Charge Concentration</i> , Valenzschalen-Ladungskonzentration
W	Watt
ZPE	<i>Zero-Point Energy</i> , Nullpunktsenergie
ρ	Elektronendichte

$\rho(r_{\text{BCP}})$	Elektronendichte am bindungskritischen Punkt
∇	Nabla Operator
$-\nabla^2\rho(r)_{\text{max}}$	Maximum der Ladungskonzentration
$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$	Laplacefunktion am bindungskritischen Punkt
°	Grad
#	Nummer

Alle Einheiten, mit Ausnahme Ångström (Å) und °C wurden nach SI-Konvention verwendet. Für die Nomenklatur chemischer Verbindungen wurden die IUPAC-Richtlinien herangezogen. In Fällen, in denen diese nicht eindeutig anwendbar waren, wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Ihnen wurden die Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*) in Klammern vorangestellt, wenn diese vollständig bekannt waren. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch angegeben ist. Sofern die absoluten Konfigurationen der Verbindungen für die Diskussion nicht weiter von Bedeutung waren, so wurde deren Angabe zum Teil ausgelassen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet, was an entsprechenden Stellen zusätzlich angegeben ist. Die Begriffe „solvatisiert“ und „koordiniert“ werden, wie in der Literatur üblich, äquivalent verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hinführung zum Thema	1
1.1	Hinführung zum Thema	3
2	Kenntnisstand	4
2.1	Leitmotive der Alkalimetallorganylchemie.....	4
2.1.1	Prinzipien der Strukturbildung bei Alkalimetallorganylen	5
2.1.2	Typische Struktur motive von Alkalimetallalkylen.....	6
2.2	Stabilisierende Effekte im Kontext der Alkalimetallorganyle.....	18
2.2.1	Konjugationsstabilisierte Alkalimetallorganyle.....	19
2.2.2	Siliciumstabilisierte Alkalimetallorganyle	26
2.2.3	Konjugations- und siliciumstabilisierte Metallorganyle	27
2.3	Synergistische Effekte in der Alkalimetallchemie	32
2.3.1	Die Lochmann-Schlosser-Base	36
2.4	Alkalimetallamid-vermittelte Hydroaminierung.....	42
2.5	Reaktionsmechanismen von Lithiumorganylen vs. Lochmann-Schlosser-Base	47
3	Zielsetzung	50
4	Diskussion der Ergebnisse	53
4.1	THF-lösliche Benzylverbindungen der schweren Alkalimetalle als definierte Deprotonierungsreagenzien für die Alkalimetallvermittlungsschemie.....	53
4.1.1	Einführung schwerer Alkalimetalle	53
4.1.2	Alkalimetallbenzylverbindungen	56
4.2	THF-solvatisierte Benzylmetall-Alkoxid-Addukte der schweren Alkalimetalle: Nebenprodukt oder monometallische Superbase?	72
4.3	Me ₆ TREN-Solvate der schweren Alkalimetalle: Zugang zu molekularen Benzylverbindungen der schwersten Alkalimetalle?	81
4.4	Einfluss von Silicium auf die negative Ladung in metallierten Benzylverbindungen	90
4.4.1	Stabilisierungseffekt eines weiteren Phenylsubstituenten einer metallierten Benzylsilylverbindung	106
4.4.2	Stabilisierungseffekt eines zweiten Silylsubstituenten einer metallierten Benzylsilylverbindung	114
4.5	Untersuchungen zum Einfluss des Alkalimetalls auf die Regio- und Stereoselektivität der Funktionalisierung von Allylsilanen	122
4.5.1	Neuartige Synthese des Allylsilans 76 und Darstellung metallierter Derivate.....	122

4.5.2	Reaktivität <i>in situ</i> metallierter Allylsilane mit ausgewählten Elektrophilen.....	128
4.5.3	Kinetikstudien zur Lithiierung des Allylsilans 76 mittels <i>in situ</i> FT-IR-Spektroskopie.....	135
4.6	Metallierung von β -Pinen zur Synthese potentieller enantiomerenreiner Liganden	147
4.7	Über die Stabilität metallierter Phenethylamin-Derivate und die Aminometallierung verschiedener Amine	151
4.8	Einfluss von Methyl- <i>tert</i> -butylether auf Metallierungsreaktionen mit Lochmann-Schlosser- Basenmischungen	184
4.8.1	Struktur motive von Alkalimetallalkoholaten mit Methyl- <i>tert</i> -butylether	184
4.8.2	Quantenchemische Berechnungen zur Aggregation von Alkalimetallalkoholaten mit MTBE	188
4.8.3	Gemischte Alkalimetallalkoholate mit Methyl- <i>tert</i> -butylether	189
4.8.4	Deprotonierung und Zersetzung von Methyl- <i>tert</i> -butylether	197
4.8.5	Quantenchemische Berechnungen zur Deprotonierung von MTBE	199
4.8.6	Isolierung und Charakterisierung eines monometallischen superbasischen Strukturelements.....	204
4.8.7	Isolierung MTBE stabilisierter, metallierter organischer Verbindungen.....	207
4.8.8	Deprotonierung von <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin (64)	211
4.8.9	Deprotonierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (76)	217
4.9	Eine aminomethylferrocen-basierte Lochmann-Schlosser-Base: Zugang zu einem enantiomerenreinen Metallierungsreagenz?	221
4.10	Darstellung gemischter Alkalimetall-Alkoholat-Aggregate aus Lochmann-Schlosser- Basenmischungen	230
5	Zusammenfassung.....	238
6	Experimentalteil.....	249
6.1	Arbeits- und Messtechniken.....	249
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	249
6.1.2	Allgemeine Messtechniken	250
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	253
6.1.4	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	255
6.1.5	Farblegende.....	255
6.2	Synthesvorschriften.....	256
6.2.1	Synthese neuartiger THF-solvatisierter Alkalimetall-Benzylverbindungen	256
6.2.2	Synthese von Benzylrubidium und -caesium mit Me ₆ TREN.....	260
6.2.3	Synthese von Alkalimetall-Benzylverbindungen mit etherischen Lösungsmitteln	262
6.2.4	Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (95) mit THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen	263

6.2.5	Synthese des Benzylsilans 25 und metallierter Derivate	265
6.2.6	Synthese von metallierten und funktionalisierten Benzhydrylsilanen.....	269
6.2.7	Synthese des disilylierten Benzylsilans 113 und metallierter Derivate	272
6.2.8	Synthese des Allylsilans 76 , metallierter sowie funktionalisierter Derivate	275
6.2.9	FT-IR-Versuche zur Deprotonierung und Funktionalisierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (76)	288
6.2.10	Deprotonierung und Funktionalisierung von (–)- β -Pinen (124)	297
6.2.11	Deprotonierung von Phenethylamin-Derivaten	300
6.2.12	Synthese von Alkalimetallamiden durch Alkalimetallbenzylverbindungen und anschließende Umsetzung mit Styrolderivaten	305
6.2.13	Isolierung eines racemischen und eines enantiomerenreinen superbasischen Intermediates	320
6.2.14	Stabilität von Methyl- <i>tert</i> -butylether in Gegenwart der Lochmann-Schlosser-Base.	322
6.2.15	Einfluss von Methyl- <i>tert</i> -Butylether auf die Deprotonierung von <i>N,N</i> - Dimethylbenzylamin (64)	323
6.2.16	Nebenprodukte der Metallierungen mit Lochmann-Schlosser-Basen.....	334
7	Literaturverzeichnis	337
8	Anhang	352

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

„Ein Gelehrter in einem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker, er steht auch vor den Naturvorgängen wie ein Kind vor einer Märchenwelt.“

Marie Curie, 1933

Die metallischen Elemente der ersten Hauptgruppe des Periodensystems sind ein wichtiger Bestandteil unseres alltäglichen Lebens. Die sogenannten Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium nehmen dabei bedeutende Rollen ein, wohingegen das schwerste Analogon Francium radioaktiv und damit für praktische Anwendungen ungeeignet ist. Die stabilen Vertreter teilen die Eigenschaften, dass sie silbrig bis goldfarbene, weiche Leichtmetalle darstellen, die in ihrer Valenzschale ein einzelnes Elektron tragen. Das schwach gebundene s-Elektron kann leicht abgegeben werden, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen, was sich insbesondere in kleinen Ionisierungsenergien und Elektronegativitäten widerspiegelt. Aufgrund dieser Eigenschaft sind sie äußerst reaktionsfreudig und können beispielsweise als starkes Reduktionsmittel eingesetzt werden oder reagieren stark mit Wasser unter Ausbildung von Wasserstoff und dem entsprechenden Alkali-

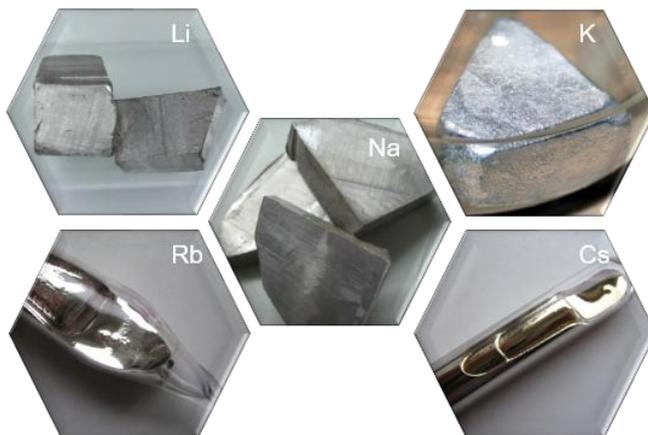


Abb. 1.1: Darstellung der reinen Alkalimetalle Lithium bis Cäsium.

metallhydroxid.^[1] Des Weiteren zeichnen sich die Elemente durch eine spezifische Flammenfärbung aus, die in Feuerwerken genutzt werden kann. Beispielsweise färbt Lithium die Flamme rot, Natrium die Flamme gelb, Kalium die Flamme violett, Rubidium die Flamme rotviolett und Cäsium die Flamme blauviolett.^[2] Das wohl bedeutendste Anwendungsgebiet, insbesondere der leichteren Vertreter, als wichtiger Teil unseres Alltags ist der Einsatz in Form von Batterien. Dort

galt die Lithium-Ionen-Batterie lange Zeit als unangefochten, doch im Zuge der wachsenden Ansprüche an Effizienz und Leistung werden auch neue Systeme, aufbauend auf anderen Alkalimetallen, untersucht. In diesem Zusammenhang konnte vor kurzem eine Natrium-Ionen-Batterie vorgestellt werden, die einerseits Vorteile bei der Schnellladung und Kompatibilität und andererseits bei der thermischen Stabilität bietet und so auch bei niedrigen Temperaturen ihre Leistungsfähigkeit behält. Darüber hinaus ist die Herstellung der Natrium-Ionen-Zellen ressourcenschonender und nachhaltiger, da diese ohne Kobalt auskommt und Natrium deutlich häufiger in der Erdkruste vertreten ist als Lithium.^[3] Weiterhin sind auch synergistische Batteriezellen aus Natrium- und Lithium-Ionen in der Entwicklung, die die jeweiligen Schwächen des anderen Systems ausgleichen, sodass diese gemischten Zellen alle Vorteile, wie hohe Leistung und

niedrige Kapazitätsverluste bei Kälte ausspielen können. In diesem Beispiel zeigt sich bereits, dass die Verwendung von gemischten Metallsystemen der Alkalimetalle und auch die Betrachtung der schweren Homologe des Lithiums durchaus einen Vorteil bieten und somit eine nähere Betrachtung von großem Interesse ist.

In der präparativen Chemie werden die Metalle zumeist in Form von Salzen oder metallorganischen Verbindungen eingesetzt. Letztere, insbesondere Organolithiumverbindungen,^[4] werden seit langer Zeit als Metallvermittler in der metallorganischen Chemie der Hauptgruppenelemente verwendet. Obwohl schon erste Organylverbindungen der späteren Alkalimetalle Natrium und Kalium

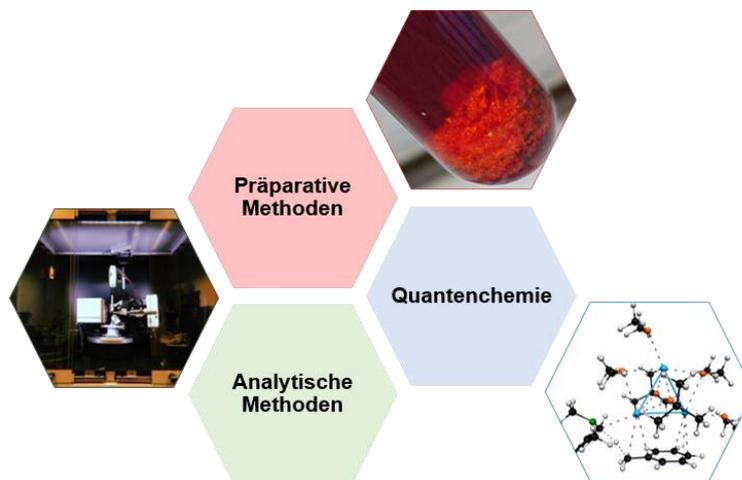


Abb. 1.2: Darstellung verschiedener Ansatzpunkte, um das Verständnis neuer Reagenzien oder gebildeter metallierter Intermediate im Kontext der „Alkali Metal Mediation Chemistry“ zu verbessern.

bereits 50 Jahre vor Lithiumorganyle untersucht wurden,^[5] war ihr Beitrag zur Alkalimetallvermittlungskemie („Alkali Metal Mediation Chemistry“, AMMC) verhältnismäßig gering, was vor allem in ihrer geringeren Stabilität und Löslichkeit begründet war. Erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts verstanden es Forscherinnen und Forscher Organyle der schweren Homologe des Lithiums auf verschiedene Weisen zugänglicher zu machen und mit diesen Reagenzien Metallierungsreaktionen sowie anschließende Funktionalisierungen mit geeigneten Elektrophilen zu etablieren. Nichtsdestotrotz sind, im Gegensatz zu lithiumorganischen Verbindungen, bis heute keine löslichen und stabilen Metallorganyle der späteren Alkalimetalle kommerziell erhältlich, obwohl vor allem unkonventionelle Anwendungen der schweren Alkalimetalle auf sich aufmerksam machen, die mehr und mehr die Rolle des Lithiums in der metallorganischen Synthesechemie ergänzen.^[6] Dabei kommen vor allem metallspezifische Effekte zum Tragen, die sich insofern äußern, als dass die schweren Homologe metallierte Intermediate besser stabilisieren als es Lithium vermag. Im Hinblick auf die Verbreitung des Konzepts der „Alkali Metal Mediation Chemistry“ ist das Zusammenspiel verschiedener Methoden von enormer Bedeutung. Selektive Synthesen der verwendeten Reagenzien, aber auch der gebildeten Intermediate durch geeignete präparative Methoden legen den Grundstein für die nachfolgenden Schritte. Durch verschiedene analytische Methoden in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen können Reaktivitäten neuer, alkalimetallhaltiger Reagenzien besser abgeschätzt, aber auch die Metalleffekte der übertragenen Alkalimetalle auf Substrate analysiert und erklärt werden.

1.1 Hinführung zum Thema

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten im Kontext der „*Alkali Metal Mediation Chemistry*“ und der stetig wachsenden Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten der Alkalimetalle ausgewählte alkalimetallhaltige, metallorganische Verbindungen mit den vorgestellten Ansatzpunkten untersucht werden. Die Verknüpfung aus Synthese, analytischen Methoden wie GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie unterstützenden quantenchemischen Berechnungen können Aufschluss über die Struktur-Reaktivitäts-Beziehung dieser Verbindungen geben. Die im Folgenden präsentierte Dissertationsarbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Darstellung, Charakterisierung und Analyse neuartiger Alkalimetallorganyle, insbesondere der späten Alkalimetalle Natrium bis Cäsium. Der Fokus dieser Arbeit liegt neben verschiedenen Benzylverbindungen, die einerseits als Alkalimetallübertragungsreagenz eingesetzt werden können und andererseits hinsichtlich des Metalleffekts auf ihre elektronische Struktur untersucht werden sollen, auf Allylsilanen. Letzteren wird eine signifikante Relevanz in der organischen Synthese zugesprochen.^[7] Ein Hauptaugenmerk liegt dabei vor allem auf dem Einfluss des verwendeten Metallierungsreagenzes und insbesondere des Alkalimetalls (Na–Cs) auf die Struktur, Stabilität und Reaktivität der synthetisierten metallorganischen Verbindungen sowie die Regio- und Stereochemie anschließender Folgereaktionen. Weiterhin soll die Synthese von Phenethylamin-Grundgerüsten, ausgehend von sekundären Aminen und vermittelt durch monometallische Alkalimetallreagenzien, untersucht sowie auf die schweren Homologe des Lithiums ausgeweitet werden. Darüber hinaus sollte das etablierte bi-metallische LICKOR-System, ein Basengemisch bestehend aus Lithium, Carbanion, Kalium und einem Alkoholat, in Kombination mit Methyl-*tert*-butylether näher untersucht werden und mögliche Struktur motive mit den aus THF gebildeten Aggregaten verglichen werden. In diesem Zusammenhang sollte ebenfalls überprüft werden, inwiefern ein reaktives Intermediat der bimetallischen Lochmann-Schlosser-Base isoliert und charakterisiert werden kann.

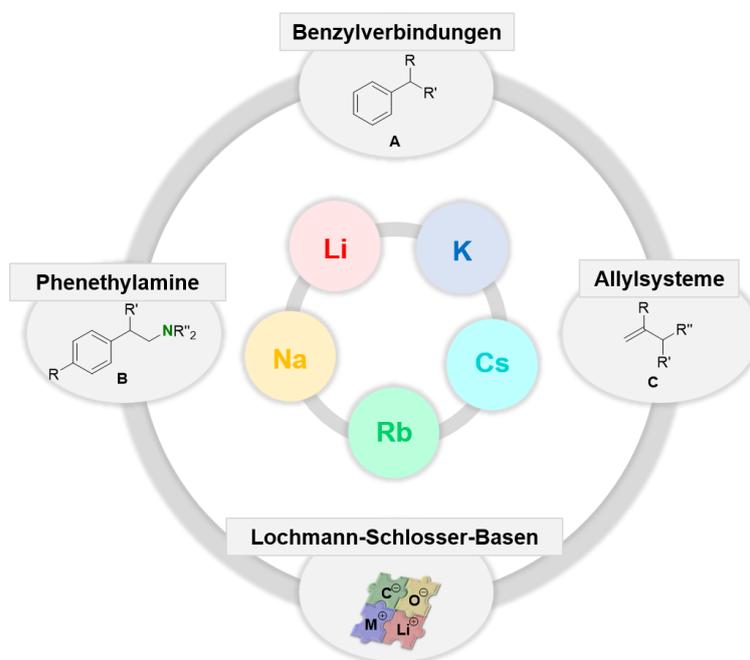


Abb. 1.3: Allgemeine Darstellung der behandelten Themen im Rahmen der Dissertation mit dem Fokus auf den Alkalimetallen.

2 Kenntnisstand

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich alkalimetallhaltige Basen zur Synthese neuartiger Metallierungsreagenzien sowie zur Deprotonierung und anschließenden Funktionalisierung von Mehrelektronensystemen verwendet. Um den chemischen Hintergrund und die Reaktivität dieser Verbindungen besser verstehen zu können, sollen zunächst die Leitmotive dieser Substanzklasse näher erläutert werden.

2.1 Leitmotive der Alkalimetallorganylchemie

Alkalimetallorganyle und insbesondere Organolithiumverbindungen gehören zu den vielfältigsten Reagenzien in der synthetisch-organischen Chemie. Aufgrund dessen war und ist die Natur der Alkalimetall–Kohlenstoff-Bindung Gegenstand der Forschung in diversen experimentellen und theoretischen Studien.^[8] Frühe theoretisch-chemische Arbeiten von *Schleyer* und *Pople*,^[9] *Lipscomb*^[10] und *Ahlrichs*^[11] postulierten in den 1980er und 90er Jahren einen überwiegend kovalenten Anteil in Lithiumorganylen. Im Unterschied dazu unterstützten das Elektrostatik-Modell von *Streitwieser*^[12] und *Bushby*^[13] zur Vorhersage der Strukturen von Lithiumalkylen sowie Populationsstudien von *Lambert*, *Kaupp* und *Schleyer*^[14] und quantenchemische Betrachtungen von Methyllithium in verschiedenen Aggregaten^[15] vermehrt die Theorie einer ionischen Bindung. Dennoch zeigen auch vereinzelt neuere Studien einen hohen kovalenten Anteil von 35-93% in tetrameren Alkalimetallalkylverbindungen auf.^[16] Neben den theoretischen Untersuchungen wurden auch experimentell verschiedene Beobachtungen und Aussagen zur Natur der Metall–Kohlenstoff-Bindung getätigt. Einen Hinweis auf einen grundlegenden kovalenten Charakter in Lithiumorganylen konnte durch eine gemessene C–Li-Kopplung in ¹³C-NMR Spektren von bis zu 17 Hz gegeben werden.^[17] Dementgegen steht die experimentelle Methode der Elektronendichtebestimmung^[18] von hochaufgelösten Molekülstrukturen im Festkörper aus dem eigenen Arbeitskreis,^[19] die in Kombination mit der QTAIM-Theorie nach *Bader*^[20] ionische Beiträge von 90% liefert. In diesem Zusammenhang konnte außerdem gezeigt werden, dass die Aggregation der Lithiumorganyle einen Einfluss auf die Ionizität in der Metall–Kohlenstoff-Bindung hat,^[21] was *Bickelhaupt et al.*^[22] ebenfalls in Gasphasen-Rechnungen beobachten konnten.

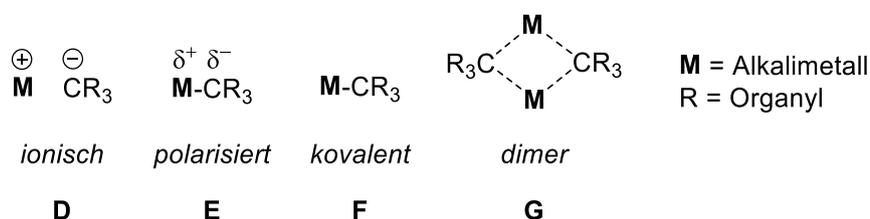


Abb. 2.1: Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten der Bindungssituation der Alkalimetallorganyle.

Aus dem hohen ionischen Charakter der C–M-Bindung resultieren zum einen eine starke Basizität sowie hohe Nucleophilie des jeweiligen Organylrestes und zum anderen die strukturbildenden Eigenschaften in Form elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Metallkationen und den negativ geladenen carbanionischen Kohlenstoffzentren. Aus diesem Grund

entspricht die vereinfachte Darstellung der Alkalimetallorganyle als Monomer in theoretischen Modellen nicht der Realität. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung liegen die Metallorganyle in deutlich komplexeren Strukturen vor, die durch Zugabe *Lewis*-basischer Additive aufgebrochen werden können, um definierte, hochreaktive Einheiten für Reaktion zu erhalten.^[23] Dabei weisen verschiedene Alkalimetallorganyle in Abhängigkeit des Metalls und des organischen Restes erhebliche Reaktivitätsunterschiede auf, die vor allem auf ihre Struktur motive zurückzuführen sind.

2.1.1 Prinzipien der Strukturbildung bei Alkalimetallorganylen

Im Allgemeinen bilden die Metallorganyle der ersten Hauptgruppe sowohl im Festkörper als auch in Lösung ähnliche Struktur motive aus, die maßgeblich von drei Faktoren abhängen: Durch den stark ionischen Charakter der Bindung ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Metallkation und carbanionischem Rest der Hauptfaktor bei der Strukturbildung, jedoch üben die Koordinationssphäre des Metallzentrums sowie die Größe des Carbanions und des koordinierenden Additives ebenfalls einen Einfluss auf die gebildeten Struktur motive aus. Abgeleitet von der Struktur rein ionischer Salze, wie beispielsweise im LiF- oder NaCl-Gitter, streben Alkalimetallorganyle einen bestmöglichen Ladungsausgleich an, indem jedes Ion möglichst viele Kontakte zum Gegenion ausbilden kann, sodass kompakte Aggregate ausgebildet werden. Je größer die gebildeten Aggregate, desto geringer sind die Reaktivität und Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen. Die in Abb. 2.2 gezeigte monomere Struktur (Typ I) kann in Abwesenheit von *Lewis*-basischen Additiven nur in der Gasphase^[24] oder mit Hilfe der Matrixisoliations-Technik^[25] beobachtet werden.

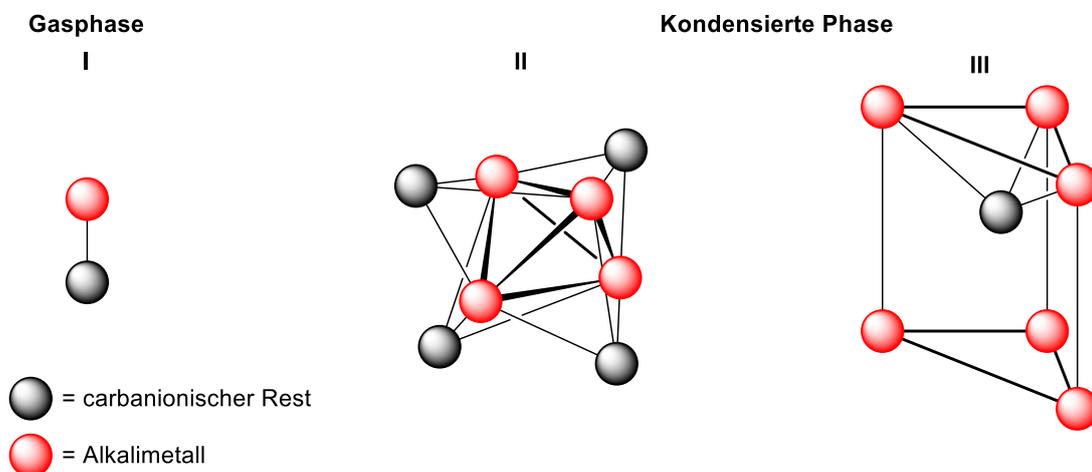


Abb. 2.2: Struktur motive von Alkalimetallorganylen in der Gasphase (I) und in der kondensierten Phase (II, III).

In monomeren Aggregaten liegt das Kohlenstoffzentrum jeweils sp^3 -hybridisiert vor und die Kohlenstoff–Metall-Bindung verlängert sich mit der absteigenden ersten Hauptgruppe und zunehmendem Radius der Alkalimetalle. Bisher sind aufgrund der sinkenden Löslichkeit und Stabilität der höheren Alkalimetallalkyle im Vergleich zu Lithiumalkylen nur wenige Molekülstrukturen im Festkörper reiner Alkalimetallalkyle bekannt. Dennoch konnte die Arbeitsgruppe um *E. Weiss* die vollständige Reihe der Alkalimetallmethyl-Verbindungen mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten und Pulverdiffraktometrie aufklären.^[26] Die Methyl-Vertreter der Alkalimetallalkyle

bilden gänzlich polymere Strukturen im Festkörper aus, wobei der ionische Anteil der Bindung von Lithium zu Cäsium aufgrund sinkender Elektronegativitäten des Metalls weiter zunimmt. In Methyllithium, dem einfachsten Vertreter einer organometallischen Verbindung, bilden vier Lithiumatome einen Li_4 -Tetraeder, dessen Li_3 -Dreiecksflächen von Methanidanionen überkappt sind (Abb. 2.2, Typ II). Weitere Wechselwirkungen der Carbanionen mit benachbarten Li_4 -Tetraedern resultieren in der Ausbildung eines dreidimensionalen Koordinationspolymers.^[26a]

Methylnatrium bildet eine sehr ähnliche Struktur zu Methyllithium aus, unterscheidet sich jedoch in einem wesentlichen Detail. Übereinstimmend mit der Struktur von Methyllithium bilden acht der sechzehn Ionenpaare Na_4 -Tetramere mit überlappenden carbanionischen Resten aus. Die andere Hälfte der Ionen verbindet die Tetramere durch Metall–Kohlenstoff-Kontakte, jedoch können abhängig von der Orientierung des Carbanions unterschiedlich lange Kontakte zwischen Metall- und Kohlenstoffzentrum beobachtet werden. Die Methanidanionen zwischen den symmetrischen Tetrameren zeigen eine verzerrte tetraedrische Umgebung, da sie zu drei Metallkationen kurze Kontakte und zu einem weiteren Metallkation einen langen Kontakt ausbilden, die zu einer niedrigeren Symmetrie im Festkörper führt. Folglich steht die Struktur in enger Beziehung zu der von Methyllithium und kann als erweiterter Strukturtyp II angesehen werden (s. Abb. 2.2).^[26b,26c]

Dahingegen sind die Festkörperstrukturen der schwereren Homologe weniger komplex aufgebaut und kristallisieren ausnahmslos im NiAs-Strukturtyp. Die Methanidanionen sind in einem verzerrten trigonalen Prisma von sechs Metallzentren umgeben und weisen eine pyramidale Geometrie auf. Die Verzerrung im trigonalen Prisma kann auf die Geometrie des Anions zurückgeführt werden, was weiterhin zu einer Abweichung der idealen Positionen der Metallzentren vom NiAs-Strukturtyp führt. Wie bereits im Strukturtyp III (s. Abb. 2.2) angedeutet, gibt es zwei verschiedene Metall–Kohlenstoff-Kontakte. Die Metallzentren, die das „lone pair“ umgeben, bilden kürzere Kontakte zum Kohlenstoffzentrum als die Metallzentren, die die Wasserstoffatome umgeben. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können die Alkalimetalle in drei Kategorien eingeteilt werden: Die „leichte“ Kategorie I mit Lithium, die „Übergangs“-Kategorie II mit Natrium sowie die „schwere“ Kategorie III, bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium (s. Abb. 2.3).^[26d–f]



Abb. 2.3: Kategorische Einteilung der Alkalimetalle.

2.1.2 Typische Struktur motive von Alkalimetallalkylen

Lithium: Aufgrund der hohen Verfügbarkeit und der guten synthetischen Zugänglichkeit sind lithiumorganische Verbindungen neben Grignard-Reagenzien die meistgenutzten organometallischen Verbindungen und finden in fast allen Bereichen der Chemie ihre Anwendung.^[23a,27] Insbesondere die Löslichkeit und Stabilität in Kohlenwasserstoffen ist von enormer Bedeutung für den kommerziellen Einsatz in Industrie- und Hochschulalltag. Der Reaktivität dieser Reagenzien liegt

die Struktur-Reaktivitäts-Beziehung zugrunde, weshalb es ein großes Bestreben war, die Molekülstrukturen dieser Verbindungen sowohl im Festkörper als auch in Lösung aufzuklären. Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben bilden Alkalimetallorganyle oftmals oligomere Einheiten aus. In der Organolithiumchemie sind Polyeder, sogenannte Vielflächler, das bestimmende Strukturmotiv, was sich durch die Aufklärung der Festkörperstrukturen kommerziell verfügbarer Alkyllithiumreagenzien zeigte.

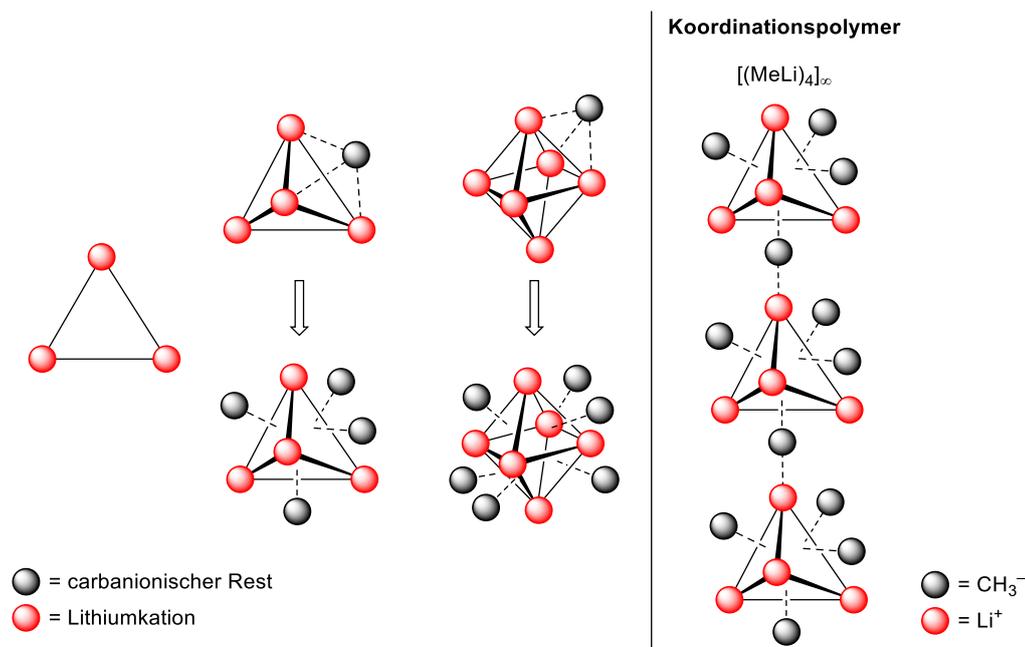


Abb. 2.4: Allgemeine Darstellung des fundamentalen Li_3 -Strukturmotivs von Lithiumpolyedern und den daraus resultierenden geometrischen Formen als tetramere oder hexamere Koordinationspolyeder mit überlappenden carbanionischen Resten (links). Vereinfachte Darstellung der polymeren 3D-Struktur von Methyllithium im Festkörper (rechts).^[26a]

So liegen beispielsweise die in der Synthese am häufigsten eingesetzten Verbindungen, *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium, als Tetramer beziehungsweise als Hexamer vor.^[28] In Analogie zum bereits erwähnten Methyllithium^[26a] liegt auch Ethyllithium^[29] in tetrameren Einheiten vor und bildet ein Koordinationspolymer aus, wohingegen *iso*-Propyllithium^[30] als Hexamer vorliegt. Die Li_3 -Dreiecksflächen werden von den carbanionischen Resten überkappt, um die größtmögliche elektrostatische Wechselwirkung zu gewährleisten. In den Hexameren bleiben zwei gegenüberliegende Li_3 -Flächen mit den längsten Kanten frei, da Wechselwirkungen zu den C_β -Kohlenstoffatomen des Carbanions gebildet werden. Diese sind durch die Koordination der C_α -Kohlenstoffatome begründet, die nicht das Zentrum der Dreiecksflächen, sondern lediglich eine Kante koordinieren. Als Resultat sind die organischen Reste zur Basis hin verschoben, sodass eine elektrostatische Wechselwirkung mit den C_β -Kohlenstoffzentren ausgebildet wird und die Koordinationszahl jedes Lithiumatoms auf vier steigt.^[28,30]

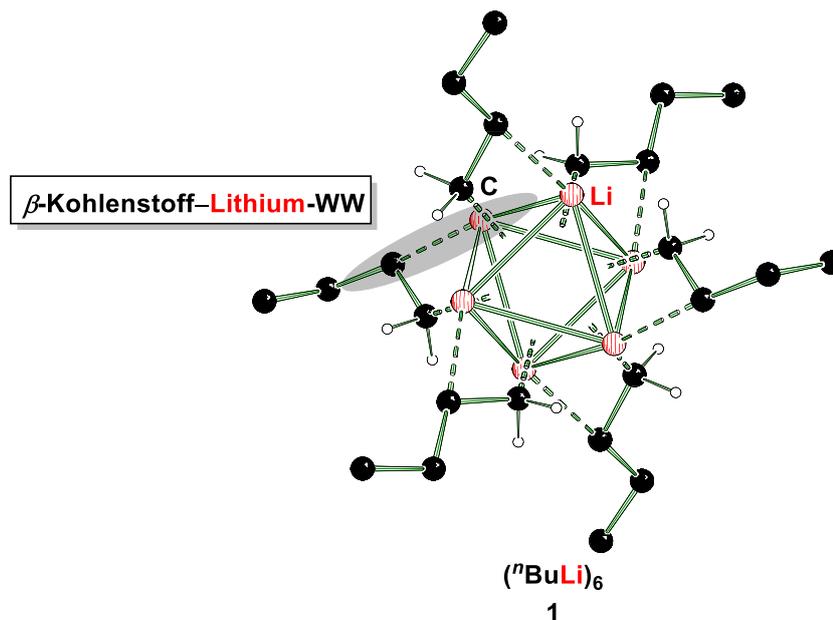


Abb. 2.5: Darstellung der β -Kohlenstoff-Lithium-Wechselwirkung in der Festkörperstruktur von *n*-Butyllithium $(n\text{BuLi})_6$ (1).

Die Ausbildung solcher Assoziate übt einen starken Einfluss auf die Reaktivität und Löslichkeit aus. Während die Ausbildung des Koordinationspolymers in Methyllithium zu einer sehr geringen Löslichkeit und Reaktivität in Kohlenwasserstoffen führt, schirmen größere carbanionische Reste die Li-Polyeder mit den stark polarisierten Lithium-Kohlenstoff-Kontakten nach außen hin ab, erzielen eine bessere Löslichkeit und ermöglichen Reaktionen in Alkanen, die aber, je nach Abschirmung des Carbanions, auch zu einer geringeren Reaktivität führen kann.^[31] Folglich spielt die Größe der gebildeten Aggregate eine entscheidende Rolle hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Reaktivität. Daher ist es von starkem Interesse, große Assoziate in kleinere und zugänglichere aufzubrechen, damit die genannten Eigenschaften verbessert werden. Durch Zugabe Lewis-basischer sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Additive können die oligomeren Struktur motive aufgebrochen und kleinere, besser lösliche und reaktivere Aggregate erhalten werden. Solche Donoren können entweder das Lösungsmittel selbst, Phosphorsäureamid-Derivate oder - allen voran - Aminliganden sein, die eine ausreichende Stabilität gegenüber den hochreaktiven Lithiumalkylen aufweisen (s. Abb. 2.6). Dafür eignet sich eine große Anzahl unterschiedlichster Liganden, die entweder zur generellen Strukturaufklärung oder zur Reaktivitätssteigerung und damit für die präparative Chemie verwendet werden.

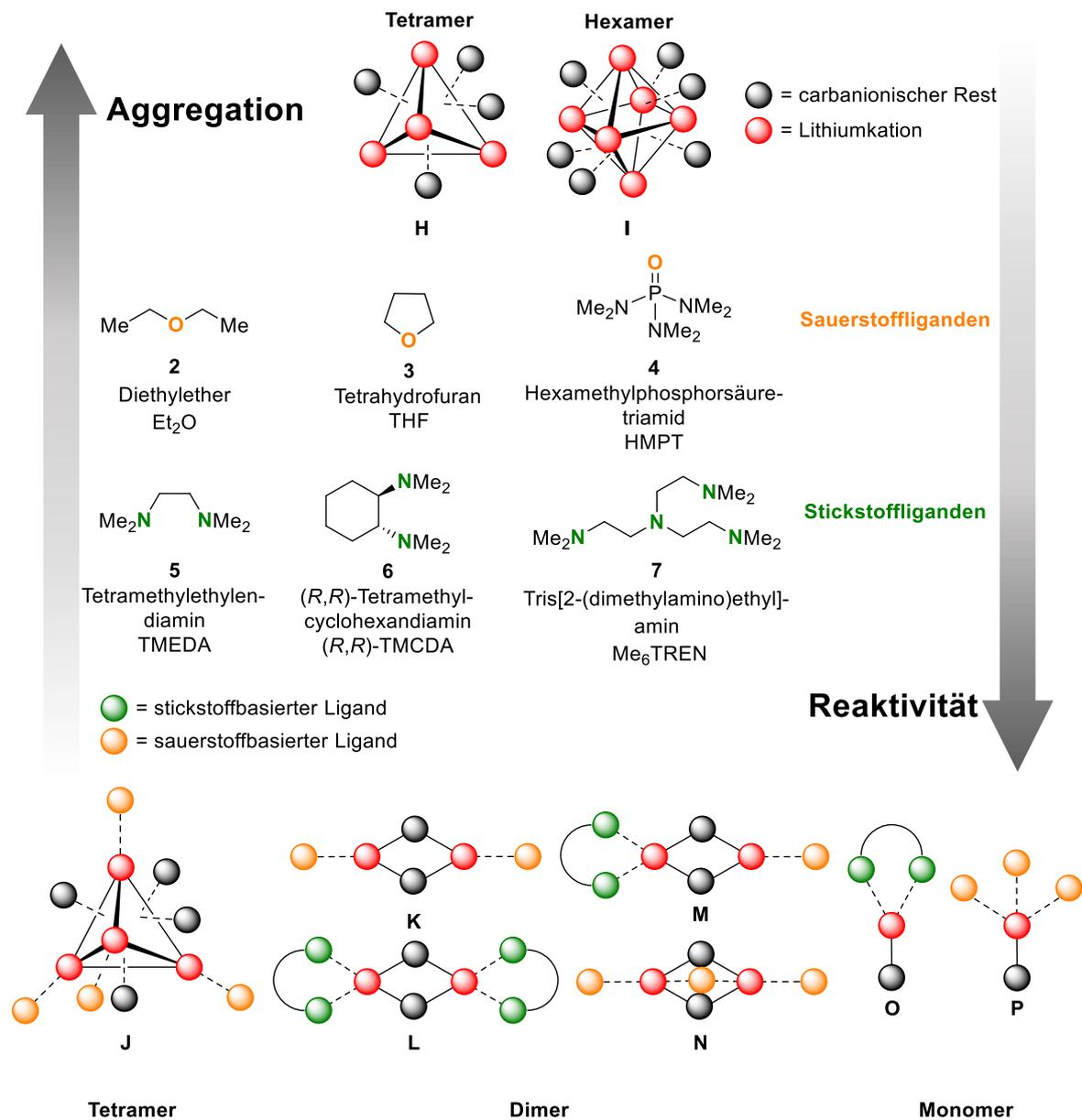


Abb. 2.6: Ausgewählte Beispiele zur Verdeutlichung der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung von Lithiumorganylanen im Zusammenspiel mit verschiedenen Liganden.

Durch die Koordination des freien Elektronenpaars der *Lewis*-Base an das positiv geladene Metallzentrum werden die lösungsmittelfreien hexameren oder tetrameren Strukturen vom Typ **I** und **H** in kleinere Aggregate aufgebrochen. Die Größe der ausgebildeten Einheiten ist von folgenden Faktoren abhängig: Zum einen vom sterischen Anspruch des carbanionischen Alkylrests sowie der Substituenten des Donorzentrums und zum anderen von der Zähigkeit des gewählten Liganden. So wird beispielsweise das in Methyllithium vorliegende Koordinationspolymer durch die Zugabe von etherischen Lösungsmitteln in tetramere Struktureinheiten vom Typ **J** aufgebrochen.^[32] In Analogie kann auch das Hexamer von *n*-Butyllithium durch Zugabe sauerstoffbasierter Lösungsmittel deaggregiert werden, wie Festkörperstrukturen mit THF und DME zeigen.^[33] Weiterhin kommen dimere Struktur motive vom Typ **K**, **L**, **M** und **N** neben den tetrameren Aggregaten am häufigsten vor. Im Fall der Dimere kann zwischen symmetrischen, unsymmetrischen und überbrückenden

Strukturen in Abhängigkeit der eingesetzten Liganden unterschieden werden. Exemplarisch bildet *tert*-Butyllithium mit Et₂O ein symmetrisches Dimer des Typs **K** aus, in dem die Lithiumzentren lediglich eine Koordinationszahl von drei aufweisen, was auf den hohen sterischen Anspruch des Carbanions zurückzuführen ist.^[28] Weniger sterisch anspruchsvolle Alkylreste in Kombination mit Chelatliganden führen zur Ausbildung des symmetrischen Strukturtyps **L**.

Die Koordination unterschiedlicher bidentater Aminliganden an *n*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, Methyllithium oder Phenyllithium resultiert in der Ausbildung solcher symmetrischen Dimere.^[34] Neben den symmetrischen Strukturmotiven ist bisher nur ein veröffentlichtes Beispiel eines strukturell aufgeklärten unsymmetrischen Dimers vom Typ **M** aus der eigenen Arbeitsgruppe bekannt.^[34b] Eine Erweiterung der symmetrischen Struktur motive stellt der Typ **N** dar, da zusätzlich zur symmetrischen Koordination zweier Liganden an die Lithiumzentren ein überbrückender Ligand die Koordinationssphäre des Metalls absättigt. Dieses Motiv konnte erstmals strukturell mit der Kombination aus THF und *tert*-Butyllithium in der eigenen Arbeitsgruppe beobachtet werden und kann als Übergangsstruktur hin zu monomeren Aggregaten aufgefasst werden.^[35] Vor allem die Kombination aus sterisch anspruchsvollen, mehrzähligen Aminliganden mit großen carbanionischen Resten resultiert in den kleinen Aggregaten vom Typ **O**.

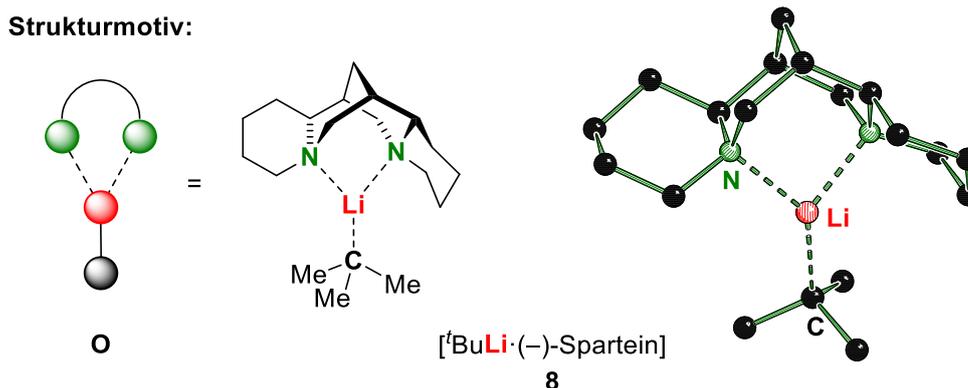


Abb. 2.7: Darstellung des Monomers von [^tBuLi·(-)-Sparteine] (**8**) als Beispiel für ein kleines Aggregat vom Typ **O**.^[36]

Die erste monomere Alkylolithiumverbindung konnte durch die Zugabe von (-)-Sparteine erhalten und strukturell im Festkörper aufgeklärt werden.^[36] Dieser folgten weitere monomere Beispiele von *sec*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium, die durch Zugabe von (*R,R*)-TMEDA stabilisiert werden konnten.^[34d,37] Selbst weniger sterisch anspruchsvolle Liganden wie TEEDA sind der Lage, *tert*-Butyllithium in monomere Einheiten zu deaggregieren.^[38] Auch von anderen kommerziell erhältlichen Lithiumalkylen sind monomere Struktur motive bekannt, wie beispielsweise von *iso*-Propyllithium, das mit Hilfe des sterisch äußerst anspruchsvollen Liganden (*R,R*)-TECDA stabilisiert werden kann.^[34a]

Die Deaggregation von *n*-Butyllithium zu einem Monomer erwies sich als äußerst knifflig, weshalb erst im Jahr 2018 eine monomere Spezies dieser Alkylolithiumverbindung charakterisiert werden konnte. Mit Hilfe des Aminoalkohols DMAE konnte eine gemischte Alkoholat-Alkyl-Spezies in Form eines Dimers isoliert werden, die formal eine monomere Einheit des *n*-Butyllithiums enthält, da das *n*-Butylanion lediglich einen Kontakt zu einem Metallzentrum ausbildet.^[39]

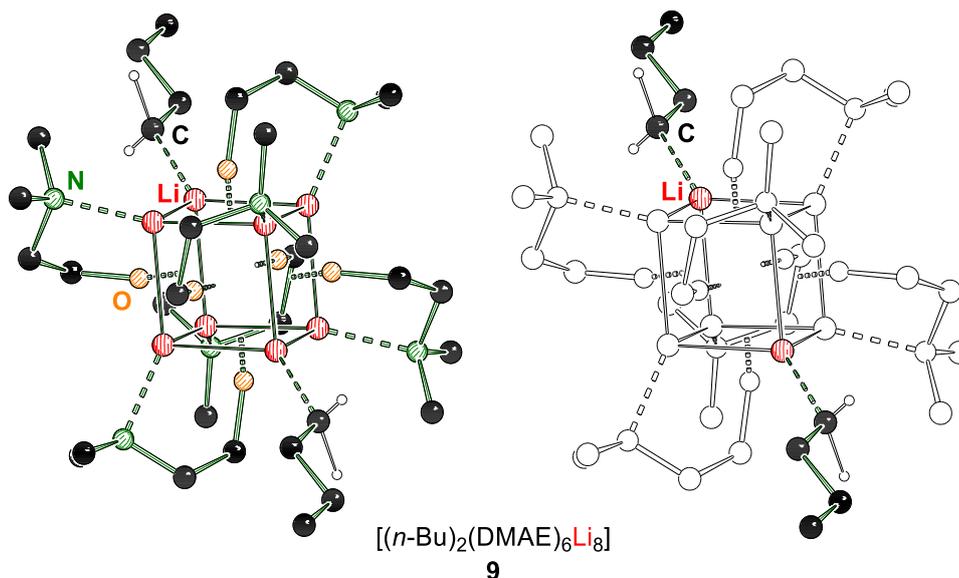


Abb. 2.8: Festkörperstruktur der dimeren Alkoholat-Alkyl-Spezies **9** mit „monomeren“ Einheiten von *n*-Butyllithium.^[39]

Ein aktuelles Beispiel stellt indes die monomere Verbindung des einfachsten Vertreters der Organolithiumchemie dar. Dafür wurde der hexadentate Ligand *N,N,N'*-tris-(2-*N*-diethylaminoethyl)-1,4,7-triaza-cyclononane (DETAN) mit Methyllithium versetzt und bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert.^[40] Es koordinieren lediglich die Stickstoffzentren des Neunrings das Lithiumzentrum, während die drei weiteren Stickstoffhenkel das carbanionische Zentrum abschirmen. Jedoch können nicht nur sperrige, polydentate Aminliganden oder Aminoalkoholate monomere Alkyl-lithiumverbindungen stabilisieren, sondern auch monodentate, sauerstoffbasierte Donoren. Schon frühere NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass einige Organolithiumverbindungen in THF als Monomere in Lösung vorliegen.^[41]

Strukturmotiv:

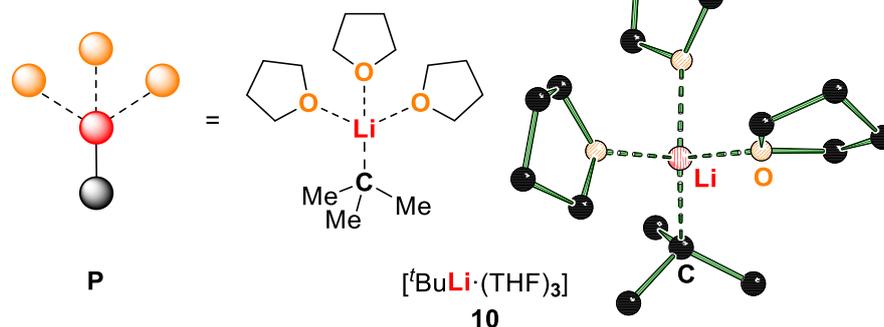


Abb. 2.9: Postulierte monomere Struktur von *tert*-Butyllithium in THF, die nun erstmals in der eigenen Arbeitsgruppe im Festkörper nachgewiesen werden konnte.^[41,42]

Erst kürzlich war die eigene Arbeitsgruppe in der Lage, ein erstes Beispiel eines monomeren *tert*-Butyllithiums aus THF zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die erhaltene Festkörperstruktur stimmt insofern mit der Vorhersage in Lösung überein, dass drei THF-Moleküle

das Metallzentrum koordinieren und damit die Koordinationssphäre des Lithiums absättigen.^[42] In Anbetracht dessen ist die hohe Reaktivität von *tert*-Butyllithium in THF noch besser zu erklären. Dennoch trifft das Grundprinzip, dass kleinere Aggregate einer Alkylolithiumverbindung immer reaktiver sind, nicht uneingeschränkt zu. Eine Kombination aus sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten am carbanionischen Zentrum und großen *Lewis*-basischen Donoren führt in der Regel zu äußerst kleinen Aggregaten, jedoch wird das Carbanion stark abgeschirmt.^[36] Folglich gelangen Substrate nicht mehr in die relative Nähe des carbanionischen Zentrums, was sich in einer verringerten Reaktivität niederschlägt. Quantenchemische Berechnungen verknüpft mit experimentellen Untersuchungen zeigen unter anderem für (Trimethylsilyl)methylithium, dass ein monomeres Aggregat mit (*R,R*)-TMEDA keine Reaktivität gegenüber Substraten zeigt, wohingegen dimere Aggregate mit dem monodentaten Liganden Chinuclidin eine außerordentliche Reaktivität aufweisen. Dies ist auf eine vergleichsweise schwache Ligand-Metall-Wechselwirkung zurückzuführen, die eine Koordinationsstelle für das Substrat verfügbar macht und die anschließende Deprotonierung einleitet.^[31]

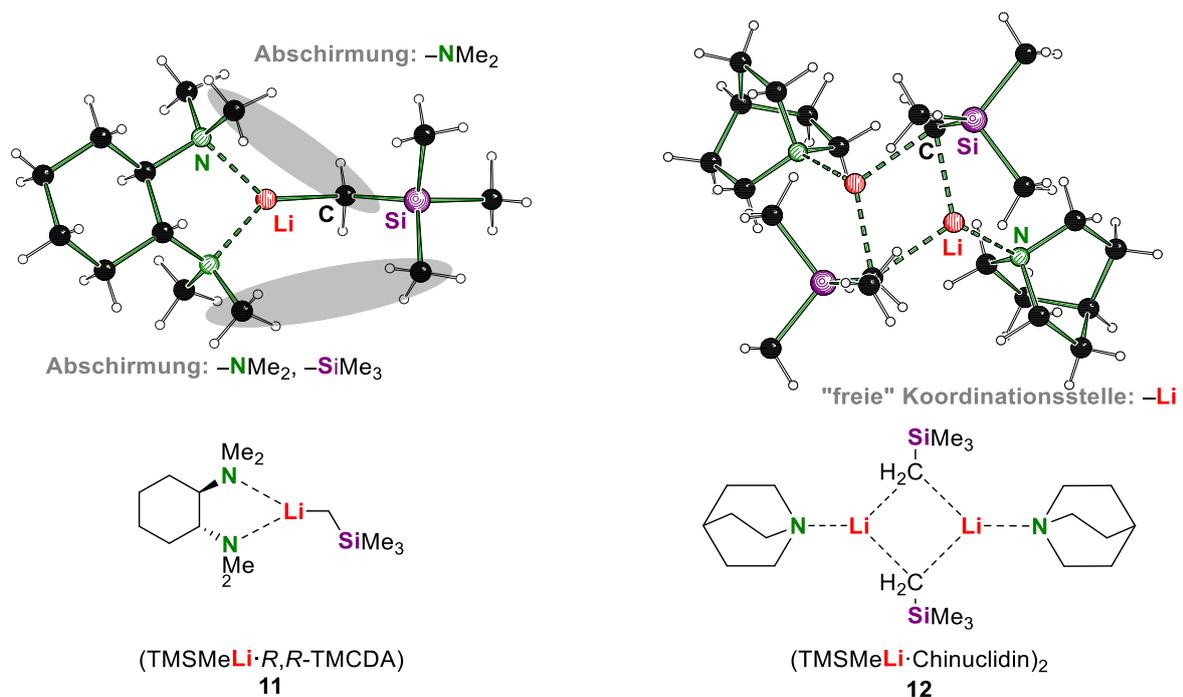


Abb. 2.10: Gegenüberstellung der Strukturen von TMSMeLi mit *R,R*-TMEDA (**11**, links) und Chinuclidin (**12**, rechts) und Darstellung des strukturellen Einflusses auf die Reaktivität in Deprotonierungsreaktionen.^[31]

Natrium: Anders als ihre leichteren Kongenere sind Alkylnatriumverbindungen deutlich weniger verbreitet, da sie nahezu unlöslich in Kohlenwasserstoffen und deutlich empfindlicher sind.^[43] Obgleich sind sie ein wichtiges Werkzeug, um Natrium auf andere Substrate zu übertragen und diese beispielsweise in Katalysereaktionen einzusetzen.^[44] Der Gruppe um *E. Weiss* gelang es zunächst, Methyllithium mit variablen Gehältern von Methyllithium zu isolieren. Einige Jahre später konnte mit Hilfe von Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugung auch reines Methyllithium strukturell aufgeklärt werden.^[26b,26c,45] Zuvor wurde bereits die Molekülstruktur im Festkörper des Ethyllithiums

bestimmt, die innerhalb der Elementarzelle drei Doppelschichten ausbildet.^[46] Die Metallzentren liegen innerhalb dieser Doppelschicht auf zwei Ebenen verteilt vor, während die Außenseiten durch die Methylgruppen des carbanischen Ethylrestes abgeschlossen werden.

Weiterhin konnten zwar keine Festkörperstrukturen der einfacheren Alkylnatriumverbindungen isoliert, aber dennoch Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden. Die Arbeitsgruppe um *P. v. R. Schleyer* führte NMR-spektroskopische Studien zur Synthese und der Struktur von *n*-Butylnatrium in *n*-Hexan mit TMEDA sowie mit THF durch. Es zeigte sich, dass bei niedrigeren Temperaturen in THF nur ein Addukt vorliegt, was durch weitere kryoskopische Untersuchungen als Monomer identifiziert werden konnte.^[43c] Darüber hinaus zeigten insbesondere heteroatomstabilisierte Alkylnatriumverbindungen, aufgrund des fehlenden β -Wasserstoffatoms, eine erhöhte Stabilität, da eine β -Eliminierungsreaktion somit nicht möglich ist. In Analogie zu (Trimethylsilyl)methylolithium wurden verschiedene Studien mit variierender Anzahl der Trimethylsilyl-Substituenten durchgeführt und die entsprechenden Natriumverbindungen synthetisiert. So bildet Tris(trimethylsilyl)methyllithium eine dimere Struktur aus, in der das zweite Natriumkation abgelöst und von zwei TMEDA- sowie einem Et₂O-Liganden solvatisiert wird.^[47] Bis(trimethylsilyl)methyllithium hingegen kristallisiert gänzlich ohne Lewis-basische Additive als eindimensionales Koordinationspolymer und bildet eine Kette aus alternierenden Ionen aus.^[48] Die einfach substituierte Verbindung (Trimethylsilyl)methyllithium bildet ebenso ein 1D-Koordinationspolymer, in der die Metall- und (Trimethylsilyl)methylionen alternierend eine Zick-Zack-Kette ausbilden. Die Natriumkationen werden zusätzlich von jeweils zwei THF-Molekülen koordiniert und bilden die Scheitelpunkte der Kette.^[49]

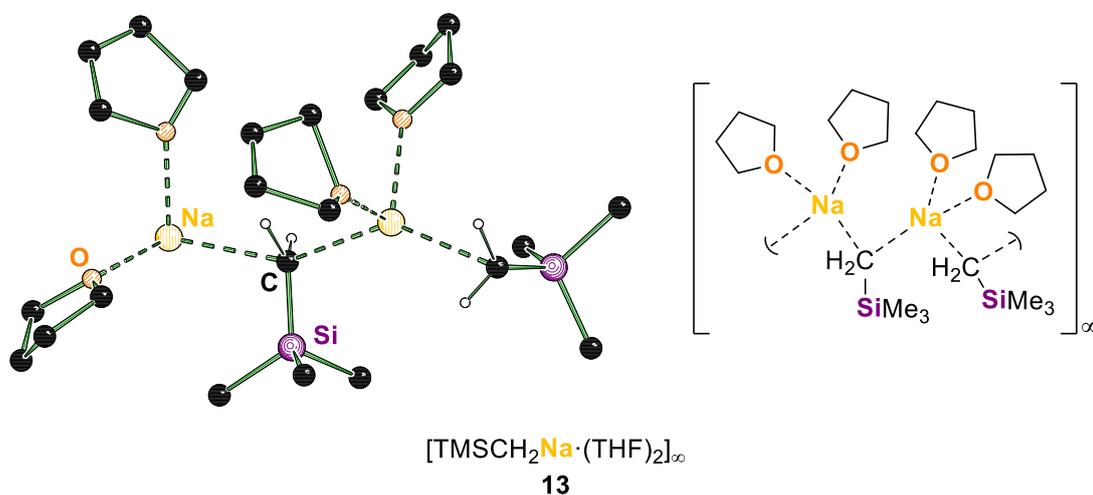


Abb. 2.11: Festkörperstruktur von (Trimethylsilyl)methyllithium $[\text{TMSCH}_2\text{Na}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ (13).

Wird nun THF gegen TMEDA ausgetauscht, bildet sich ein helikales Polymer aus, dessen Natriumzentren einerseits von TMEDA und andererseits von den Carbanionen zweier verschiedener (Trimethylsilyl)methyl-Gruppen koordiniert werden. Dabei bilden sich abwechselnd längere und kürzere Na–C-Kontakte aus, die auf die pyramidale Geometrie des Carbanions zurückzuführen sind, was in gutem Einklang mit den Aniongeometrien in Methyl- und Ethyllithium steht.^[50] Dementgegen weisen die drei anderen silyl-substituierten Alkylnatriumverbindungen eine planare Geometrie am

carbanionischen Kohlenstoffzentrum auf. Weitere Beispiele für silyl-stabilisierte Alkylnatriumverbindungen sind mit Phenylsilyl-Substituenten am carbanionischen Zentrum zu finden. Die Gruppe um *J. D. Smith* untersuchte unterschiedliche Derivate mit Dimethylphenylsilyl-Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom. Erste Ergebnisse dahingehend wurden durch die Isolierung von Tris(dimethylphenylsilyl)methylnatrium als solvensfreies 1D-Koordinationspolymer erhalten, das eine Kette durch verknüpfte Ionenpaare planarer Anionen mit Metallkationen aufbaut.^[47] Eine Kombination aus Trimethylsilyl- und Dimethylphenylsilyl-Substituenten und anschließende Metallierung mit Methylnatrium in Gegenwart von TMEDA resultiert in der Bildung molekularer, monomerer Strukturen. In den zwei Verbindungen (Dimethylphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methylnatrium (**14**) und Bis(dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methylnatrium (**15**) werden die Metallzentren jeweils von zwei Stickstoffzentren des TMEDA-Liganden koordiniert und bilden zusätzlich Kontakte zu einem Phenylring eines Dimethylphenylsilyl-Substituenten sowie zum carbanionischen Zentrum aus. Dieses weist in beiden Strukturen eine nahezu planare Geometrie auf.^[51]

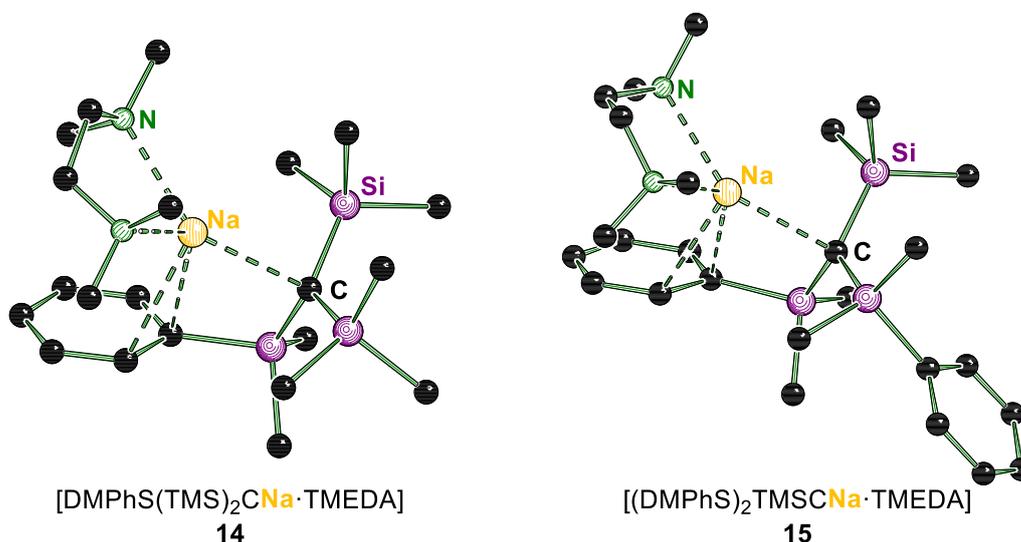


Abb. 2.12: Molekülstrukturen der Verbindungen **14** und **15** im Kristall.

Kalium: Der Sprung bezüglich ihrer Eigenschaften, von den Alkalimetallen der „leichten“ und „Übergangs“-Kategorie **I** und **II** zu den Alkalimetallen der „schweren“ Kategorie **III**, ist womöglich der Größte in der ersten Hauptgruppe. Einhergehend mit steigenden Elektronegativitätsdifferenzen verändern sich auch die Eigenschaften der Alkykaliumverbindungen im Vergleich zu Lithium und Natrium. Gleichzeitig sind sie wichtige Alkalimetallvermittler, um Intermediate zu stabilisieren oder Reaktionen überhaupt erst zu ermöglichen.^[52] Der einfachste Vertreter der Alkykaliumverbindungen konnte ebenfalls von der Gruppe um *E. Weiss* strukturell aufgeklärt werden und war damit die erste Alkalimetallmethylverbindung, die charakterisiert werden konnte.^[26d] Aufgrund der hohen thermischen Instabilität^[43b] und β -Hydrideliminierungsreaktionen^[53] von Verbindungen mit Wasserstoffatomen in β -Stellung gibt es bisher keine strukturell aufgeklärten Kaliumalkyle im Festkörper mit diesen Eigenschaften. Wie auch für *n*-Butylnatrium wurden auch für *n*-Butylkalium NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur in Lösung von der Arbeitsgruppe um *P. v. R.*

Schleyer durchgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in THF weist große Ähnlichkeiten zu dem Spektrum von *n*-Butyllithium auf, sodass auch tetramere oder dimere Strukturen, die im Gleichgewicht vorliegen könnten, ausgeschlossen werden konnten. Daraus resultierend liegt *n*-Butylkalium in einer THF-Lösung als Monomer vor.^[54]

Im Zuge der Untersuchungen zu alkanlöslichen Lochmann-Schlosser-Superbasen konnte eine Alkylkaliumverbindung ohne β -ständiges Wasserstoffatom isoliert werden. Durch die Reaktion von Neopentyllithium mit Kalium-*tert*-butanolat wurde ein gemischtes Aggregat aus einer $[\text{Li}_4(\text{O}^t\text{Bu})_5]$ -Einheit und einer $[\text{K}_4\text{Np}_3]^+$ -Einheit erhalten (s. Abb. 2.13), dass erstmals eine weitere Alkylkaliumverbindung im Festkörper charakterisiert. Weiterhin konnte ein graues pyrophores Pulver dieser Reaktion in Cyclohexan NMR-spektroskopisch untersucht werden, das sich als reines Neopentylkalium herausstellte.^[55]

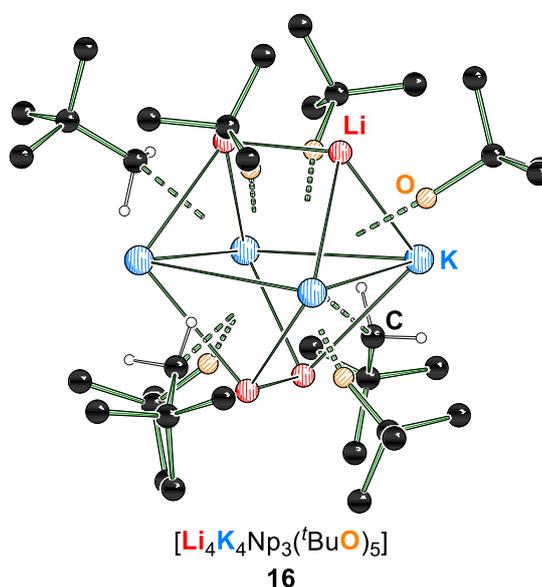


Abb. 2.13: Gemischtes Aggregat **16** aus einer $[\text{Li}_4(\text{O}^t\text{Bu})_5]$ -Einheit und einer $(\text{K}_4\text{Np}_3)^+$ -Einheit.^[55]

Darüber hinaus wurde versucht, die β -Hydrideliminierung durch die Einführung von Silyl-Substituenten zu vermeiden. In diesem Zusammenhang wurden Silyl-Substituenten sowie die Anzahl dieser am carbanionischen Zentrum variiert und versucht, einen strukturellen Einblick im Festkörper zu erhalten. *J. D. Smith et al.* konnten etwa die polymeren und solvensfreien Molekülstrukturen im Festkörper von Tris(trimethylsilyl)methyl- und Tris(dimethylphenylsilyl)methylkalium erhalten, indem sie die entsprechenden Lithiumverbindungen mit Kalium-*tert*-butanolat umsetzten und diese aus THF oder Et_2O kristallisierten. Überraschenderweise koordinierten weder THF noch Et_2O als *Lewis*-basische Liganden das Metallzentrum oder wurden in Kavitäten des Kristalls eingebaut.^[56]

Die Verwendung des bidentaten Liganden TMEDA zur Kristallisation von Tris(trimethylsilyl)methylkalium führt zwar nicht zu einer Deaggregation in kleine Oligomere, jedoch werden die Metallzentren von den *Lewis*-basischen Donorzentren koordiniert.^[51] Gemischt-substituierte Verbindungen wie etwa Bis(trimethylsilyl)(dimethylphenylsilyl)methylkalium, das auch als

Kaliumdialkylpotassat beschrieben werden kann, können durch Metallierung der entsprechenden C–H-Verbindung mit Methylkalium erhalten und aus Benzol kristallisiert werden.^[57] Während ein Kaliumzentrum ausschließlich durch die Phenylringe der Silylreste und co-kristallisiertes Benzol koordiniert wird, weist das andere Kaliumzentrum starke Kontakte zu den Anionen und schwächere Kontakte zu sechs weiteren Methylgruppen auf. Auch niedriger silyl-substituierte Alkylkaliumverbindungen konnten bereits aufgeklärt werden. Die Transmetallierung von Bis(trimethylsilyl)methylolithium mit Kalium-*tert*-butanolat in Gegenwart von THF, Methyl-*tert*-butylether oder PMDTA führt zur Bildung von Bis(trimethylsilyl)methylkalium mit dem entsprechenden *Lewis*-basischen Donor. Mit den monodentaten Liganden THF und Methyl-*tert*-Butylether bildet die Alkylkaliumverbindung eindimensionale Koordinationspolymere, wohingegen der tridentate Aminligand PMDTA in der Ausbildung eines „offenen Tetramers“ mit endständigen Kaliumzentren resultiert.^[58] Entsprechend der monosilyl-substituierten Alkylnatriumverbindung konnte auch (Trimethylsilyl)methylkalium synthetisiert und mit Hilfe von TMEDA kristallisiert werden. Die Verbindung bildet eine asymmetrische tetramere Einheit, in der drei Metallzentren von TMEDA-Liganden koordiniert werden und die K_3 -Dreiecksflächen von den Methanid-Anionen überkappt werden. Das nicht-koordinierte Kaliumzentrum bildet zusätzliche Kontakte zu benachbarten Methylgruppen eines (Trimethylsilyl)methanids aus, sodass ein kettenartiges Koordinationspolymer ausgebildet wird. Ein solches Strukturmotiv ist aus der Alkylolithiumchemie, wie zum Beispiel bei Methylolithium, bekannt, jedoch das erste dieser Art für Alkylnatrium- und Alkylkaliumverbindungen.^[50] Bei Verwendung von PMDTA wurde entgegen der Erwartung kein kleineres Aggregat erhalten, sondern ein kettenförmiges 1D-Koordinationspolymer (s. Abb. 2.14), analog zu der Struktur von (Trimethylsilyl)methylnatrium mit TMEDA.^[50]

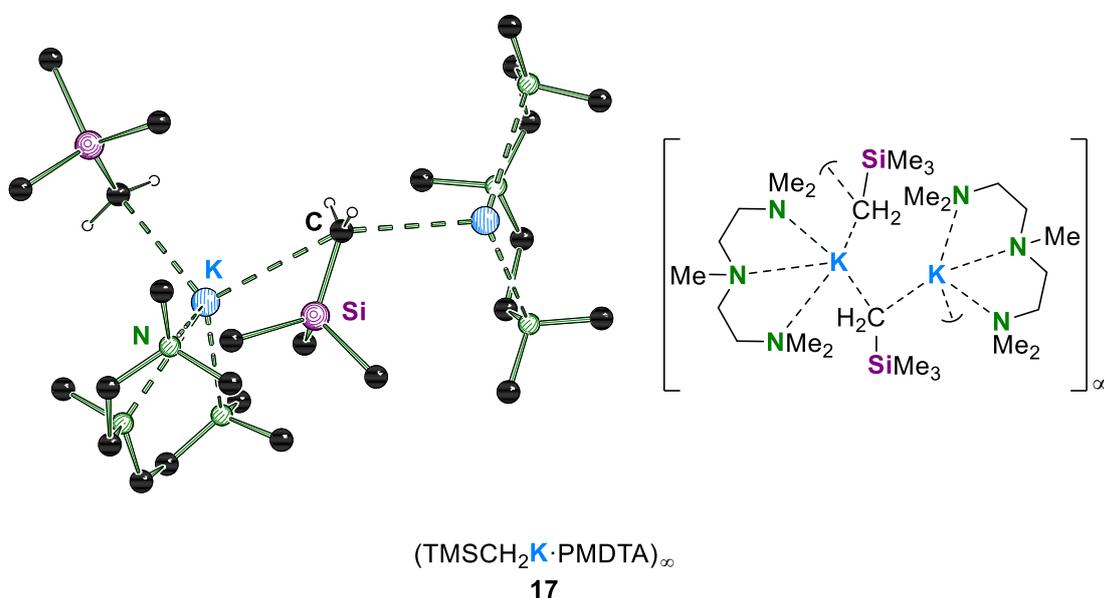


Abb. 2.14: Festkörperstruktur von (Trimethylsilyl)methylkalium (TMSCH₂K·PMDTA)_∞ (17).

Rubidium/Cäsium: Deutlich weniger populär ist die Verwendung von Alkylrubidium- und Alkylcäsiumverbindungen. Dies ist vor allem in der noch geringeren Löslichkeit begründet, die aus der größeren Koordinationssphäre des Metallkations und der stärker polarisierten Kohlenstoff–

Metall-Bindung resultiert. Mit steigendem Ionenradius werden elektrostatische Wechselwirkungen mit mehreren Partnern immer wichtiger, um das Metallzentrum ausreichend zu stabilisieren, sodass überwiegend polymere Strukturen der Alkylverbindungen der schweren Homologe ausgebildet werden. Die ersten strukturell aufgeklärten Alkylverbindungen dieser beiden Metalle stellen gleichzeitig die einfachsten Vertreter dar. Analog zu Methylkalium bilden Methylrubidium und -cäsium Strukturen des NiAs-Typs aus.^[26f] Weitere, unsubstituierte Alkylverbindungen dieser beiden Metalle sind aufgrund der bereits angesprochenen Instabilität bisher nicht isoliert worden. *J. D. Smith* und Mitarbeitern gelang es jedoch, die Molekülstrukturen silyl-substituierter Alkylderivate im Festkörper aufzuklären. Tris(dimethylphenylsilyl)methylrubidium und -cäsium bilden eindimensionale polymere Ketten aus, in denen die Metallzentren durch Kontakte zu den Phenylringen der Substituenten stabilisiert werden. Mit steigender Größe des Metallkations in der Reihe von Natrium zu Cäsium wird die Wechselwirkung mit dem carbanionischen Zentrum immer geringer, wohingegen die Wechselwirkungen mit den π -Elektronen der Phenylringe immer mehr zunehmen.^[51]

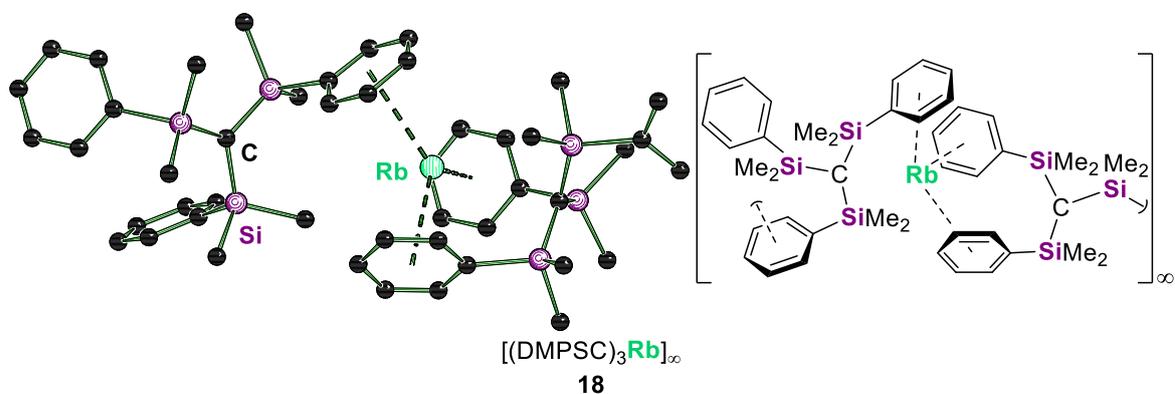


Abb. 2.15: Festkörperstruktur von Tris(dimethylphenylsilyl)methylrubidium $[(\text{DMPSC})_3\text{Rb}]_\infty$ (18).

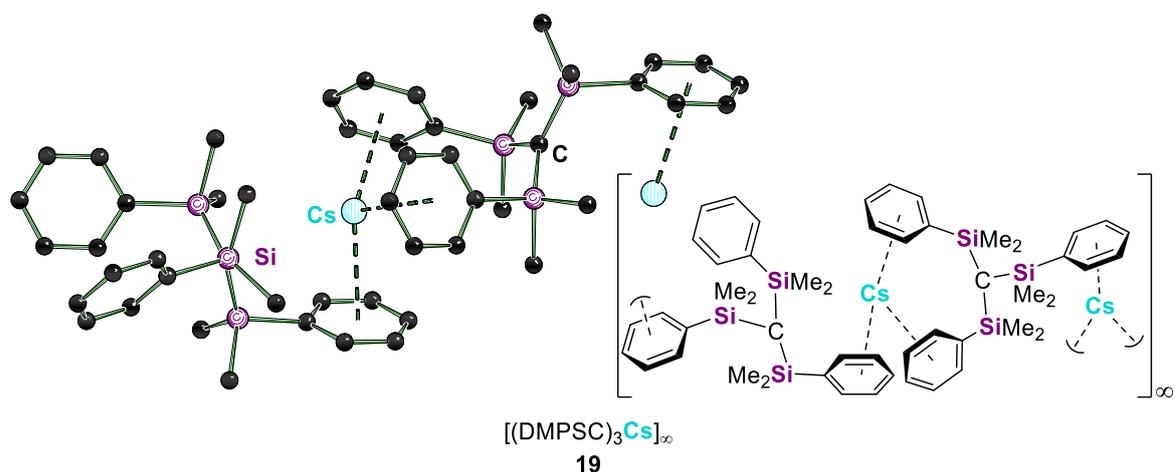


Abb. 2.16: Festkörperstruktur von Tris(dimethylphenylsilyl)methylcäsium $[(\text{DMPSC})_3\text{Cs}]_\infty$ (19).

Ein weiteres kettenartiges 1D-Koordinationspolymer wird von Tris(trimethylsilyl)methylrubidium ausgebildet, das durch Deprotonierung mit Methylrubidium und Kristallisation aus Benzol erhalten werden kann. Während in der isostrukturellen Kaliumverbindung das Metallzentrum Kontakte zum carbanionischen Kohlenstoffatom und sechs weiteren Methylgruppen ausbildet, erreicht das

Rubidiumzentrum sogar acht weitere Kontakte zu benachbarten Methylgruppen. Überraschenderweise fällt die entsprechende Alkylcäsiumverbindung aus der Reihe der kettenartigen Polymere heraus. Durch eine dreifache η^6 -Koordination von co-kristallisierten Benzolmolekülen und einem Kontakt zum Carbanion ist die Koordinationssphäre abgesättigt, sodass Tris(trimethylsilyl)methylcäsium eine monomere Verbindung im Festkörper ausbildet.^[59] Disilyl-substituierte Beispiele der Alkylverbindungen sind bisher ausschließlich als Solvate mit polydentaten Aminliganden bekannt. Bis(trimethylsilyl)methylrubidium bildet mit PMDTA ein Dimer im Festkörper, das in Form gelblicher Kristalle erhalten werden kann.^[48] Demgegenüber bildet die entsprechende Alkylcäsiumverbindung mit dem bidentaten Aminliganden TMEDA ein kettenförmiges, eindimensionales Koordinationspolymer, das durch alternierende Kationen-Anionen-Kontakte aufgebaut wird, in denen das Metallzentrum abwechselnd von oben und von unten durch die Stickstoffzentren koordiniert wird.^[58] In allen silyl-substituierten Alkylderivaten weisen die Carbanionen eine planare Geometrie auf, was im Gegensatz zu den unsubstituierten Methylverbindungen steht. Dieser Trend ist jedoch bei allen schwereren Alkalimetallen, bis auf wenige Ausnahmen, zu erkennen.

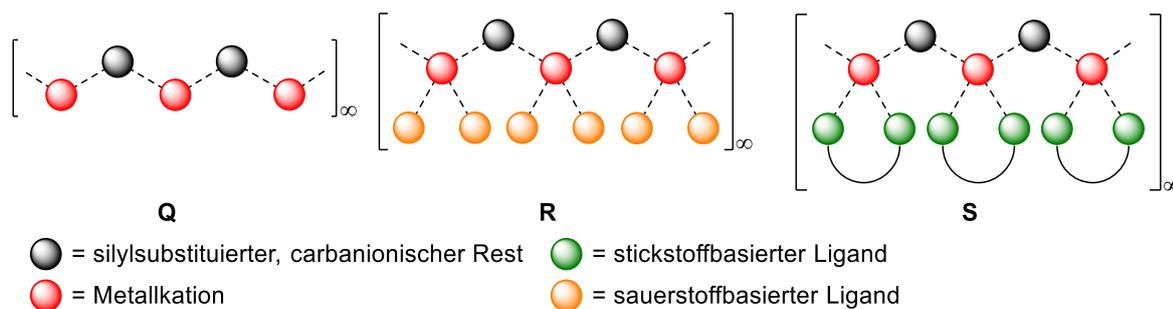


Abb. 2.17: Häufigste Struktur motive bekannter silylsubstituierter Alkalimetallalkylverbindungen im Festkörper.

2.2 Stabilisierende Effekte im Kontext der Alkalimetallorganyle

Im vorherigen Kapitel 2.1.2 wurde gezeigt, inwiefern vorherige Arbeiten die Substitution der β -ständigen C–H-Funktionalität durch ein tertiäres Kohlenstoffzentrum oder einen Triorganosilylrest zur Stabilisierung der Alkylmetallspezies verwendet haben. Dennoch war nicht nur die Abstinenz des β -Wasserstoffatoms Grund für die erhöhte Stabilität, sondern insbesondere die Anwesenheit eines Siliciumatoms und dessen Reste, die durch spezifische Effekte eine erhöhte Beständigkeit der reaktiven Alkylreagenzien erreichten. In dieser Arbeit wurden verschiedene Effekte ausgenutzt, um Alkalimetallorganyle zu stabilisieren, deshalb sollen im folgenden Kapitel einige dieser spezifischen Effekte näher erläutert und in den Kontext der Alkalimetallchemie gebracht werden, um die Thematik in Bezug auf Alkalimetallorganyle besser verstehen zu können. Da dieses Thema äußerst umfassend ist, werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich solche Systeme vorgestellt, die zum Verständnis der behandelten Fragestellungen beitragen, obgleich Abb. 2.18 eine Übersicht der verschiedensten Stabilisierungseffekte darstellt.

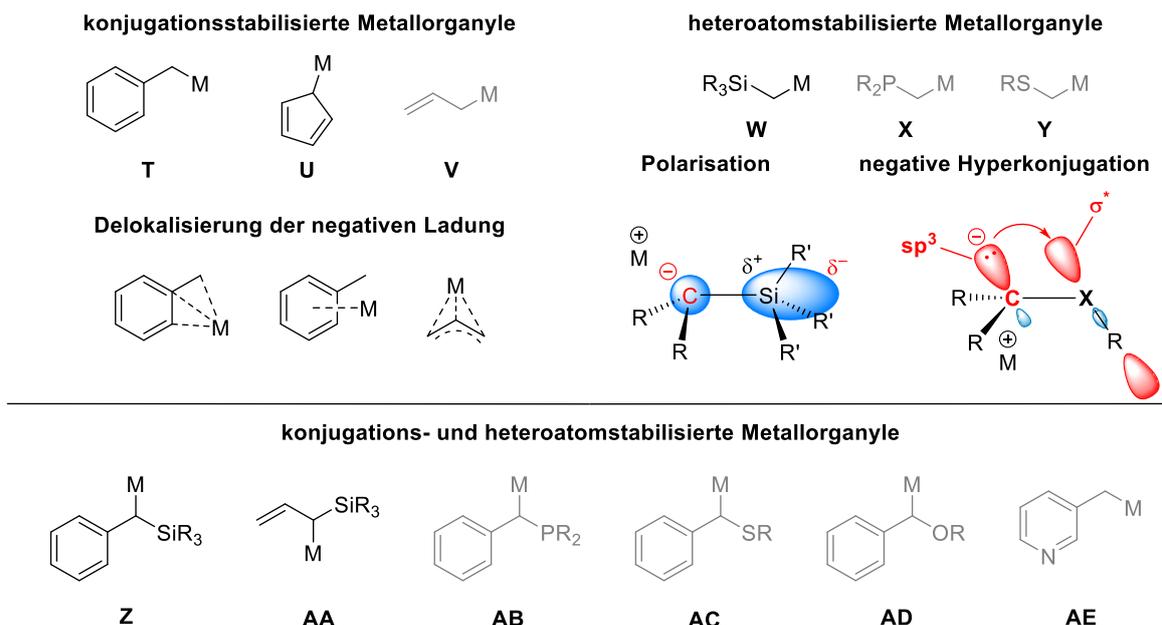


Abb. 2.18: Konjugations- (links) und heteroatomstabilisierte (rechts) Metallorganyle sowie die Kombination beider Effekte (unten). Die ausgegrauten Verbindungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt und im Folgenden nicht weiter diskutiert.

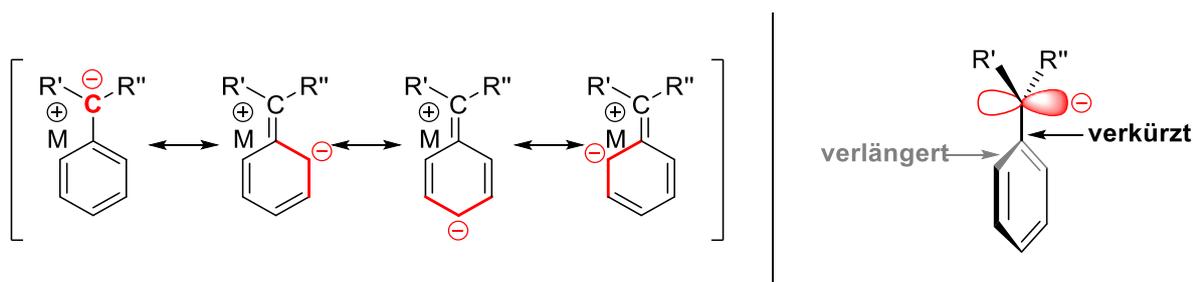
2.2.1 Konjugationsstabilisierte Alkalimetallorganyle

Die Anzahl der reinen Alkalimetallalkylverbindungen, in denen das Metallkation in erster Linie durch den Kontakt zum sp^3 -hybridisierten Carbanion stabilisiert wird, ist im Vergleich zu konjugationsstabilisierten Alkalimetallorganylen verhältnismäßig gering. Dies ist primär in der höheren Acidität der „aktivierten“ C–H-Bindungen begründet, wie beispielsweise in Benzyl- oder Allylposition, die synthetisch leichter zugänglich sind und gleichzeitig die intermediäre metallierte Spezies besser stabilisieren.^[60] Das α -ständige π -Elektronensystem begünstigt eine Abstraktion von sp^3 -hybridisierten Kohlenwasserstoffen, da die resultierenden Anionen eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Ein wichtiger Faktor ist in diesem Zusammenhang die Größe des in Konjugation stehenden π -Systems, das ausschlaggebend für die resultierende thermodynamische Stabilität des Anions ist. Während eine negative Ladung bei der Deprotonierung von Toluol lediglich über das π -System eines Phenylrestes delokalisiert werden kann, ist die Delokalisierung im Diphenylmethanid über zwei π -Systeme möglich, was sich letztendlich in den pK_s -Werten der beiden Verbindungen widerspiegelt (s. Tabelle 2.1). Des Weiteren weisen Protonen eine hohe Acidität auf, wenn der gebildete Übergangszustand während einer Deprotonierungsreaktion produktnah ist.

Tabelle 2.1: pK_s-Werte ausgewählter Substanzen verschiedener Verbindungsklassen.

Acide Bindung	Verbindung	pK _s	Acide Bindung	Verbindung	pK _s
sp ³ -C-H	Ethan	50	sp-C-H	Acetylen	25
	Toluol	41	N-H	Diisopropylamin	38
	Diphenylmethan	33		Anilin	27
sp ² -C-H	Cyclopentadien	16	O-H	Ethanol	16
	Benzol	43		Phenol	10

Resultiert die Deprotonierung in der Ausbildung eines aromatischen Systems mit (2n+2)-Elektronen, steigert sich auch die Acidität der Verbindung erheblich, wie der pK_s-Wert von Cyclopentadien im Vergleich mit Diphenylmethan eindrucksvoll zeigt. Allgemein kann die Stabilisierung der negativen Ladung durch konjugierte Systeme mit der Formulierung mesomerer Grenzstrukturen erklärt werden. Bei Betrachtung des Benzylanions kann die negative Ladung über insgesamt vier mesomere Grenzformeln verteilt und damit stabilisiert werden. Grundlegend dafür ist die Überlappung des gerichteten p_z-Orbitals des benzylichen Kohlenstoffatoms, das nur dann durch Mesomerie stabilisiert werden kann, wenn die Orbitale des Aromaten parallel zu diesem angeordnet sind.^[61] Die Mesomeriestabilisierung geht außerdem mit einer strukturellen Veränderung des Benzylanions einher. Im Vergleich mit der nicht-metallierten Verbindung sind die entsprechenden Bindungen zwischen *alpha*- und *ipso*- sowie *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatom merklich verkürzt, wohingegen die restlichen C-C-Bindungen verlängert vorliegen.^[19]

**Abb. 2.19:** Mesomere Grenzstrukturen eines Benzylanions und resultierende strukturelle Veränderungen.^[19]

Neben den stabilisierenden Eigenschaften der elektronenreichen π -Systeme haben diese auch die Fähigkeit, Strukturen von Alkalimetallorganyle zu beeinflussen. In Analogie zu den typischen Lewis-Basen können die π -Systeme mit ihrer Ladungsdichte die Metallzentren koordinieren und stabilisieren. Dies gilt sowohl für konjugations- als auch für hybridisierungsstabilisierte und für nicht-metallierte Systeme, wie einige Beispiele aus Kapitel 2.1.2 zeigen, in denen Phenylsubstituenten oder co-kristallisiertes Benzol als π -Donoren mit dem Metallzentrum interagieren. Ein klassisches metalliertes Beispiel stellt die Struktur von lösungsmittelfreiem Phenyllithium dar, dessen zentrales Strukturmotiv ein (PhLi)₂-Dimer ist und die Koordinationssphäre

des Lithiums durch η^6 -koordinierende Phenylringe einer benachbarten $(\text{PhLi})_2$ -Einheit abgesättigt wird, sodass ein Koordinationspolymer ausgebildet wird.^[62] Durch Zugabe einer *Lewis*-Base wie TMEDA^[63] oder THP^[64] kann das gleiche Strukturmotiv des $(\text{PhLi})_2$ -Dimers beobachtet werden, jedoch wird die Koordinationsumgebung der Metallzentren anstatt der η^6 -Kontakte zu einem benachbarten Phenylring durch die Koordination der Stickstoffzentren vervollständigt und somit das Koordinationspolymer aufgebrochen. Die Verwendung eines dreizähligen Liganden führt sogar zur Ausbildung eines Monomers.^[65]

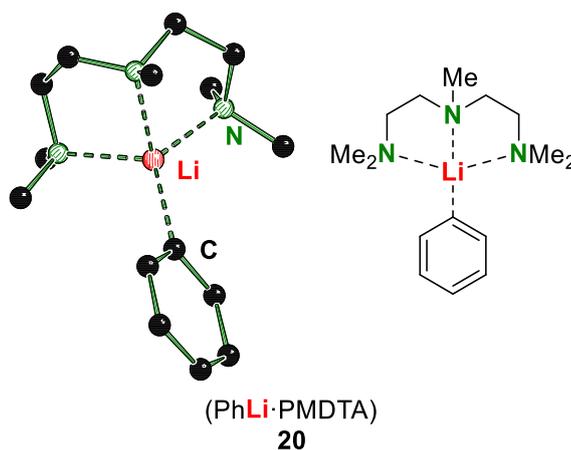


Abb. 2.20: Monomere Struktur im Festkörper des PMDTA-Solvats von Phenyllithium (PhLi-PMDTA) (**20**).^[65]

Solvensfreie Strukturen der schwereren Alkalimetallphenylverbindungen sind bisher noch nicht bekannt, jedoch konnten durch den Einsatz *Lewis*-basischer Donoren weitere Molekülstrukturen im Festkörper aufgeklärt werden. Phenylnatrium bildet mit dem tridentaten Liganden PMDTA, entgegen den Erfahrungen mit Phenyllithium, eine dimere Struktur, die isostrukturell zu Phenyllithium mit TMEDA aufgebaut ist.^[66] Phenylkalium konnte in einem Projekt der eigenen Arbeitsgruppe zwar nicht in reiner Form, jedoch als Teil eines superbasischen Systems strukturell aufgeklärt werden.^[67] Vertreter für reine, solvensfreie und konjugationsstabilisierte Verbindungen des Typs **U** stellen die Cyclopentadienylalkalimetallverbindungen dar. Die Cyclopentadienyl-Anionen bilden mit den Metallen, Lithium, Natrium und Kalium, sogenannte „Multidecker-Strukturen“. Für Lithium und Natrium ergeben sich lineare Koordinationspolymere, in denen das Metall von zwei η^5 -koordinierenden Cyclopentadienyl-Ringen umgeben ist und die Anionen exakt koplanar und „verdeckend“ angeordnet sind.^[68] Dahingegen unterscheidet sich die Molekülstruktur des Cyclopentadienylkaliums^[68] maßgeblich, denn das gebildete Koordinationspolymer, mit alternierender Anordnung von Cyclopentadienyl-Anionen und Metallzentren, weist eine Zick-Zack-Struktur auf, die auch für Cyclopentadienylrubidium^[69], -cäsium^[70] und für das Et_2O -Solvat von Cyclopentadienylkalium^[71] beobachtet werden kann. Der größere Ionenradius, im Vergleich zu Lithium und Natrium, erlaubt es den Kaliumzentren, η^2 -Kontakte zu den Kanten zweier benachbarter Cp-Liganden auszubilden. Für die Verbindungen des Benzyl- und des Allyltyps **T** und **V** (s. Abb. 2.18) gibt es bisher keine literaturbekannten, solvensfreien Molekülstrukturen im Festkörper, dafür eine Vielzahl an *Lewis*-Basen-stabilsierter Verbindungen.

Die ausgebildeten Strukturmodelle sind stark von der Art des Metalls und den gewählten Donoren abhängig. Allein für Benzyl lithium gibt es verschiedenste Strukturmodelle, angefangen von 1D-Koordinationspolymeren, die in Gegenwart von THF^[72], Et₂O^[73] und DABCO^[74] ausgebildet werden, über tetramere oder dimere Strukturen mit *N,N*-Dimethyl-2-methoxyethylamin^[75] beziehungsweise Glyme^[64], bis hin zu monomeren Vertretern durch Zugabe von TACN^[76], PMDTA^[75], einem Gemisch aus TMEDA/THF^[77] oder Me₆TREN.^[78] Im Zuge der Untersuchungen mit dem tetradentaten Liganden Me₆TREN konnten auch monomere Molekülstrukturen im Festkörper von Benzyl natrium und -kalium aufgeklärt werden. Die Reihe der von *Mulvey et al.* aufgeklärten Solvate zeigt eindrucksvoll die unterschiedlichen Koordinationsmodi der verschiedenen Metalle und die Veränderung der Geometrie am metallierten α -Kohlenstoffatom. Mit absteigender Gruppe 1 wechselt der Kontakt des Ionenpaars von einer σ -artigen η^1 -Wechselwirkung in der Lithiumverbindung zu einer π -artigen η^6 -Wechselwirkung im Benzylkalium-Me₆TREN-Solvat. Damit einhergehend kann die Planarisierung des metallierten α -Kohlenstoffatoms im Festkörper beobachtet werden, die als Indikator für die Stabilisierung der negativen Ladung durch das aromatische System dienen kann. Während bei einer sp²-Hybridisierung die negative Ladung durch Überlappung der p_z-Orbitale über das gesamte Benzylanion verteilt werden kann, ist diese Option bei einer sp³-Hybridisierung des metallierten Kohlenstoffatoms nicht gegeben.

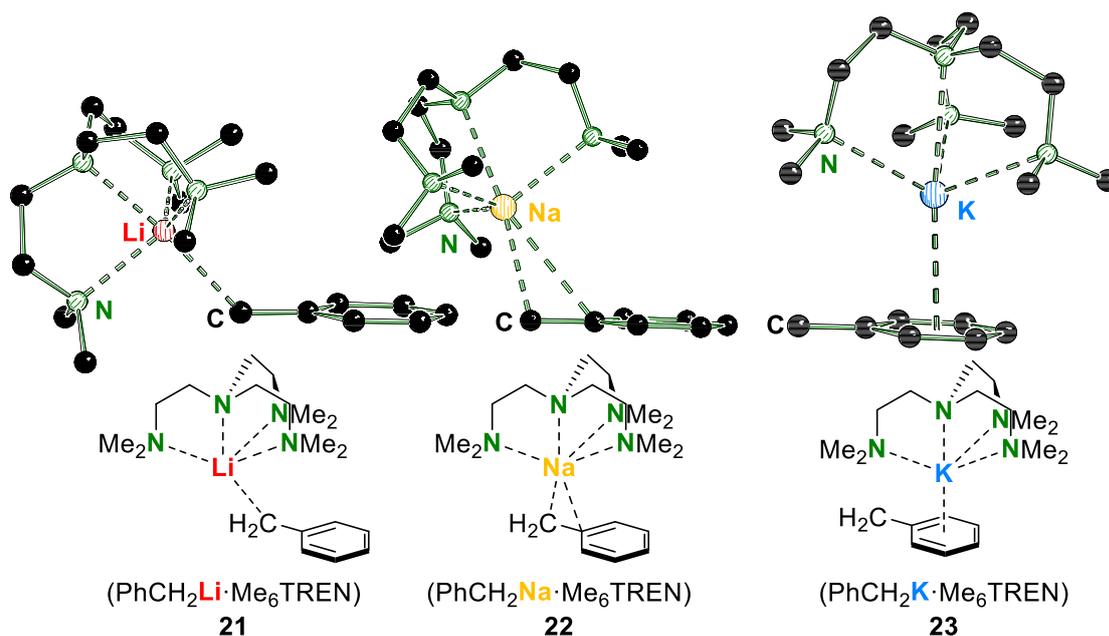


Abb. 2.21: Vergleich der drei monomeren Benzylalkalimetall-Me₆TREN-Addukte.^[78]

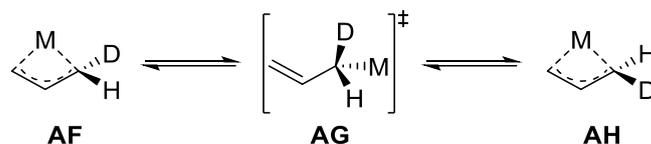
Neben der strukturellen Aufklärung im Festkörper können auch NMR-spektroskopische Untersuchungen Aufschluss über die Geometrie des benzylichen Kohlenstoffatoms in Lösung geben. Ausschlaggebend ist die ¹J_{C,H}-Kopplungskonstante des metallierten α -Kohlenstoffatoms, die je nach Hybridisierungsgrad zwischen 125 Hz für ein pyramidalisiertes, sp³-artiges und 167 Hz für ein planares, sp²-artiges Carbanion liegt. Darüber hinaus können auch die chemischen Verschiebungen des benzylichen sowie des *para*-Kohlenstoffatoms hinzugezogen werden, da die Ladungsdelokalisierung das benzyliche Kohlenstoffzentrum entschirmt und somit eine

Tiefeldverschiebung zur Folge hat, wohingegen das *para*-Kohlenstoffatom zusätzlich abgeschirmt und das entsprechende Signal ins Hochfeld verschoben wird.^[77,78] Werden nun Liganden mit geringerer Zähigkeit zur Stabilisierung der Alkalimetallbenzylverbindungen verwendet, so bilden sich höher aggregierte Einheiten aus. Das TMEDA-Addukt von Benzylnatrium bildet ein tetrameres Koordinationsmotiv, dessen vier Seiten in der Mitte vom metallierten, benzyllischen Kohlenstoffatom des Benzylanions besetzt sind. Der daraus resultierende Achtring biegt sich in eine leichte Kronenform, um eine sterische Abstoßung der Anionen mit den an das Metallzentrum koordinierenden Liganden zu vermeiden. Entgegen der Erwartung, dass ein dreizähliger Ligand die tetramere Struktur auflöst und ein kleineres Aggregat ausbildet, ist das PMDTA-Addukt des Benzylnatriums im Kristall ein Polymer in Form einer Zick-Zack-Kette mit alternierenden Benzylanionen und Natriumzentren, die einseitig durch die Koordination der Stickstoffzentren völlig abgeschirmt werden.^[79] Isostrukturell zu dieser Zick-Zack-Anordnung liegen auch die PMDTA-Addukte von Benzylkalium und -rubidium im Festkörper vor, die ebenfalls Koordinationspolymere ausbilden.

Aufgrund ihres größeren Ionenradius bilden Kalium und Rubidium im Gegensatz zu Natrium deutlich mehr Kontakte zum Benzylanion aus. Während Natrium einen η^1 -Kontakt aufweist, wechselwirken Kalium und Rubidium alternierend über η^3 - und η^6 -Kontakte mit dem Anion.^[80] Ein Austausch der mehrzähligen Polyaminliganden gegen einzählige Sauerstoffliganden wie THF führt im Fall von Benzylkalium zu einer weiteren Aggregation. Anstatt eines kettenartigen 1D-Polymers wird entweder ein flächenartiges 2D-Koordinationspolymer^[67] oder eine „Raumnetzstruktur“^[81] ausgebildet, die verschiedenste Umgebungen sowohl für das Benzylanion als auch für das Metallzentrum aufweisen. Ein offensichtlicher Unterschied ist die Anzahl koordinierender THF-Moleküle, die einen erheblichen Einfluss auf die Strukturbildung ausübt. Während in der Festkörperstruktur von *Westerhausen* und *Schwarz*^[81] ein halbes THF pro Benzylkalium-Einheit beobachtet werden kann, sind es in der Molekülstruktur der eigenen Arbeitsgruppe 1.33 THF-Moleküle. In der Folge werden mehr bzw. weniger η -Kontakte zu benachbarten Benzylanionen ausgebildet, sodass verschieden große Aggregate entstehen.

Ähnlich zu den bereits vorgestellten Benzylmetallverbindungen stellt sich die Bindungssituation bei alkalimetallorganischen Verbindungen der Allylvertreter dar, die gleichzeitig die einfachsten delokalisierten Carbanionen repräsentieren. Während die Alkalimetalle Lithium und Natrium, aufgrund ihres kleineren Radius, asymmetrisch mit dem Allylsystem wechselwirken, sind die Wechselwirkungen der schweren Alkalimetalle K bis Cs gleichmäßig über das π -System verteilt, was im Einklang mit einem zunehmenden Delokalisationscharakter steht.^[82] Erste Untersuchungen zum Delokalisationsgrad in Abhängigkeit des Alkalimetalls wurden mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen und NMR-spektroskopischer Untersuchungen durchgeführt. Als Hinweis für die Stärke der Delokalisierung wurde die Rotationsbarriere der allylischen Bindung bestimmt. Vergleichende theoretische Studien der Alkalimetallallylverbindungen zeigen, dass symmetrisch überbrückte Allylanionen geometrisch favorisiert sind und die Bindung zwischen Metall und Anion hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Mit zunehmender Größe des

Metallkations steigt auch die Rotationsbarriere, die im Fall von Cäsium sogar den Wert des freien Anions von $21.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ annimmt.^[83]



Schema 2.1: Theoretischer Mechanismus für die Isomerisierung einer Allylmetallverbindung. Quantenchemische Berechnungen nehmen für den Übergangszustand die σ -gebundene Spezies an.^[83c]

Ein ähnliches Bild erschließt sich auch für die experimentellen Ergebnisse in Lösung, wie *Bywater*^[82b,84] und *Schleyer*^[85] in verschiedenen Arbeiten zeigen konnten. Für die Serie von Natrium bis Cäsium konnte beobachtet werden, dass frisch hergestellte Lösungen der entsprechenden Allylverbindung bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine metastabile und frei rotierende Form aufweisen, die sich bei höheren Temperaturen in eine stabile Verbindung umwandelt. Weiterhin wurden Kopplungskonstanten sowie chemische Verschiebungen der stabilen sowie metastabilen Form bestimmt, die darauf hinweisen, dass die Delokalisierung mit absteigender Gruppe 1 zunimmt. Die metallierten α -Kohlenstoffatome zeigen beispielsweise von Li zu Cs eine Tieffeldverschiebung, da die abschirmende negative Ladung immer mehr im π -System des Anions delokalisiert ist.^[82b]

Darüber hinaus wurde die Isomerisierung von (Neopentyl)allylverbindungen der Alkalimetalle Li bis K untersucht. Eine temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchung in THF konnte Aufschluss darüber geben, dass die Isomerisierung zur thermodynamisch favorisierten *cis*-Form eine höhere Aktivierungsenergie für Kalium als für Lithium benötigt, was wiederum im Einklang mit den theoretischen und anderen experimentellen Ergebnissen steht. Diese sogenannte Metallotropie kann jedoch nicht nur berechnet und experimentell bestimmt, sondern auch im Festkörper beobachtet werden. Das TMEDA-Addukt von Allyllithium weist im Festkörper eine eindimensionale polymere Struktur auf, in der jeweils zwei endständige Allyl-Kohlenstoffatome ein Lithiumzentrum koordinieren. Zusätzlich koordinieren beide Stickstoffzentren des *Lewis*-basischen Liganden das Metall und vervollständigen so die Koordinationssphäre. Das Allylanion liegt in dieser Struktur auf zwei Positionen vor, die die Rotation der Allyleinheit in Gegenwart von Lithium und damit die Metallotropie verdeutlicht.

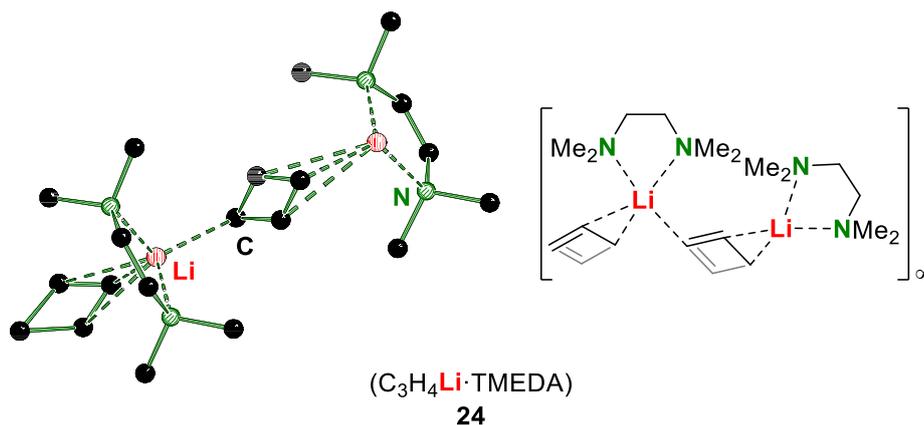


Abb. 2.22: Darstellung der Metallotropie am Beispiel des TMEDA-Solvats von Allyllithium **24**.

Dieses Phänomen kann bei anderen strukturell aufgeklärten Allylverbindungen jedoch nicht beobachtet werden. Das PMDTA-Addukt des Allyllithiums bildet im Festkörper eine monomere Struktur aus, die, im Gegensatz zu den Ergebnissen quantenchemischer *ab initio*-Berechnungen, eine asymmetrische Koordination des Metallzentrums durch das Anion aufweist.^[86] In Übereinstimmung schlugen weitere Arbeiten ebenfalls ein verzerrtes Monomer in THF vor, da das Lithiumkation aufgrund seiner geringen Größe das Allylanion nicht vollends überspannen kann.^{[[82a,82c,87]} Auch intensivere NMR-Studien unterstützen die These einer Assoziation des Allyllithiums und postulierten ein schnell äquilibrierendes Dimer.^[85]

Des Weiteren sind vor allem substituierte Allylalkalimetallverbindungen bekannt. Das Et₂O-Addukt des Diphenylallyllithiums bildet eine polymere Struktur im Festkörper aus, in denen das Lithiumkation die Anionen über η³-Kontakte überbrückt und zusätzlich durch das Sauerstoffatom eines Et₂O-Moleküls koordiniert wird. Dies ist insofern besonders, da dieses Beispiel die erste Verbindung im Festkörper mit einer η³-Allyllithium-Einheit darstellt.^[88] Die Verwendung phenylsubstituierter Allylverbindungen war auch bei der Isolierung der PMDTA-Solvate des Phenylallylnatriums sowie des Phenylcyclohexenylnatriums von Bedeutung. Während Phenylallylnatrium einerseits durch eine η³-Wechselwirkung zum Allylanion und andererseits durch die drei Stickstoffzentren des *Lewis*-Donors koordiniert wird, kann bei Phenylcyclohexenylnatrium überraschend eine Sandwich-artige Struktur beobachtet werden, die durch eine η⁶-Koordination des Phenylrings und σ³-Koordination des Chelatliganden ausgebildet wird. Dieses Phänomen kann durch die sterische Hinderung des PMDTA-Liganden mit dem Cyclohexenylrest erklärt werden, da sich die Methylgruppen des Liganden und benachbarte CH₂-Gruppen bei einer Wechselwirkung mit dem Allylrest behindern würden. Außerdem ist die negative Ladung des planaren und konjugierten Carbanions über den Aromaten verteilt, sodass eine Interaktion des Metalls mit diesem ohne große Energiebarriere möglich ist.^[89] Ein weiteres Beispiel für ein solche Interaktion bietet die monomere Molekülstruktur des Tetraphenylallylnatriums als Et₂O-Addukt. In dieser Verbindung wird das Natriumzentrum durch zwei η⁶-Kontakte mit gegenüberliegenden Phenylringen eingekapselt und der gebildete Käfig durch die Koordination von Et₂O vervollständigt. Das metallierte Kohlenstoffatom wechselwirkt zwar nicht direkt mit dem Metall, verteilt aber durch seine planare Geometrie und das konjugierte System die negative Ladung über alle Phenylsubstituenten.^[90]

2.2.2 Siliciumstabilisierte Alkalimetallorganyle

Im Vergleich zu Kohlenstoff ist die Hybridisierung von Elementen der zweiten Achterperiode stark eingeschränkt, da eine Kombination der Wellenfunktionen von 3s- und 3p-Orbitalen unter energetischen Gesichtspunkten ungünstig ist, was auch als „Hybridisierungsdefekt“ bezeichnet wird. Aufgrund dessen ist eine Stabilisierung von ausschließlich silylsubstituierten, carbanionischen Verbindungen nicht durch Konjugation möglich. Für Silicium werden in der Literatur zwei Stabilisierungseffekte diskutiert: Die Polarisation und die negative Hyperkonjugation. Die Polarisation kann als Maß für die Verschiebung der Elektronenhülle eines Teilchens angesehen werden. Je größer das Teilchen, desto leichter kann die Elektronenhülle durch eine negative Ladung eines metallierten Kohlenstoffzentrums deformiert werden, was in der Entstehung eines induzierten Dipols resultiert. Die elektrostatische Wechselwirkung des induzierten Dipols mit der negativen Ladung setzt die potentielle Energie des Systems herab.^[91]

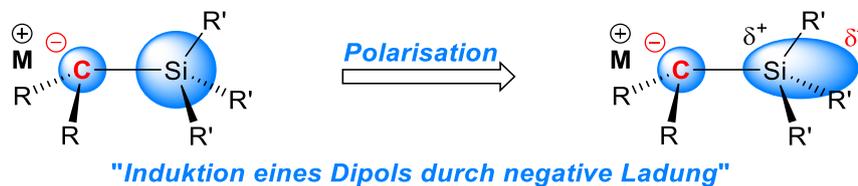


Abb. 2.23: Schematische Darstellung der Polarisation eines Siliciumzentrums durch ein Carbanion.

Einhergehend mit der Stabilisierung ist eine Strukturänderung im Vergleich zur nicht-metallierten Spezies zu beobachten. Die Si–C-Bindung wird verkürzt und das Carbanion weist eine pyramidale Geometrie auf. Ergänzende quantenchemische Studien von *C. Lambert* und *P. v. R. Schleyer*,^[91] die auf dem Einbezug weiterer stabilisierender Substituenten beruhen, stützen experimentelle Ergebnisse aus der eigenen Arbeitsgruppe, in denen eine vergleichbare Geometrieänderung bei einem Lithiomethyl(aminomethyl)silan ohne die Anwesenheit weiterer anionstabilisierender Gruppen beobachtet werden konnte.^[92]

Ein anderes Modell, um die Stabilisierung einer negativen Ladung in α -Position zu Atomen der zweiten Achterperiode zu erklären, stellt die negative Hyperkonjugation dar. Die Wechselwirkung des sp^3 -Lone-pair-Hybridorbitals mit einem unbesetzten, antibindenden σ^* -Orbital einer weiteren Kohlenstoff–Heteroatom-Bindung führt zu einer energetischen Absenkung des besetzten Orbitals. Ist das Lone-pair-Orbital antiperiplanar zur Bindung zum Heteroatom angeordnet, so ist die Wechselwirkung besonders begünstigt.^[61,91] Die Folge ist eine merkliche geometrische Veränderung des Anions im Vergleich zur nicht-metallierten Verbindung. Die Bindung zwischen Heteroatom und Carbanion liegt verkürzt vor, wohingegen die Heteroelement–Substituenten-Bindung, begründet in der Wechselwirkung mit dem antibindenden σ^* -Orbital des Heteroatoms, verlängert ist. Ältere Erklärungen nehmen die Beteiligung leerer d-Orbitale an, jedoch liegen diese bei Hauptgruppenelementen energetisch zu hoch, was eine Wechselwirkung äußerst unattraktiv macht.^[93] Des Weiteren zeigten erste quantenchemische Untersuchungen zur Bindungssituation von Yliden der ersten und zweiten Achterperiode, dass beobachtete experimentelle Trends der Heteroatom–Kohlenstoff-Bindung ohne Beteiligung der d-Orbitale akzeptabel reproduziert werden

können.^[94] Insgesamt ist eine große Anzahl untersuchter Systeme, hinsichtlich der negativen Hyperkonjugation, schwefel- oder phosphorbasiert.^[95] Dort stehen experimentelle Ergebnisse aus dem Festkörper im Einklang mit quantenchemischen Untersuchungen und bestätigen das Modell der negativen Hyperkonjugation als Modell für die Stabilisierung α -ständiger negativer Ladungen. In α -metallierten Silanen konnte die negative Hyperkonjugation mit den einhergehenden strukturellen Veränderungen bisher nur einmal beobachtet werden. Im eigenen Arbeitskreis konnte ein α -lithiertes Silan strukturell charakterisiert und die geometrischen Veränderungen, die für eine Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation zu erwarten waren, beobachtet werden.^[96] Die Ladungsstabilisierung erfolgt jedoch nicht in ein lokalisiertes, sondern in ein gemeinsames σ^* -Orbital der drei Methylreste, sodass sich für alle Si–C-Bindungen leichte geometrische Veränderungen ergeben.

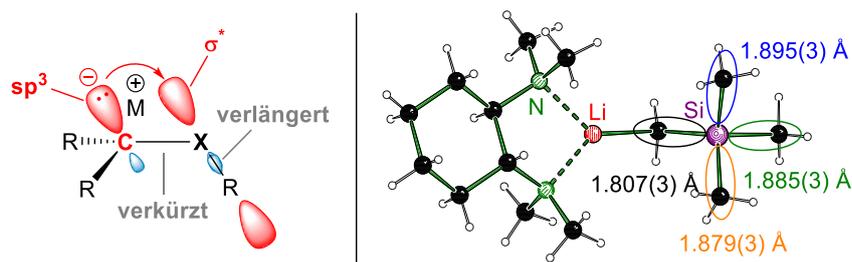


Abb. 2.24: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen sp^3 -Hybridorbital und σ^* -Orbital sowie der resultierenden strukturellen Veränderungen (negative Hyperkonjugation, links). Erster struktureller Hinweis für die negative Hyperkonjugation bei α -metallierten Silanen.^[96] (rechts).

Dennoch stellt dieses Beispiel mehr eine Ausnahme als eine Regel dar, da die Hinweise auf eine Stabilisierung durch Polarisierung, bezüglich α -metallierter Silane, deutlich häufiger beobachtet werden können als die negative Hyperkonjugation.

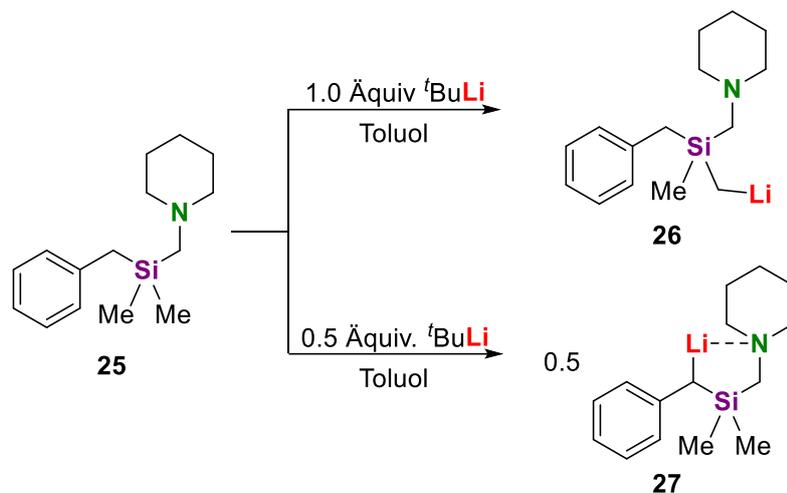
2.2.3 Konjugations- und siliciumstabilisierte Metallorganyle

In dieser Arbeit wurden insbesondere metallierte Verbindungen betrachtet, die durch eine Kombination aus einem konjugierten System mit dem Heteroatom Silicium stabilisiert werden. Deshalb soll im Folgenden eine kurze Einführung durch die Vorstellung beispielhafter Verbindungen erfolgen, die in etwa den untersuchten Systemen entsprechen.

2.2.3.1 Metallierte Benzyl(aminomethyl)silane

Die Verknüpfung eines Siliciumatoms mit einem α -ständigen Benzylfragment verspricht für metallierte Verbindungen eine äußerst attraktive Stabilisierung, da sowohl der Kohlenstoff-Substituent als auch das Element Silicium die negative Ladung durch unterschiedliche Effekte stabilisieren können. Eine Verbindungsklasse, die im eigenen Arbeitskreis hinsichtlich ihrer metallierten Derivate intensiv untersucht wurde, sind die Benzyl(aminomethyl)dimethylsilane. Die Deprotonierung von Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan mit *tert*-Butyllithium in Toluol bei -90 °C erfolgt in Abhängigkeit der eingesetzten Menge des Organolithiumreagenzes entweder in benzyli-scher Position oder an einer der beiden Methylgruppen. In THF wird bei identischen Reaktionsbedingungen ausschließlich die Benzylposition metalliert. Darüber hinaus ist mit einem

Überschuss des Metallierungsreagenzes eine Dilithiierung in benzylicher sowie in *ortho*-Position des Aromaten möglich.



Schema 2.2: Metallierung von Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**25**) mit unterschiedlichen Äquivalenten *tert*-Butyllithium.

Die monolithiierte Spezies bildet im Festkörper ein tetrameres Aggregat in Form eines Vierrings, in dem jedes Lithiumzentrum intramolekular durch das Stickstoffatom des Piperidin-Henkels koordiniert wird und einen η^1 -Kontakt zum metallierten Kohlenstoffzentrum ausbildet. Abgesättigt wird die Koordinationssphäre durch einen η^2 -Kontakt zu einem benachbarten Benzylanion, resultierend in der Ausbildung des erwähnten Vierrings. Die dilithiierte Spezies baut im Festkörper ein zyklisches Hexamer auf. Im Vergleich mit dem zyklischen Tetramer der monolithiierten Benzylverbindung zeigen statt der Wasserstoffatome in *ortho*-Position nun die Lithiumzentren in die Mitte des Rings und bilden formal einen Sechsring. Die lithiierten Kohlenstoffzentren in benzylicher Position sind Teil eines größeren konzentrischen Rings, der durch alternierende Lithium–Kohlenstoff-Kontakte aufgebaut ist. Die intramolekulare Koordination des Aminomethyl-Henkels sättigt die Koordinationssphäre dieses Lithiumzentrums ab.^[97] Mit der Metallierung sollten auch, wie schon in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 erwähnt, strukturelle Veränderungen zu beobachten sein.

In Folge der Synthese des α -lithiierten Benzyl[(*S*)-methoxyppyrolidinomethyl]–dimethylsilans konnte die metallierte Spezies durch eine hochauflösende röntgenkristallographische Untersuchung näher analysiert und strukturelle Veränderung durch die Metallierung beobachtet werden. Die Verbindung bildet im Festkörper ein Monomer aus, das durch die intramolekulare Koordination des (*S*)-Methoxyppyrolidins sowie eine intermolekulare Koordination eines Moleküls Chinuclidin stabilisiert wird. Die Stabilisierung der negativen Ladung erfolgt sowohl durch das Siliciumzentrum als auch durch den Phenylsubstituenten. Dafür sprechen die verkürzte Si–C $_{\alpha}$ -Bindung, die verkürzten C $_{\alpha}$ –C $_{ipso}$ - und C $_{ortho}$ –C $_{meta}$ -Bindungen sowie die verlängerten C $_{ipso}$ –C $_{ortho}$ und C $_{meta}$ –C $_{para}$ -Bindungen, jedoch scheint der Einfluss des Aromaten verhältnismäßig gering zu sein, wie die berechneten Gruppenladungen demonstrieren. Das Siliciumzentrum erweist sich durch eine deutlich positive Ladung als Gegengewicht zur Ladungsakkumulation am deprotonierten Kohlenstoffzentrum.

Folglich wird der α -Effekt des Siliciums nicht nur durch die Polarisation der Elektronendichte verursacht, sondern viel mehr durch eine elektrostatische Bindungsverstärkung.^[19]

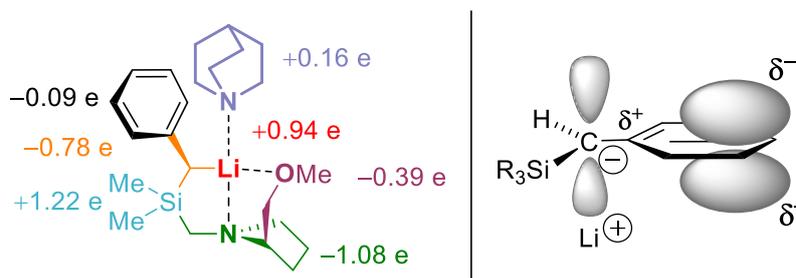


Abb. 2.25: Darstellung der Gruppenladungen sowie die Polarisation der Orbitale am Aromaten.

Des Weiteren ist es möglich, mit der Einführung eines optisch aktiven Aminomethyl-Henkels und anschließender Deprotonierung des Benzylsilans eine hoch diastereomerenangereicherte Benzyl lithiumverbindung darzustellen, deren Konfiguration auch bei hohen Temperaturen stabil ist.^[19,98] NMR-spektroskopische Studien bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen in Toluol-*d*₈ zeigen die Multipllettstruktur eines Quartetts mit einer ¹³C–⁷Li-Kopplung von 9 Hz.^[19] Der stereochemische Verlauf in der Reaktion der Benzyl lithiumverbindung, die ohne zusätzliches *Lewis*-basisches Additiv als Polymer vorliegt, mit Methyljodid kann mit Hilfe der Molekülstruktur im Festkörper in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen erklärt werden. Das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO) ist hauptsächlich am metallierten Kohlenstoffzentrum und dem aromatischen Phenylring lokalisiert. Von den berechneten Orbitalkoeffizienten kann abgeleitet werden, dass sowohl eine Inversion als auch eine Retention der Konfiguration als Ergebnis des elektrophilen Angriffs gleichermaßen wahrscheinlich sind. Allein die Tatsache, dass die gegenüberliegende Seite des Lithiumzentrums deutlich zugänglicher für Elektrophile ist, erklärt die hohe Selektivität der Inversion der Konfiguration am benzyliischen Kohlenstoffzentrums unter kinetischer Kontrolle in unpolaren Lösungsmitteln. Voraussetzung, dass dieser Angriff auf der gegenüberliegenden Seite des Metalls stattfinden kann, ist jedoch das Aufbrechen der polymeren Struktur.^[98] In Anwesenheit von DABCO wird ebenfalls die Inversion der Konfiguration in der Reaktion der Benzyl lithiumverbindung mit Methyljodid beobachtet. Unter Zuhilfenahme des elektrostatischen Potentials (ESP), das aus der experimentell bestimmten Ladungsdichteverteilung ermittelt wurde, konnte ein dem Metallzentrum gegenüberliegender Bereich am benzyliischen Kohlenstoffatom identifiziert werden, zu dem Elektrophile regelrecht hingeleitet werden. Als Resultat führt ein elektrophiler Angriff zu einer Retention der Konfiguration am stereogenen Zentrum mit hohen Diastereomerenverhältnissen.^[19]

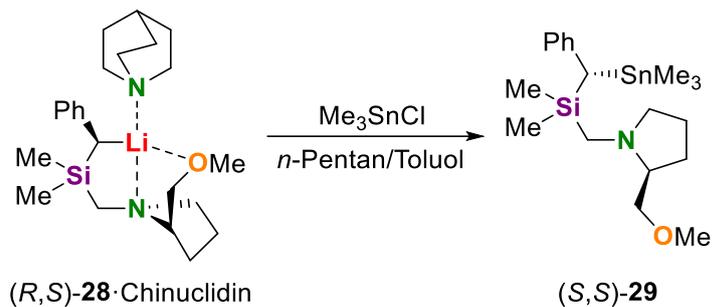
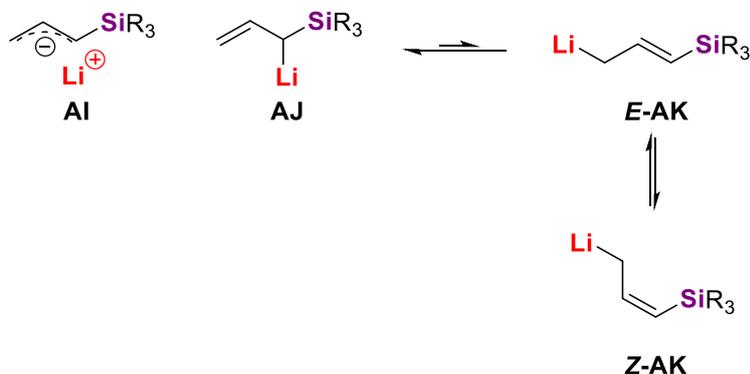


Abb. 2.26: Elektrophiler Angriff von Chlor(trimethyl)stannan unter Retention der Konfiguration am stereogenen carbanionischen Zentrum.

2.2.3.2 Metallierte Allyl(aminomethyl)silane

Ein weiteres Beispiel für die Kombination konjugations- und siliciumstabilisierter Metallorganyle stellen metallierte Allylsilane dar. Heterosubstituierte Allylanionen haben unterschiedlichste synthetische Relevanz, die von der Umpolung von Carbonyl-Gruppen bis hin zur Synthese von Naturstoffen reicht.^[7] Im Allgemeinen können silyl-substituierte Allylanionen als ambidente Nucleophile angesehen werden, die entweder an 1- oder 3-Position reagieren können. Die Regioselektivität ist in diesem Zusammenhang von großer synthetischer Bedeutung, da metallierte Allylsilane in Verbindung mit einer Si–C-Bindungsspaltung in verschieden funktionalisierte Produkte transformiert werden können.^[7] Insbesondere aminomethyl-substituierte Allylsilane wurden von vielen Arbeitsgruppen hinsichtlich ihrer Metallierung und anschließender Funktionalisierung untersucht. Reaktionen mit halogenhaltigen organischen Verbindungen in THF resultieren in α -funktionalisierten Produkten, wohingegen die Addition von Carbonylverbindungen in Toluol an der γ -Position stattfindet.^[99] Diese Beobachtungen wurden unter der Annahme lokalisierter Strukturen des Typs **AJ** (s. Schema 2.3) und sterischen Interaktionen diskutiert, doch intensive NMR-spektroskopische Studien in Kombination mit unterstützenden Strukturbestimmungen im Festkörper der Gruppe um *Fraenke*^[100] gaben Hinweise auf dynamische Prozesse der metallierten Verbindungen in polaren Lösungsmitteln (Typ **AI**). Demnach ist die negative Ladung stark de- und das Lithiumzentrum auf der Achse lokalisiert, die senkrecht zur Mitte der Allylebene angeordnet ist. Demgegenüber sind lokalisierte Strukturen des Typs **A** in solchen Systemen favorisiert, in denen das Metallzentrum intramolekular koordiniert vorliegt und durch Siliciumsubstituenten stabilisiert wird.



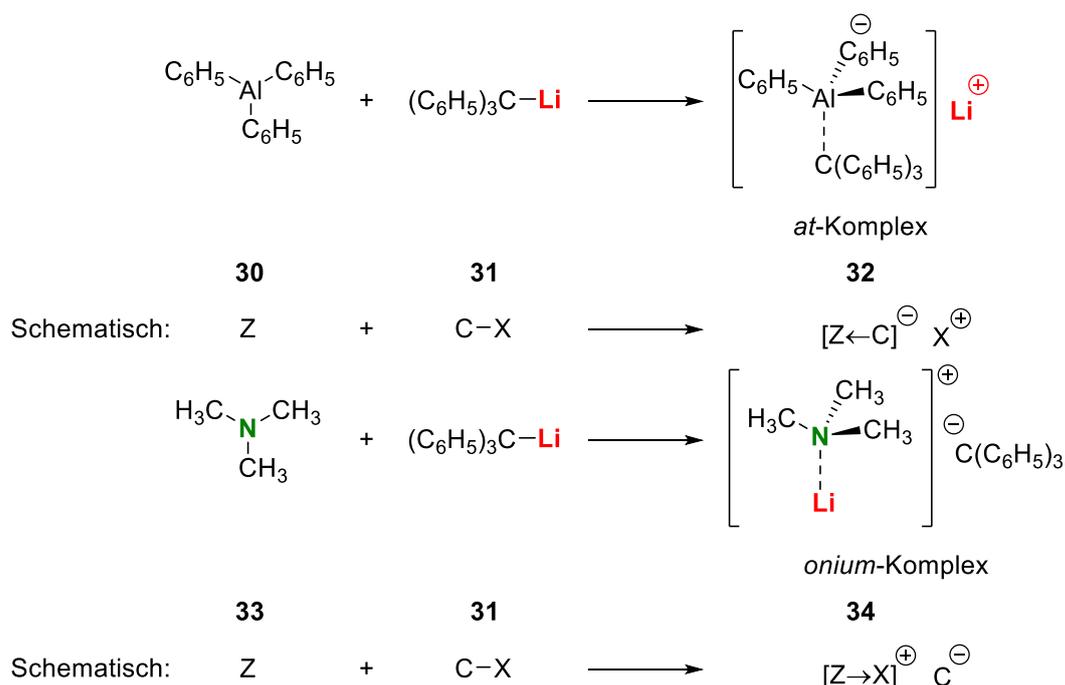
Schema 2.3: Möglichkeiten der Darstellung für metallierte Allylsilane und deren diskutierte Struktur (R = Alkyl).

In Untersuchungen der eigenen Arbeitsgruppe wurde Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol mit *tert*-Butyllithium metalliert. Abhängig von der Menge des eingesetzten Metallierungsreagenzen konnten einerseits das monolithiierte Allylsilan und andererseits zum ersten Mal eine dilithiierte Allylverbindung strukturell charakterisiert werden. In Analogie zu Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan bilden die lithiierten Allylsilane zyklische tetramere bzw. hexamere Verbindungen aus. Das zentrale Strukturmotiv der monolithiierten Verbindung bildet einen Achtring, der aus alternierenden Lithium–Allylanion-Kontakten aufgebaut ist. Die Lithiumzentren bilden η^1 - respektive η^2 -Kontakte zu den Allylanionen aus. Die Koordinationssphäre wird mittels intramolekularer Koordination des Aminomethyl-Henkels abgesättigt. In gleicher Weise wird auch der Zwölfring der dilithiierten Spezies aufgebaut. Anstelle des γ -Wasserstoffatoms, das in die Mitte des gebildeten Rings zeigt, ist ein zweites Lithiumatom zu finden, das im Verbund mit den anderen Lithiumzentren einen Li_6 -Sechsring aufbaut. Die Produktselektivität bei einer Funktionalisierung der monolithiierten Spezies ist sowohl von der Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels als auch von der des Elektrophils abhängig. Während koordinierende Elektrophile wie Chlor(trimethyl)silan oder Chlor(trimethyl)stannan in Toluol hauptsächlich das γ -funktionalisierte Produkt mit *E*-Konfiguration bilden und nur wenig *Z*-konfiguriertes Produkt entsteht, wird bei einer Funktionalisierung mit Methyljodid hauptsächlich das α -funktionalisierte Isomer gebildet. In einem polaren und stark koordinierenden Lösungsmittel wie THF kann eine verringerte γ -Selektivität für Chlor(trimethyl)stannan und eine erhöhte α -Selektivität für Methyljodid beobachtet werden. Folglich scheint THF eine Addition in α -Position, aufgrund eines schwächeren oder fehlenden „proximity effects“ der Vorkoordination, zu bevorzugen. Mittels quantenchemischer Berechnung konnte außerdem gezeigt werden, dass in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol Elektrophile das Lithiumzentrum vorkoordinieren und aufgrund des Näherungseffekts eine Funktionalisierung in γ -Position erklärt werden kann. Die geringe Energiebarriere weist daraufhin, dass die Vorkoordination der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist.^[101]

Über die Verwendung schwerer Alkalimetalle bei der Deprotonierung von Allyl(aminomethyl)silanen ist bisher wenig bekannt. Ein einzelnes Beispiel beschreibt die Synthese des entsprechenden Allylanions mit der Lochmann-Schlosser-Base, dessen Reaktion mit Aldehyden in dem γ -funktionalisierten Produkt resultiert.^[102] Alkylierungsreaktionen von Trialkylallylsilanen mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base resultieren ebenfalls in der bevorzugten Bildung des γ -funktionalisierten Produkts.^[103] Wird nun ein weiterer Substituent in γ -Position eingefügt, erfolgt die anschließende Funktionalisierung allerdings in α -Position zum Siliciumatom.^[104] Auch strukturell konnten keine weiteren Allyl(aminomethyl)silane in Kombination mit schweren Kongeneren des Lithiums aufgeklärt werden.

2.3 Synergistische Effekte in der Alkalimetallchemie

Der Einsatz alkalimetallhaltiger, bimettallischer Reagenzien spielt im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle. Deshalb sollen im folgenden Kapitel verschiedene Metallierungsreagenzien vorgestellt werden, die synergistische Effekte der Alkalimetalle untereinander, aber auch mit anderen Metallen aufzeigen. Diese Reagenzien zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass sie im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine gesteigerte Reaktivität aufweisen. Es ist daher von besonderer Attraktivität, die hohe Reaktivität dieser Verbindungen für Wasserstoffaustausch-/Deprotonierungs-/Metallierungsreaktionen zu nutzen, sobald eine Einzelkomponente, wie beispielsweise ein Lithiumorganyl, versagt. Von erhöhtem Interesse sind neben der gesteigerten Reaktivität auch die Selektivität sowie die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Die wichtigsten Vertreter alkalimetallhaltiger, bimettallischer Organometallverbindungen sind *onium-at*-Komplexe und bimettallische Superbasen.^[105] Eine der ersten bimettallischen Verbindungen überhaupt wurde im Jahr 1858 von *Wanklyn* synthetisiert, indem er elementares Natrium in Dimethylzink auflöste, um $(\text{NaEt}\cdot\text{ZnEt}_2)$ zu erhalten.^[5b] Nachfolgende Untersuchungen zur Darstellung organometallischer Verbindungen mit zwei verschiedenen Metallen verwendeten oftmals das gleiche Verfahren, sodass stöchiometrische Mengen der einzelnen Verbindungen miteinander gemischt und als einfache „Doppelverbindung“ betrachtet wurden.^[23b]



Schema 2.4: Beispiele für *at*- und *onium*-Komplexe mit metallorganischen Verbindungen. Der *onium*-Komplex ist ein Beispiel für einen gerichteten Angriff des Komplexbildners auf das Metallkation.

Erst einige Jahre später konnte die Struktur dieser Verbindung, durch die Arbeit von *Wittig*^[106], als *at*-Komplex verstanden und somit die Verbindungen als Metallate klassifiziert werden. Dennoch konnte in vielen Beispielen die wahre Natur erst nach Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper vollständig aufgeklärt werden. Im Allgemeinen kann Kohlenstoff in seinen Derivaten den Zustand der

Vierbindigkeit nicht überschreiten, jedoch können links vom Kohlenstoff stehende Elemente im Periodensystem eine höhere Bindigkeit erreichen, die als *at*-Komplex bezeichnet wird. Dem entgegen bilden, vom Kohlenstoff ausgehend, rechtsstehende Elemente im Periodensystem sogenannte *onium*-Komplexe. Als Resultat bilden *at*-Komplexe Moleküle, in denen ein Anion $(ZL_n)^{(n-z)-}$ mit einem Kation wechselwirkt, wohingegen im *onium*-Komplex ein Kation $(ZL_n)^{(n-z)+}$ mit einem Anion interagiert.^[106] Aufgrund der positiven bzw. negativen Ladung des Zentralatoms werden die Liganden aufgelockert, das heißt, dass beispielsweise im *at*-Komplex die Lockerungserscheinungen über induktive Effekte die Ablösung eines Liganden erleichtern. Des Weiteren können auch Wasserstoffatome in α - und β -Position leichter als Hydrid abgespalten werden. Entsprechendes gilt für die *onium*-Komplexe. Wechselwirkt nun eine *Lewis*-Base mit einer *Lewis*-Säure, entsteht ein *onium-at*-Komplex.^[106]

Für über 50 Jahre wurden Metallierungsreaktionen vornehmlich von monometallischen Reagenzien wie Alkylolithium oder Lithiumamiden dominiert,^[107] doch über die letzten Jahre etablierten sich immer mehr bimetallische Metallierungsreagenzien, da aufgrund unerwarteter synergistischer Effekte neuartige Reaktivitäten entdeckt wurden und die Möglichkeit beobachtet wurde, andere Metall außer Lithium und deren spezifische Effekte gezielt auszunutzen.^[6b] Ein erstes Beispiel für ein bimetallisches Reagenz mit veränderter Reaktivität und erhöhter Stabilität zeigte *Wittig*^[106a] auf. Phenylnatrium kann durch Zugabe geringer Mengen Lithiumbromid stabilisiert werden, indem eine Diphenyllithiumnatrium-Verbindung gebildet und das überschüssige Phenylnatrium „ausgesalzt“ wird. 30 Jahre später konnte diese Verbindung von der Arbeitsgruppe um *Weiss*^[108] mit Hilfe von TMEDA kristallisiert und strukturell untersucht werden. Die Reaktivitätsstudien zeigten, dass die Reaktivität zwischen der der Organonatrium und -lithium-Spezies liegt.

Nur kurze Zeit später entdeckten *Lochmann*^[109] und *Schlosser*^[110] unabhängig voneinander eine Möglichkeit, durch die Mischung zweier alkalimetallhaltiger Basen ein System zu erzeugen, das eine gänzlich neue Reaktivität mit einer enormen Metallierungskraft aufweist (s. Kapitel 2.3.1).

Dass Alkalimetalle auch Synergien mit Übergangsmetallen ausbilden können, zeigt die bimetallische Verbindung $[\text{tBu}_2\text{Zn}(\text{TMP})\text{Li}]$ von *Uchiyama* und *Kondo*,^[111] die aus LiTMP und Di-*tert*-butylzink synthetisiert und als Reagenz für die *directed ortho metalation* eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zu der herkömmlichen *directed ortho metalation* mit Alkylolithiumreagenzien kann die Reaktion in THF bei Raumtemperatur mit Ausbeuten von über 90% durchgeführt werden, ohne dass unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel oder mit der dirigierenden Funktionalität stattfinden.^[112]

Etwa im gleichen Zeitraum konnte die Gruppe um *Mulvey*^[113] neuartige synergistische Effekte zwischen Alkalimetallen und Magnesium beobachten. Die stöchiometrische Reaktion zwischen Butylalkalimetallreagenzien mit Dibutylmagnesium und Hexamethyldisilazan führte zur Ausbildung von inversen Kronenether-Komplexen, die sich als geeigneter Host für Peroxidationen erwiesen.^[114] Ein Austausch von Magnesium gegen Zink führte ebenfalls zur Bildung isostruktureller Komplexe mit Oxid- bzw. Peroxid-Anionen.^[115] Unter Verwendung anderer Amid-Liganden, wie beispielsweise TMP, bildet sich mit Lithium und Magnesium auch ein inverser Kronenether-Komplex, der ein

Oxidation umschließt.^[114a] Ein Austausch des Alkalimetalls führt nicht, wie angenommen, zu einer verwandten Verbindung, sondern induziert mit der Bildung eines inversen Kronenkomplexes eine drastische chemische und strukturelle Umwandlung. Grund dafür ist die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, das deprotoniert wird und sich als Dianion in den Komplex einbaut. Die identische Reaktion wurde mit Benzol durchgeführt und eine isostrukturelle Verbindung mit dem Dianion des Benzols erhalten, was nahelegt, dass eine Templatreaktion für die selektive Dideprotonierung verantwortlich ist.^[116] Die entsprechende Kaliumverbindung, die einen etwas größeren Makrozyklus als der Natriumkomplex bildet, deprotoniert Toluol sowie Benzol jedoch nur einmal, was in dem größeren Abstand des Substrats zu einem zweiten Metallzentrum begründet liegt.^[117] Es folgten weitere Generationen der inversen Kronenkomplexe, die nicht nur in der Lage waren, Toluol und Benzol, sondern auch Metallocene^[118], Furan^[119], Naphthalin^[120] und viele andere Substrate^[121] zu deprotonieren (s. Abb. 2.27).

Durch Abwandlungen des bereits vorgestellten Reagenzes [^tBu₂Zn(TMP)Li] konnten *Mulvey et al.*^[122] außerdem erstmals die Verbindung eines deprotonierten THF-Moleküls strukturell charakterisieren. Die Stabilisierung konnte aufgrund der Na–O- und Zn–C-Bindungen sogar bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen eine Deprotonierung durch Alkalimetallorganyle durch tiefe Temperaturen (ca. –80 °C) verhindert werden muss. Darüber hinaus erfolgt eine Zersetzung von THF, welche zur Bildung des Lithiumenolats und Ethylen führt. Mit einem äußerst reaktiven bimetalischen System gelang es der Gruppe außerdem, eine „katastrophale“ Spaltung von THF zu induzieren und die entsprechenden Reaktionsprodukte in Form eines Oxid-Dianions und eines Butadien-Dianions zu isolieren.^[123]

Ein anderes bimetalisches Reagenz, in der die Kombination von Alkali- mit Erdalkalimetallen eine entscheidende Rolle spielt, sind die von *Knochel* entwickelten Turbo-Grignard-Reagenzien.^[124] Die Synthese erfolgt durch eine äquivalente Mischung von Magnesium, Lithiumchlorid und *iso*-Propylchlorid, was zur Bildung von ⁱPrMgCl·LiCl führt. Die Zugabe von LiCl aktiviert ⁱPrMgCl insofern, dass ein *at*-Charakter ausgebildet wird, was die Reaktion beschleunigt. Der Zusatz chelatisierender Liganden wie beispielsweise Kronenether oder Dioxan verschiebt das Schlenk-Gleichgewicht vom aktivierten Reagenz ⁱPrMgCl·LiCl zur Diorganomagnesium-Spezies ⁱPr₂Mg·LiCl, was sich als äußerst reaktiv gegenüber elektronenreichen Arylbromiden erwies. Wird nun ⁱPr gegen ^sBu ausgetauscht, ist es sogar möglich, eine ähnliche Reaktivität in THF ohne weitere Additive zu beobachten. Mit Additiven wie Tetraethylenglycoldimethylether (Tetraglyme) kann mit Diiodbenzol ein zweifacher Halogen-Magnesium-Austausch durchgeführt werden.^[125]

Die Kombination aus Alkali- und Übergangsmetallen kann nicht nur Zink als Übergangsmetallkomponente enthalten, sondern auch Eisen. Die Gruppe um *Hevia*^[126] konnte in diesem Zusammenhang neuartige natrium- und eisenhaltige *at*-Komplexe synthetisieren und strukturell aufklären und ihre enorme Reaktivität durch Deprotonierungsreaktionen unter Beweis stellen.^[127]

Darüber hinaus sind noch weitere kooperative Effekte heterometallischer Reagenzien in der Literatur beschrieben. Einen beeindruckenden Einblick in die Chemie dieser Systeme konnte *Mulvey* in

seinem Übersichtsartikel geben, welcher exotische Reaktivitäten und ungewöhnliche Kombinationen von Metallen aufzeigt. Der Artikel verdeutlicht außerdem, dass dieses Gebiet großes Potential und noch einige Überraschungen birgt.^[128]

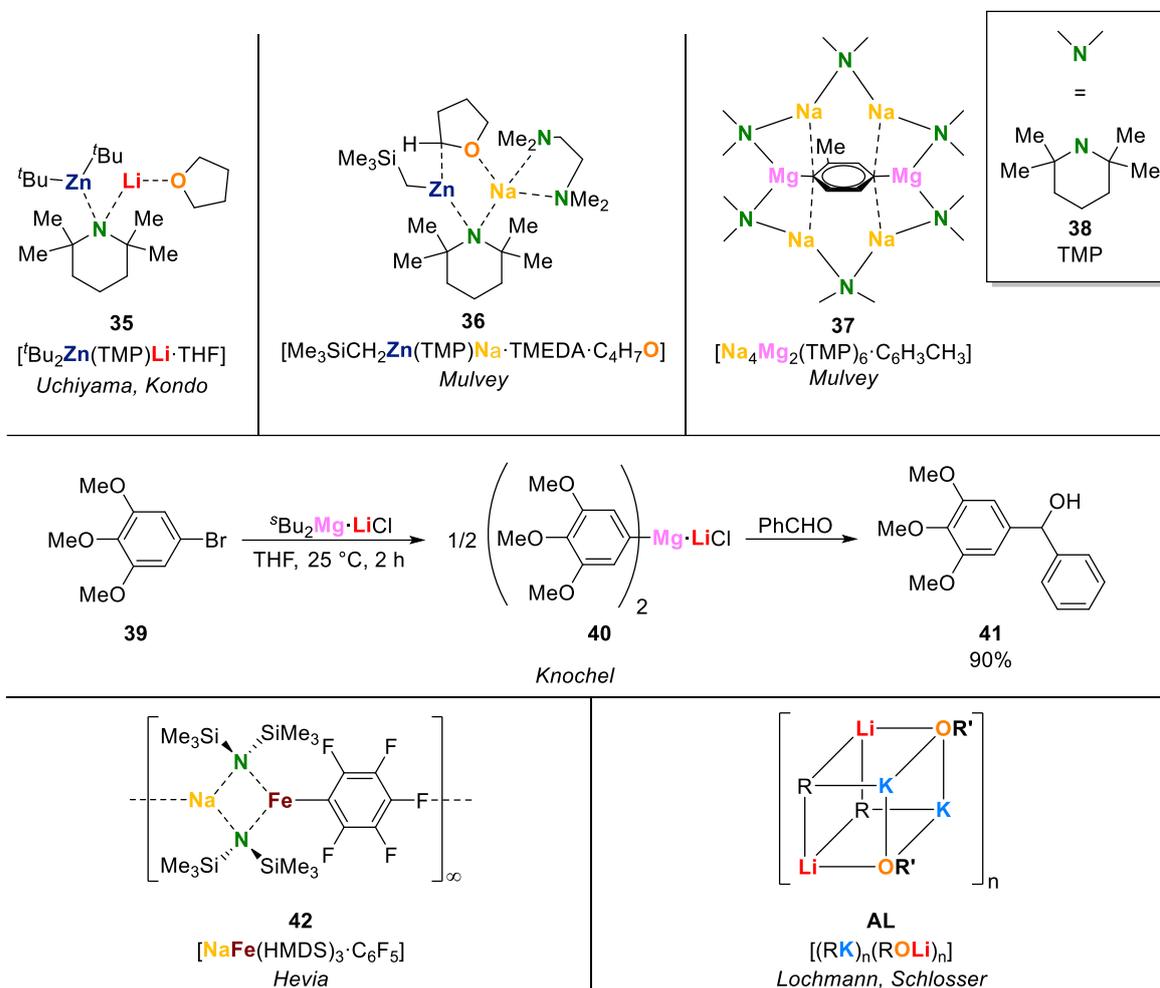


Abb. 2.27: Darstellung ausgewählter heterometallischer, alkalimetallhaltiger Reagenzien.

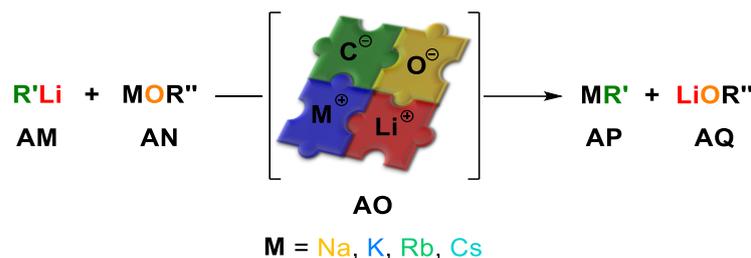
Neben den Turbo-Grignard-Reagenzien findet vor allem die Lochmann-Schlosser-Basis in vielen organischen Transformationen, wie beispielsweise in der Synthese von Ibuprofen, ihre Anwendung, auch wenn ihr Reaktionsmechanismus noch immer Gegenstand kontroverser Diskussion in der Literatur ist. Im folgenden Abschnitt soll deshalb dieses besondere Basengemisch näher erläutert sowie Vor- und auch mögliche Nachteile verdeutlicht werden. Jedoch sollte vorweggenommen werden, dass die Entdeckung und Entwicklung dieser Mischung organische Transformationen revolutioniert und ganz neue Syntheserouten eröffnet hat.

2.3.1 Die Lochmann-Schlosser-Base

Um hochreaktive alkalimetallhaltige Basen zu erhalten und die schweren Kongenere von Lithium in Substrate einzuführen, gibt es zwei chemische Optionen: Einerseits kann eine zum Lithium analoge Verbindung mit den schweren Alkalimetallen synthetisiert, andererseits kann die Reaktivität von Organolithiumverbindungen mit gezielten Zusätzen erhöht werden, ohne die Charakteristika der synthetisch wichtigen Lithiumverbindungen zu beeinträchtigen. Wie schon in Kapitel 2.1 erwähnt, sind die Alkylverbindungen der schweren Alkalimetalle äußerst reaktiv und instabil, sodass entsprechende Reagenzien für Reaktionen kontrollierbarer und synthetisch nutzbarer gemacht werden müssen. Unabhängig voneinander untersuchten *Lochmann* und *Schlosser* eine Methode, Alkylolithiumverbindungen zu aktivieren. In diesem Zusammenhang untersuchte *Schlosser* zunächst die Reaktion von Phenyllithium mit Diphenylmethan in Dimethoxyethan und daraus resultierend, inwiefern ein polares Lösungsmittel die Reaktivität von Phenyllithium erhöht. Er postulierte, dass die Fähigkeit des Lösungsmittels, das Metallkation zu solvatisieren, entscheidend für die Reaktivitätssteigerung ist, da der Übergangszustand der Metallierung von einem viergliedrigen Mechanismus zu einer Carbanion-Reaktion abgewandelt wird.

Folglich sollten insbesondere schlanke und äußerst basische Donoren Metallkationen besonders gut solvatisieren und Reaktionen beschleunigen können.^[110] Zwar sind etherische Lösungsmittel sowie tertiäre Amine bekanntermaßen gute Aktivatoren für lithiumorganische Verbindungen, jedoch werden diese Verbindung oftmals selbst metalliert.^[37,38,129] Dem entgegen sind tertiäre Alkoholate inert gegenüber der hohen Reaktivität, einigermaßen löslich in Kohlenwasserstoffen und stellen ein schlankes Molekül sowie ein basisches Sauerstoffatom bereit, was sie zu einem passenden Kandidaten für eine Aktivierung macht. Dennoch zeigte sich, dass nur Alkoholate mit großen Gegenionen als Aktivatoren in Frage kommen, da diese, im Gegensatz zu Lithiumalkoholaten, besser dissoziieren. Auch wenn Komplexe aus Lithiumalkoholat und Alkylolithiumverbindungen^[130] als Startpunkt für Spekulationen über die Struktur der Lochmann-Schlosser-Base dienen können, so zeigen diese Mischungen zumindest in Additionsreaktionen keine oder nur eine mäßige Reaktivitätssteigerung.^[131] Anschließend wurden Metallierungsreaktionen von organischen Substraten mit einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat durchgeführt, woraufhin eine erhöhte Reaktivität beobachtet werden konnte und *Schlosser* ein viergliedriges Metallierungsagens postulierte, das sich auch in anschließenden quantenchemischen Studien als günstigste Konstellation erwies.^[132]

Ein ähnliches reaktivitätssteigerndes Verhalten durch schwere Alkalimetallalkoxide konnten auch *Lochmann* und *Lím* feststellen, die im Zuge ihrer Untersuchungen zur Polymerisation von Methylmethacrylaten eine Beziehung zwischen Lithiumalkoxiden und Organolithiumverbindungen studierten und diese auf die schweren Alkalimetallalkoxide ausweiteten.^[109] Die gleiche Reaktion wird auch verwendet um, mit Hilfe eines Metall-Metall-Austausches die entsprechenden Alkylverbindungen der schweren Alkalimetalle zu synthetisieren.^[109,133] In beiden Fällen ist die Triebkraft der Reaktion die Bildung des thermodynamisch stabilen Lithiumalkoholats.



Schema 2.5: Allgemeine Reaktion des Metallaustausches über ein Intermediat der Lochmann-Schlosser-Base (R' = Alkyl, Aryl; R'' = 'Alkyl).

Die Natur der Lochmann-Schlosser-Base, ihre Reaktionen mit verschiedenen organischen Substraten und der Einfluss verschiedener Stöchiometrien der Alkyl- und Alkoholat-Komponenten wurden in zahlreichen Arbeiten diskutiert.^[134] Vor allem aber die Struktur des gebildeten Intermediats aus Lithium- und schwerer Alkalimetallkomponente ist für das Verständnis der Reaktivität von zentraler Bedeutung. In diesem Zusammenhang wurden zahlreiche Studien durchgeführt, die von *Bauer* und *Lochmann* in einem Übersichtsartikel zusammengefasst wurden.^[135] Zu diesem Zeitpunkt basierten die Schlussfolgerungen jedoch hauptsächlich auf gebildeten Produkten, Selektivitäten und Ausbeuten, die durch die Reaktion einfacher organischer Verbindungen mit der Basenmischung erhalten werden konnten und nicht auf der Lochmann-Schlosser-Base selbst. Darüber hinaus sind Aussagen über die Wechselwirkung der Einzelkomponenten in dem Basengemisch oftmals un schlüssig oder sogar widersprüchlich.

Trotzdem können einige wichtige Punkte bezüglich des Basengemisches festgehalten werden:^[134a]

- (i) Eine Reaktion des schweren Alkalimetallalkoholats mit einer Organolithiumverbindung führt zur Bildung der Organokaliumverbindung und des Lithiumalkoholats;
- (ii) Wird eine organische Verbindung mit einem superbasischen Gemisch umgesetzt, so enthält das Produkt vornehmlich das schwere Alkalimetall und lediglich Spuren von Lithium;
- (iii) Das schwere Alkalimetallalkoholat muss in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, da es nicht als Katalysator oder Aktivator dient;
- (iv) Der Einfluss des gebildeten Lithiumalkoholats auf die Reaktivität ist gering;
- (v) Die Reaktivität des superbasischen Systems nimmt mit steigender Konzentration und Größe des eingesetzten Alkalimetallalkoholats zu.

Es kann festgehalten werden, dass der entscheidende Schritt der Reaktionen eines Substrates mit der Lochmann-Schlosser-Base der Metallaustausch und somit die reaktive Spezies entweder die organometallische Verbindung des schweren Alkalimetalls oder ein entsprechendes Derivat ist. Erst 30 Jahre nach Entdeckung des bimetalischen superbasischen Systems gelang es *Harder* und *Streitwieser*,^[136] ein erstes Modell einer Superbase im Festkörper durch Umsetzung von Natrium-2,4,6-trimethylphenoxid mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA zu erhalten. Die Verbindung bildet ein tetrameres Aggregat, dessen zentrales Motiv ein verzerrter Würfel darstellt (s. Abb. 2.29). Im Einklang mit den vorherigen Ergebnissen von *Lochmann* und *Schlosser* werden das

entsprechende Lithiumalkoholat sowie die organometallische Spezies mit dem schweren Alkalimetall gebildet. So konnten erstmals Kenntnisse über die strukturellen Eigenschaften einer Mischung aus schwerem Alkalimetallalkoholat mit einer Alkylolithiumverbindung erhalten werden, auch wenn das Problem auf ein System mit beiden Funktionalitäten vereinfacht wurde. Ein weiteres bimetallisches, superbasisches System konnte die Gruppe um *Mulvey* isolieren, in dem sie Lithium-*tert*-butylamid mit Kalium-*tert*-butanolat in Benzol umsetzten und ein Tetralithium-Tetrakalium-Amid-Alkoxid erhielten. Die Molekülstruktur im Festkörper weist insgesamt vier dimere Einheiten, gebildet von Li–N- und K–O-Kontakten, auf, die über Li–O-Kontakte miteinander verknüpft werden und eine „Karussellanordnung“ annehmen. Die Koordinationssphäre der Lithiumatome wird durch Kontakte zu symmetrieäquivalenten Lithiumzentren abgesättigt, wohingegen die Kaliumzentren von co-kristallisierten Benzolmolekülen koordiniert werden. Für einen Nachweis der superbasischen Eigenschaften wurden die Kristalle der Verbindung isoliert und anschließend mit Toluol umgesetzt. Die Bildung von Benzylkalium wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt.^[137]

Knapp 50 Jahre nach der ursprünglichen Entdeckung konnte eine weitere Molekülstruktur im Festkörper in der eigenen Arbeitsgruppe isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Umsetzung von *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat in THF mit einem Überschuss Benzol resultierte in einer orangefarbenen Lösung, die nach Lagerung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ orangefarbene Blöcke aufwies. Nach röntgenkristallographischer Analyse erwiesen sich die Kristalle als reaktives Intermediat einer Lochmann-Schlosser-Base mit der Zusammensetzung $[(\text{PhK})_4(\text{PhLi})(\text{tBuOLi})(\text{THF})_6(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (**43**), das alle Komponenten der Basenmischung enthält. Die zentrale Einheit dieses Aggregats bildet ein Vierring, der aus Phenyllithium und Lithium-*tert*-butoxid aufgespannt wird. Dieser ist von einem Achtring umgeben, der von vier Phenylkalium-Einheiten gebildet wird. Die vier Kaliumzentren sind zwischen den äußeren Phenylringen lokalisiert, wobei zwei vom Sauerstoffzentrum des Alkoxids und zwei von co-kristallisierten Benzol-Molekülen koordiniert werden. Die Koordinationssphäre der Kaliumatome wird außerdem durch eine Koordination von einem bzw. zwei THF-Molekülen abgesättigt.

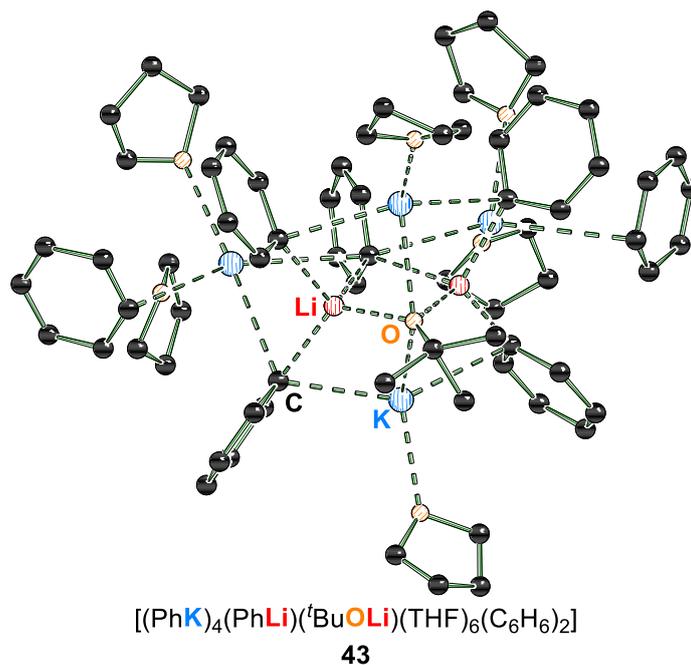


Abb. 2.28: Molekülstruktur im Kristall der reaktiven Lochmann-Schlosser-Basen-Spezies **43**.^[67]

Die Reaktion der isolierten Verbindung mit Toluol führte zur Bildung eines THF-Solvats von Benzylkalium $[(\text{PhCH}_2\text{K})(\text{THF})_{1.33}]_\infty$, das ebenfalls strukturell charakterisiert werden und somit Verbindung **43** als Superbase verifiziert werden konnte. Des Weiteren zeigten quantenchemische Berechnungen, dass die Deprotonierungsreaktion mit Hilfe einer vorherigen Ligandenaustauschreaktion von Dimethylether gegen Toluol erklärt werden kann. Diese ist thermodynamisch begünstigt und dirigiert das Substrat in die relative Nähe zum Carbanion, sodass die Aktivierungsenergie der Deprotonierung verhältnismäßig gering ist.^[67] Doch selbst mit der Isolierung dieses reaktiven Intermediats konnten noch nicht alle offenen Fragen bezüglich der basischen Mischung vollständig aufgeklärt werden, da (i) die Basizität der Phenylanionen, aufgrund der höheren Elektronegativität, geringer sein sollte als die der entsprechenden Alkylanionen; (ii) die Phenyl-Einheiten sowohl mit dem Elektronenpaar des carbanionischen *ipso*-Kohlenstoffzentrums als auch mit dem π -System mit den Metallzentren wechselwirken können und so Struktur motive ausgebildet werden, die mit Alkylsystemen nicht möglich sind; (iii) die Verwendung von THF einerseits Einfluss auf die Struktur der superbasischen Reagenzien nimmt und andererseits selbst metalliert werden kann, was durch tiefe Temperaturen unterdrückt werden muss. Nichtsdestotrotz repräsentiert das isolierte reaktive Intermediat eine wichtige Verbindung, die maßgeblich zum Verständnis der Metallierung aromatischer Verbindungen in THF beiträgt. Darüber hinaus ist die Verwendung von THF für viele Organokaliumverbindung unerlässlich, da ein Hauptproblem ihre extrem geringe Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln darstellt.

Eine erste alkanlösliche Lochmann-Schlosser-Base stellt die Kombination aus 2-Ethyl-hexyllithium mit Kalium-*tert*-amyloxid dar, das von *Lochmann* bereits im Jahr 1987 zur Deprotonierung von Toluol verwendet und hinsichtlich der Metallaustauschreaktion untersucht wurde.^[138] Dennoch wurde lediglich die Fähigkeit der Metallierung und nicht die superbasische Mischung selbst näher

untersucht, da sich das gebildete 2-Ethyl-hexylkalium bereits nach 15 Minuten bei Raumtemperatur in Hexan zersetzt. Daher suchte die Gruppe um *Klett* einen Weg, das Hindernis der Löslichkeit zu überwinden, ohne eine thermisch instabile Kaliumalkylverbindung zu erzeugen. Infolgedessen wurde eine Mischung aus Neopentyllithium^[139] und Kalium-*tert*-butanolat verwendet, um Neopentylkalium^[53a,140] zu synthetisieren. Dabei beobachteten sie eine ungewöhnlich geringe Ausbeute für die Kaliumverbindung und waren in der Lage, ein kristallines Produkt aus dem Filtrat des Neopentylkaliums zu isolieren, das alle erwarteten Komponenten einer Lochmann-Schlosser-Base enthält (s. Abb. 2.29). Die unerwartet hohe Löslichkeit liegt in der Ähnlichkeit der Neopentyl- sowie der *tert*-Butanolat-Gruppen begründet. Die sogenannte strukturelle Mimikry der Neopentylreste hat einen statistischen Austausch der *tert*-Butanolatreste und somit eine erhöhte Löslichkeit zur Folge. Einblicke in die Komplexität des bimetallichen Systems konnte die Arbeitsgruppe mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhalten, indem sie unterschiedliche Zusammensetzungen ihres Gemisches aus Neopentyllithium und Kalium-*tert*-butanolat analysierten. Die Ergebnisse verdeutlichen, inwiefern das Gleichgewicht der Reaktionskomponenten mit steigendem Alkylolithiumanteil verändert wird.^[55]

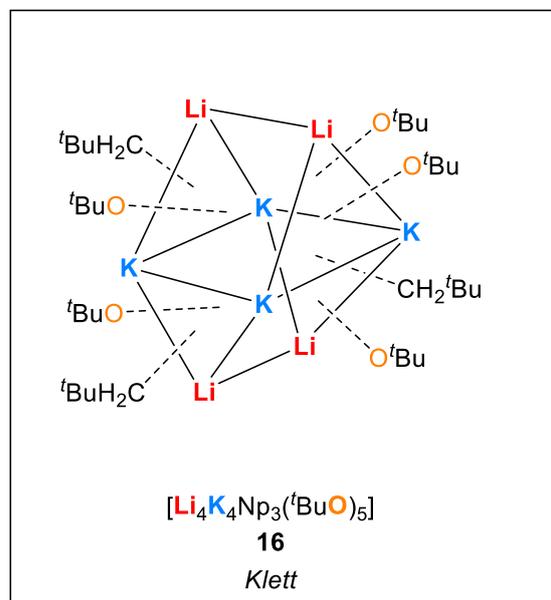
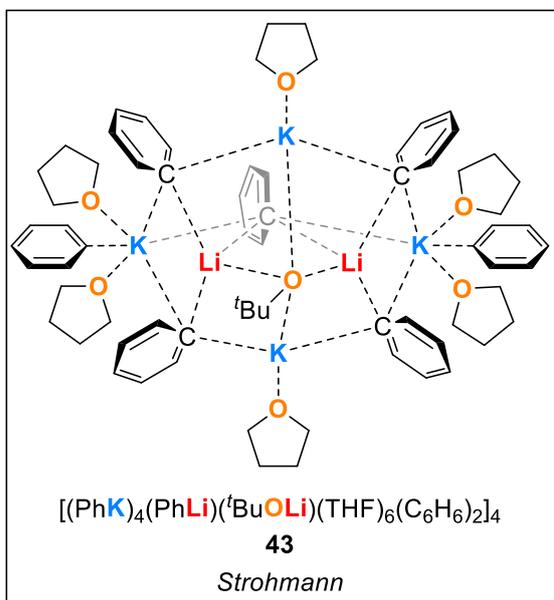
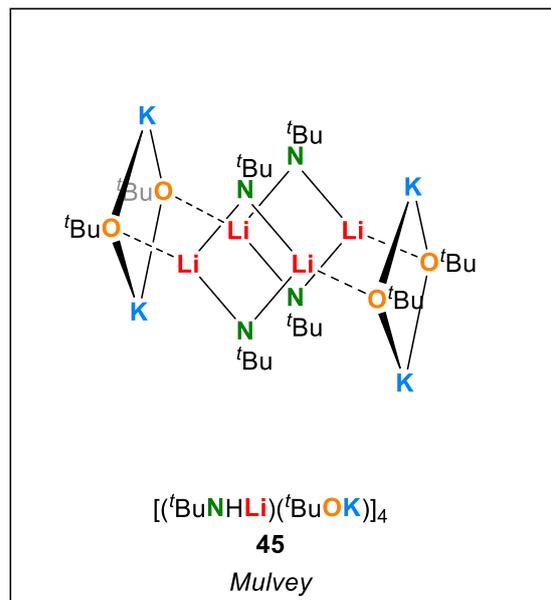
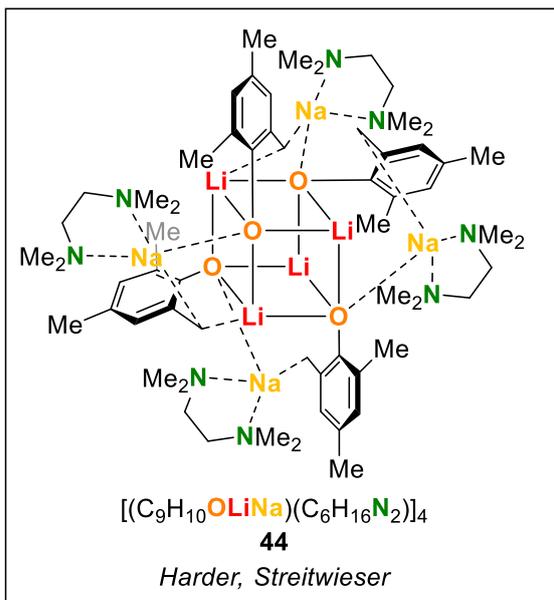
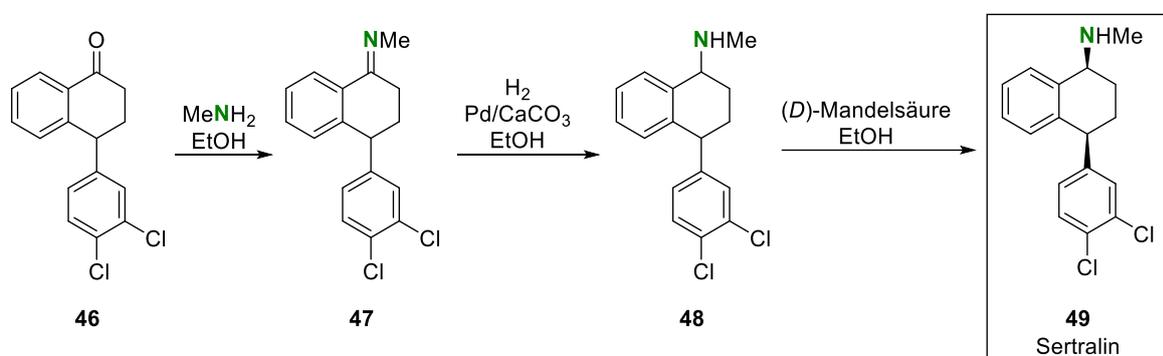


Abb. 2.29: Strukturell charakterisierte und abgewandelte Systeme der Lochmann-Schlosser-Base.

2.4 Alkalimetallamid-vermittelte Hydroaminierung

Die Verknüpfung kohlenstoff- und stickstoffhaltiger Bausteine nimmt in der Chemie, insbesondere in der Naturstoffsynthese oder bei der Entwicklung neuer Medikamente, eine zentrale Rolle ein.^[141] Die bedeutendste Reaktion, um aus primären sekundäre oder tertiäre Amine zu synthetisieren, stellt die reduktive Aminierung dar. Dabei wird ein Keton mit einem Amin unter Bildung eines Halbaminals umgesetzt, das anschließend zum gewünschten Amin reduziert werden kann. Allein im Jahr 2011 wurden etwa 23% der C–N-Bindungsknüpfungen der pharmazeutischen Industrie mit Hilfe dieser Reduktionsreaktion durchgeführt.^[142] So kann auch die Darstellung von Sertralin (**49**) mittels reduktiver Aminierung erfolgen, das in der Medizin als Antidepressivum eingesetzt wird.^[143] Im Folgenden ist die Reaktion beispielhaft an einem Ausschnitt der Syntheseroute gezeigt (s. Schema 2.6).



Schema 2.6: Darstellung des Antidepressivums Sertralin (**49**) mit Hilfe einer reduktiven Aminierung.^[143]

Ein Strukturmotiv von besonderer Wichtigkeit, das vor allem in Naturstoffen und Medikamenten eine große Rolle spielt, ist das des Phenethylamins (**50**). Es ist nicht nur in wichtigen Botenstoffen wie Adrenalin (**51**) und Dopamin (**52**), sondern auch in psychoaktiven Substanzen bzw. Medikamenten wie beispielsweise Venlafaxin (**53**) zu finden.

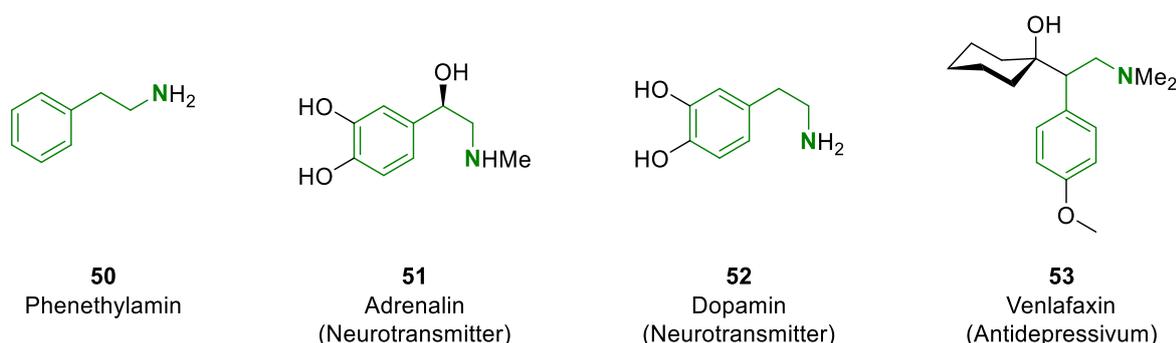
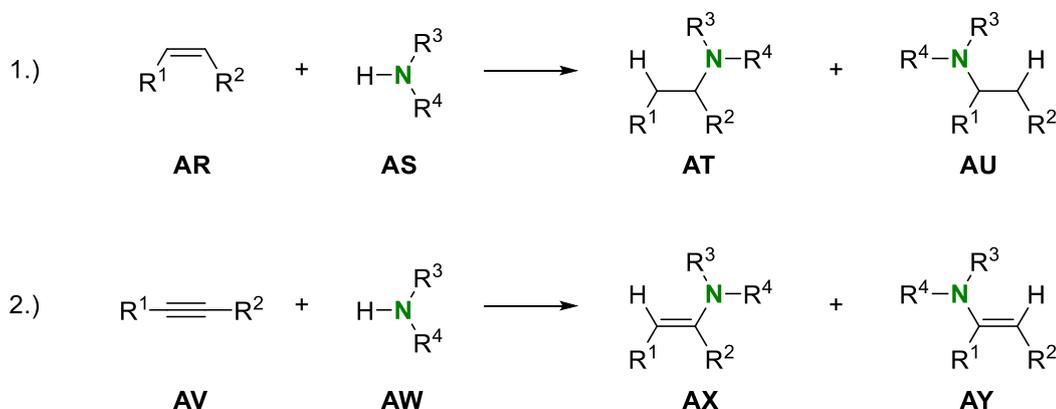


Abb. 2.30: Phenethylamin (**50**, links) als zentraler Baustein der Neurotransmitter **51** und **52** (mitte) im menschlichen Körper sowie von Medikamenten **53** (rechts), die als Antidepressivum eingesetzt werden.

Diesbezüglich ist die Hydroaminierung für den Zugang zu Phenethylamin-Derivaten bzw. zur Umsetzung von Mehrfachbindungssystemen mit primären oder sekundären Aminen Gegenstand intensiver und aktueller Forschung. Diese Reaktion stellt eine ernsthafte Alternative zur bisher häufig

verwendeten reduktiven Aminierung dar und soll deshalb im folgenden Abschnitt näher beleuchtet werden.

Allgemein beschreibt die Hydroaminierung eine direkte Addition eines Amins an ein Alken oder Alkin unter Bildung neuer Amine bzw. Enamine oder Imine (s. Schema 2.7).^[144] Mit einer Atomökonomie von 100% ist diese Reaktion in der Theorie die effizienteste Methode zur Darstellung von Aminen und deshalb auch aus ökologischer Sicht von Interesse. Allerdings ist oftmals die Verwendung verschiedener Katalysatoren, basierend auf Übergangsmetallen oder Lanthanoiden, notwendig, damit die hohe Aktivierungsbarriere überwunden werden kann. Dies ist einerseits in der negativen Reaktionsentropie begründet, die nicht durch eine erhöhte Reaktionstemperatur positiv beeinflusst werden kann. Andererseits liegt eine elektrostatische Abstoßung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms und der C–C-Mehrfachbindung vor.

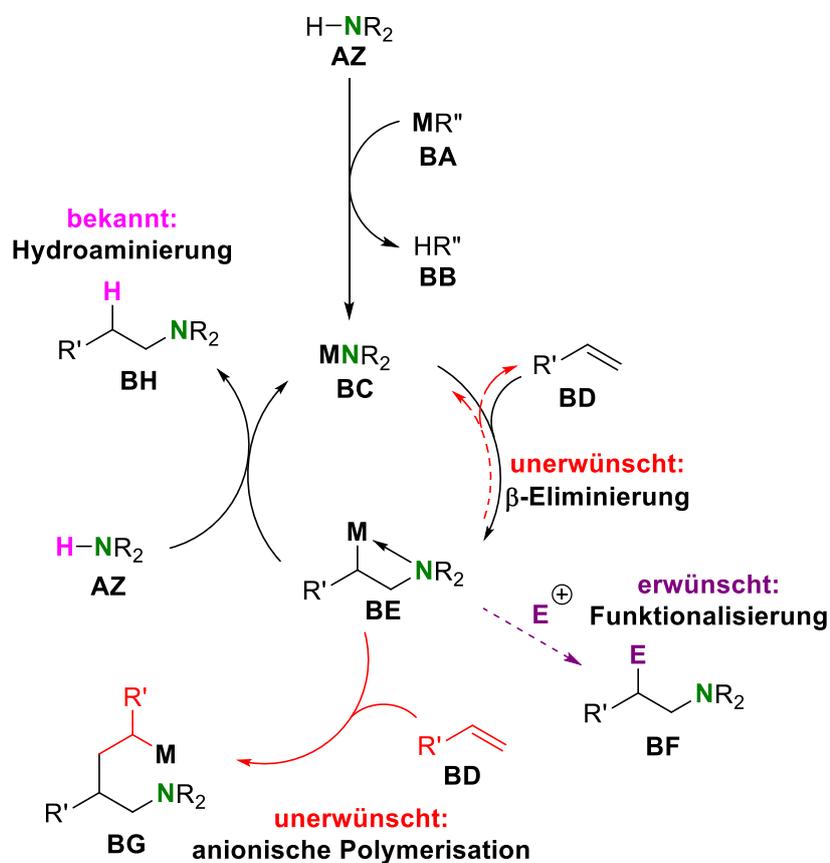


Schema 2.7: Schematische Darstellung der Hydroaminierung zwischen 1.) einem Alken **AR** und einem sekundären Amin **AS** unter Bildung eines tertiären Amins **AT** und/oder **AU** und zwischen 2.) einem Alkin **AV** und einem sekundären Amin **AW** unter Bildung eines Enamins **AX** und/oder **AY** ($\text{R}^{1,2,3,4}$ = Alkyl, Aryl).^[144a]

Eines der größten Probleme der Reaktion stellt die Regioselektivität dar, denn es können sowohl das Markovnikov-, als auch das *anti*-Markovnikov-Produkt gebildet werden, wobei letzteres gerade für die Synthese der Phenethylamin-Derivate (Abb. 2.30) von großer Bedeutung ist. Während es eine ganze Reihe an Methoden gibt, die zur Bildung des Markovnikov-Produktes führen, ist die Synthese der *anti*-Markovnikov-Produkte eine größere synthetische Herausforderung. Dementsprechend sind nur wenige und exotische Beispiele in der Literatur bekannt.^[145]

Als eine Alternative zur Darstellung der *anti*-Markovnikov-Produkte kann die basenkatalysierte Hydroaminierung aufgeführt werden, die vor allem mit Blick auf die erste und zweite Hauptgruppe und in Bezug auf die polare Organometallchemie sehr viel Aufmerksamkeit erhält und erstmals bereits im Jahr 1954 mit Ammoniak und Olefinen in Gegenwart von Alkalimetallen durchgeführt wurde.^[44,52b,128,146] Hierbei wird ein Amin (**AZ**) mit Hilfe einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung deprotoniert und ein Metallamid (**BC**) erzeugt, das durch den größeren Elektronegativitätsunterschied einen höheren nukleophilen Charakter erhält. Anschließend erfolgt die Addition an ein Alken (**BD**) und die Aminometallspezies (**BE**) wird gebildet, die nach Protonierung durch ein weiteres Äquivalent Amin (**AZ**) zum Hydroaminierungsprodukt (**BH**) reagiert. Gleichzeitig bildet sich erneut

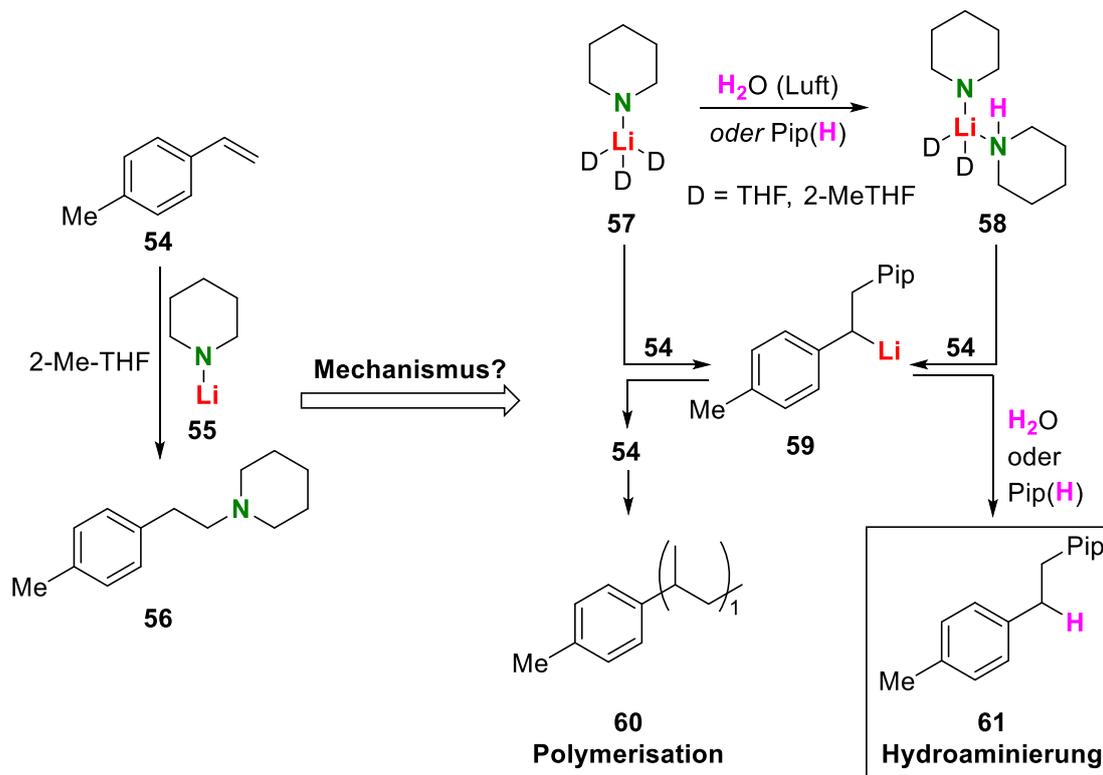
das Metallamid (**BC**) und startet einen neuen Katalysezyklus (s. Schema 2.8). Jedoch ist dieser ionische Mechanismus der Katalyse nicht allgemein gültig, wie die Reaktion zwischen *para*-Methoxystyrol und Aziridin zeigt, die über einen radikalischen Mechanismus verläuft.^[147] Die meisten Beispiele alkalimetallvermittelter Hydroaminierungen verwenden Lithiumamide, die zum einen thermodynamisch äußerst stabil sind und damit β -Eliminierungen der Aminometallspezies (**BE**) begünstigen. Zum anderen kann die Reaktion der intermediären Metallspezies (**BE**) mit einem weiteren Äquivalent Alken (**BD**) in einer anionischen Polymerisation unerwünschte Nebenprodukte (**BG**) bilden.^[148] Beides kann verhindert werden, wenn sowohl am Metallamid als auch am Alken große Reste angebracht werden, die zusätzlich in der Lage sind, das Metallkation zu koordinieren. So konnten *Seijas* und *Tato*^[146d] zeigen, dass Phenethylamin-Derivate durch die Reaktion von Styrolderivaten mit Lithiumamiden in guten Ausbeuten von bis zu 99% dargestellt werden können.



Schema 2.8: Mechanismus der basenkatalysierten Hydroaminierung/Aminometallierung mit möglicher Funktionalisierung (R = Alkyl, R' = Aryl; R'' = Alkyl, Aryl).

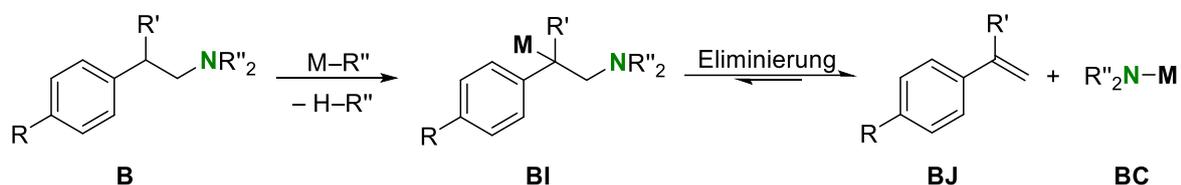
Auch die Gruppe um *Bellef*^[146b] beobachtete, dass sterisch anspruchsvolle Amine Nebenreaktionen hemmen und die Reaktionsprodukte in exzellenten Ausbeuten erhalten werden können. Die Reaktion von Styrol und dessen Derivaten mit Piperazinderivaten unter Verwendung katalytischer Mengen *n*-Butyllithium in THF führt bei Temperaturen zwischen 90-120 °C zu exzellenten Ausbeuten von bis zu >99%. Dabei variierte die Reaktionszeit jedoch in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate von 1 h bis zu 17 h. Infolgedessen trug die Verwendung weiterer Additive wie TMEDA zur Entwicklung milderer Reaktionsbedingungen bei.^[146c]

Im Kontext der grünen Chemie zeigen aktuelle Forschungsergebnisse der Gruppe um *Hevia*,^[44] dass Hydroaminierungen zum einen in 2-Methyl-THF durchgeführt werden können, das aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann, und zum anderen inerte Bedingungen bei Verwendung von Alkalimetallamiden sogar Nebenreaktionen bevorzugen, sodass ein Ausschluss von Luftfeuchtigkeit nicht nötig ist. Die Reaktion zwischen 4-Methylstyrol (**54**) mit Lithiumpiperidid (**55**) liefert ausschließlich, unter Zugabe zusätzlicher Äquivalente Piperidin, quantitativ das entsprechende Hydroaminierungsprodukt (**61**). Schon der Einsatz von feuchtem Stickstoff als „Inertgas“ resultierte in einer gesteigerten Ausbeute, wohingegen vollständig inerte Bedingungen geringe Ausbeuten und beträchtliche Mengen Polymerisationsprodukt lieferten. Dahingehend trägt die Anwesenheit von Wasser dazu bei, freies Amin zu bilden, das die Hydroaminierungsreaktion katalysiert. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen hinsichtlich des Metalls auf Natrium ausgeweitet, sodass erstmals die Struktur von Natriumpiperidid in THF $[(\text{NaPip})_2(\text{THF})]_\infty$ aufgeklärt werden konnte. Im Festkörper bildet sich eine polymere Leiterstruktur aus, in der jedes Natriumatom von drei Amid-Liganden und zusätzlich von einem THF-Molekül koordiniert wird, das zwei Metallzentren überbrückt. Das Polymer weist eine hohe Löslichkeit in 2-Methyl-THF auf und konnte mittels ^1H -DOSY-NMR-Experimenten als Monomer in Lösung charakterisiert werden, was die hohe Reaktivität gegenüber 4-Methylstyrol erklärt. Bereits nach fünf Minuten konnte das Hydroaminierungsprodukt **61** mit einer Ausbeute von 71% isoliert werden.



Schema 2.9: Hydroaminierung von 4-Methylstyrol (**54**) und Lithiumpiperidid (**55**) sowie der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus, der durch gezielte Zugabe von Piperidin oder Luftfeuchtigkeit die Hydroaminierung gegenüber der Polymerisation bevorzugt.

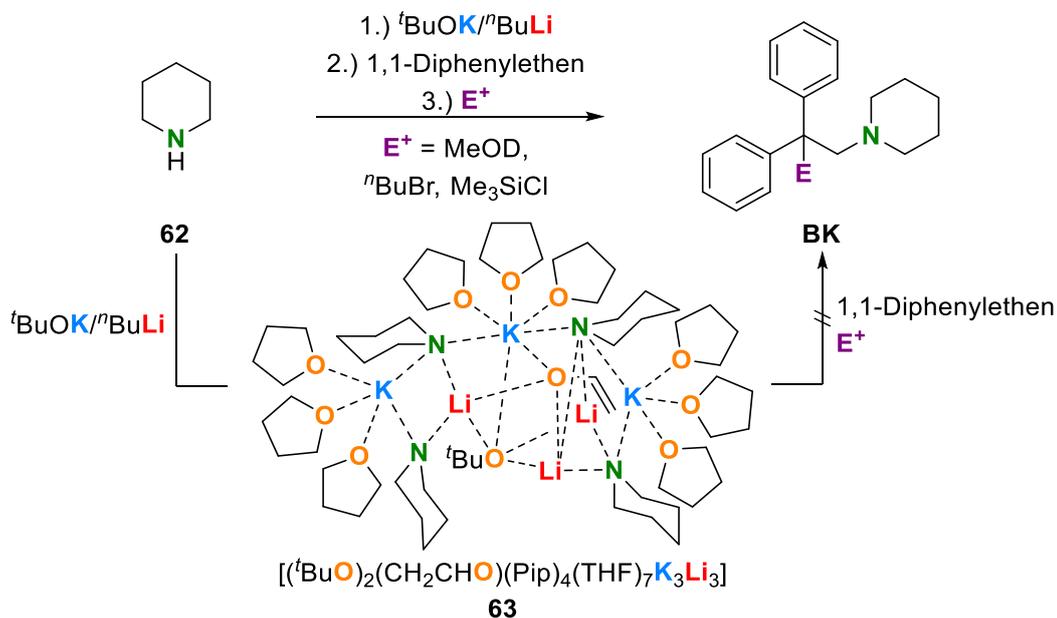
Während sich ein Großteil der Untersuchungen auf die Addition des Metallamids mit Alken oder Alkin beschränkt, bleibt jedoch die Frage ungeklärt, inwiefern eine weitere Funktionalisierung des Hydroaminierungsprodukts in β -Position stattfinden kann. Dies ist vor allem für die Darstellung von Medikamenten oder Naturstoffen notwendig, um entsprechende funktionelle Gruppen einführen zu können. Die Substitution kann beispielsweise mit Hilfe einer Deprotonierung durch ein geeignetes Reagenz durchgeführt und anschließend mit einem Elektrophil der Wahl umgesetzt werden. Wie *Unkelbach*^[52a] in der eigenen Arbeitsgruppe zeigen konnte, ist die Stabilität der deprotonierten Verbindung stark von der Art des eingesetzten Metalls abhängig. Mit Lithium beispielsweise kann kein funktionalisiertes Produkt durch Reaktion mit einem Elektrophil erhalten werden, wohingegen die Deprotonierung mit Kalium zielführend ist. Entscheidend dafür ist einerseits die Stabilisierung des Benzylianions und andererseits die Erhöhung der Eliminierungsbarriere. Lithium, als kleines Kation, wechselwirkt bevorzugt mit lokalisierten Punktladungen, um eine größtmögliche elektrostatische Wechselwirkung zu erreichen, wie es beispielsweise auch im Methylolithium der Fall ist.^[26a] Im Benzylianion ist die negative Ladung jedoch nicht am carbanionischen Zentrum lokalisiert, sondern wird durch das konjugierte π -System über den gesamten Aromaten verteilt, was den Einsatz von Kalium begünstigt, da der größere Ionenradius, im Vergleich zu Lithium oder Natrium, eine Wechselwirkung mit mehreren Ladungsträgern bevorzugt.^[78] Infolgedessen wird die Coulomb-Energie maximiert und das Benzylianion besser stabilisiert. Deshalb können bei Verwendung von Alkyllithiumreagenzien zur Deprotonierung von Phenethylaminen (**B**) oftmals die Eliminierungsprodukte **BJ** und **BC** und nicht die metallierte Spezies **BI** beobachtet werden.^[52a]



Schema 2.10: Deprotonierung eines Phenethylamins **B** mit einem Metallorganyl zur Bildung der intermediären Spezies **BJ**, die in Abhängigkeit des Metalls eine Eliminierungsreaktion eingeht und das entsprechende Alken **BK** sowie Metallamid **BC** bildet ($\text{R} = \text{H, OMe}$; $\text{R}' = \text{H, Aryl}$, $\text{R}'' = \text{Alkyl}$).

In weiterführenden Studien zur Aminometallierung von Styrolderivaten konnte in der eigenen Arbeitsgruppe gezeigt werden, dass ausschließlich die Verwendung der bimetalischen Lochmann-Schlosser-Base eine Isolierung aminometallierter Styrolerivate ermöglicht, wohingegen die Verwendung von *tert*-Butyllithium die Eliminierungsreaktion herbeiführt, die durch die strukturelle Aufklärung des gebildeten Lithiumamids verfolgt werden konnte. Unterstützende quantenchemische Berechnungen zeigten außerdem, inwieweit die schwereren Alkalimetalle die aminometallierte Spezies stabilisieren. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte erstmals eine Aminometallierung von Piperidin (**62**) mit 1,1-Diphenylethen in Gegenwart der Lochmann-Schlosser-Base und anschließender Funktionalisierung mit Elektrophilen wie deuteriertem Methanol, *n*-Butylbromid oder Chlor(trimethyl)silan mit guten Ausbeuten von bis 80% erfolgreich durchgeführt werden. Zudem konnte eine reaktive Spezies isoliert werden, die alle Komponenten der Metallierung des Amins

enthält, jedoch konnte keine erfolgreiche Aminometallierungsreaktionen mit dieser Verbindung beobachtet werden, sodass sie lediglich einen Hinweis auf einen möglichen Mechanismus gibt.^[52b]



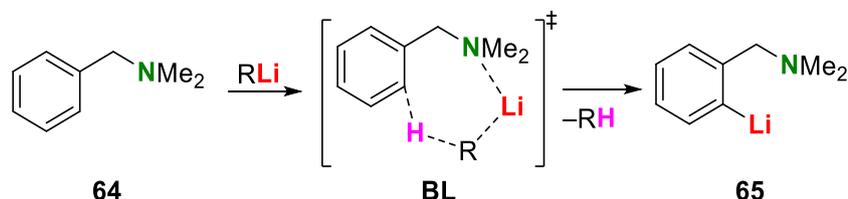
Schema 2.11: „Eintopf“-Synthese vom Produkt (BK) mit der Lochmann-Schlosser-Base, Piperidin, Diphenylethen und einem Elektrophil. Eine Reaktion der reaktiven Spezies **63** führt nicht zum gewünschten Produkt BK.

2.5 Reaktionsmechanismen von Lithiumorganylen vs. Lochmann-Schlosser-Base

Für die Planung und Durchführung organischer Transformationen sind die Aufklärung von Reaktionsmechanismen sowie die regio- und stereoselektive Steuerung der Reaktion von enormer Bedeutung. Reaktionen unter Beteiligung von Carbanionen, wie bei Deprotonierungen, Metallierungen, Metall-Wasserstoff-Austauschreaktion oder Additionen liegen verschiedene mechanistische Prinzipien zugrunde, die im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden sollen.

Lithiumorganyle sowie die Lochmann-Schlosser-Base sind wichtige Reagenzien für viele organische Transformationen.^[134c,149] Im Zuge der Reaktion wird meist eine Wasserstoff-Kohlenstoff- oder -Stickstoff-Bindung gespalten, sodass ein Carbanion als Intermediat entsteht. Dieses kann anschließend mit einem passenden Elektrophil umgesetzt und so die Ausgangsverbindung funktionalisiert werden. Bereits in den 1930er Jahren beobachteten *Morton*, *Gilman* und *Wittig* die *ortho*-Metallierung von Anisol^[150] und entdeckten somit den *directed ortho metalation effect* (DoM-Effekt), der heutzutage fest im Portfolio der synthetischen Chemie verankert ist. Der DoM-Effekte beschreibt die bevorzugte Metallierung in *ortho*-Position, die durch induktive Effekte dirigierender Substituenten, den sogenannten *directed metalation groups* (DMGs), induziert wird.^[111c] Typische Beispiele funktioneller Gruppen, die diese Fähigkeit aufweisen, sind Amine, Amide, Methoxy-Gruppen, Alkohole oder weitere Reste, die *Lewis*-basische Eigenschaften zeigen.

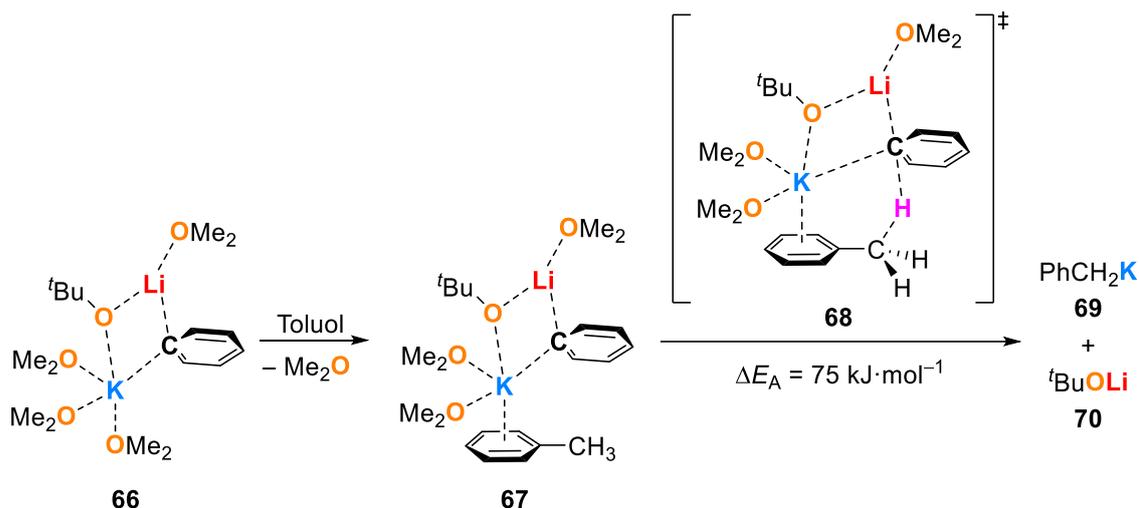
Weiterführende intensive Untersuchungen hinsichtlich der Deprotonierungsreaktion mit Organolithiumverbindungen zeigten einen zweistufigen Prozess auf, in dem eine Vorkoordination des Lithiumreagenzes durch das Substrat die reaktiven Gruppen in räumliche Nähe zueinander bringt und den sogenannten Prälithierungskomplex bildet. Dieser Vorgang wird als *complex-induced proximity effect*, kurz CIPE, bezeichnet, der eine verallgemeinerte Beschreibung des Reaktionsmechanismus liefert und auch den DoM-Effekt in seiner Natur erklärt.^[151]



Schema 2.12: Repräsentative Darstellung des CIP-Effekts durch die *ortho*-Lithierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64) mittels einer Alkylolithiumverbindung unter Ausbildung eines Übergangszustands **BL** und der *ortho*-lithiierten Verbindung **65** (R = Alkyl).

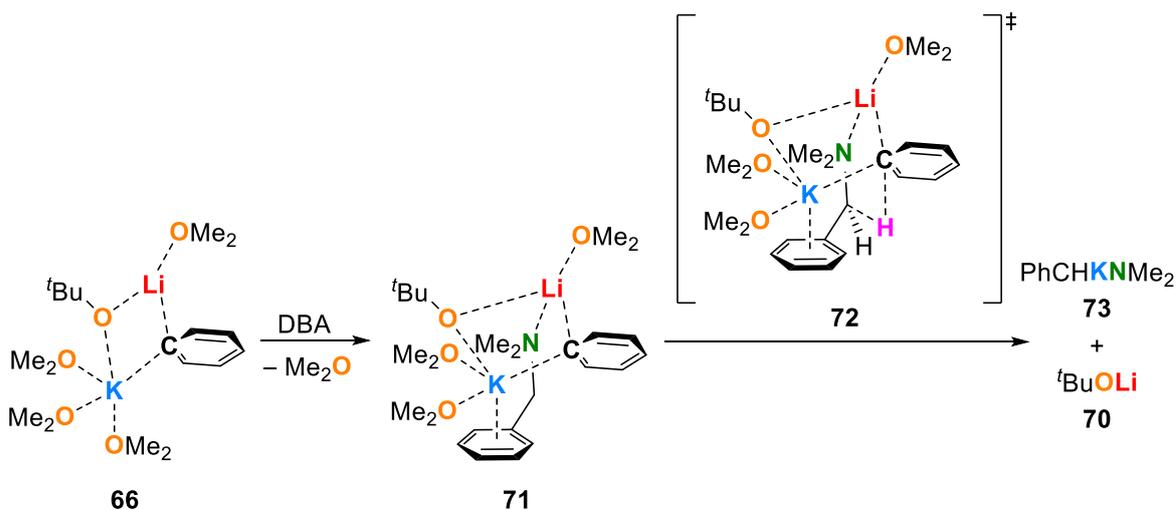
Ein Beispiel der Gruppe um *Hausser*^[152] aus dem Jahr 1963 zeigt die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64) in Anwesenheit von *n*-Butyllithium, die durch die Vorkoordination des dirigierenden Substituenten mit Hilfe des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms den Prälithierungskomplex **BL** ausbildet und in der *ortho*-lithiierten Verbindung **65** resultiert (s. Schema 2.12). Diese wurde nicht nur durch eine anschließende Reaktion mit Elektrophilen, sondern auch mit Hilfe von Studien im Festkörper und in Lösung charakterisiert.

Im Gegensatz zu Lithiumorganyle ist der Reaktionsmechanismus bei Verwendung der Lochmann-Schlosser-Base immer noch Gegenstand aktueller Forschung. In der eigenen Arbeitsgruppe konnte mit Hilfe einer Kombination aus Festkörperuntersuchungen einer reaktiven Spezies (s. Kapitel 2.3.1) und quantenchemischen Berechnungen ein Vorschlag für den Mechanismus der Deprotonierung gemacht werden. Zunächst kommt es zu einer Ligandenaustauschreaktion, in der ein schwach gebundenes Ether-Molekül gegen das zu deprotonierende Substrat ausgetauscht wird. Im Idealfall ist diese Reaktion thermodynamisch begünstigt, sodass sich ähnlich wie bei den Lithiumorganyle ein Prämethallierungskomplex bilden kann und die reaktiven Gruppen in räumliche Nähe gebracht werden.^[67]



Schema 2.13: Quantenchemische Berechnung zum Mechanismus der Deprotonierung von Toluol durch ein reaktives bimetallisches Strukturelement; Theorieniveau M052X/6-31+G(d).

Für einen thermodynamisch günstigen Übergangszustand wechselwirkt das Kaliumzentrum idealerweise mit dem π -System des Substrats, sofern dieses vorhanden ist, und das Lithiumzentrum mit Lewis-basischen Substituenten. So könnte exemplarisch auch die Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64) mit der Lochmann-Schlosser-Base erklärt werden, die, im Gegensatz zur Reaktion mit Lithiumalkylen, statt der *ortho*- die benzyliche Position metalliert und das thermodynamisch bevorzugte Produkt bildet (s. Schema 2.14).^[153] Darüber hinaus ist es vorstellbar, dass kein Ligandenaustausch stattfinden muss, um eine Koordinationsstelle am Metallzentrum bereitzustellen, sondern dass sich ein zwei Metallzentren überbrückender monodentater Sauerstoffligand zu einem Metall verschiebt. Anschließend könnte das Substrat durch die Koordination eines Lewis-basischen Donors oder π -Systems an das „freie“ Metallzentrum den Prämullierungskomplex bilden.



Schema 2.14: Quantenchemische Berechnung zum Mechanismus der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64) durch ein reaktives bimetallisches Strukturelement in Anlehnung an bereits untersuchte Systeme der eigenen Arbeitsgruppe.^[67,154]

3 Zielsetzung

Auf dem Forschungsgebiet der organischen Synthesechemie stellen seit jüngster Zeit die schweren Homologe des Lithiums durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ein Gebiet mit enormem Potential dar. Neue, unkonventionelle Beispiele werden beinahe täglich veröffentlicht und bereichern Forschungsgebiete der homogenen Katalyse, stöchiometrischer Reaktionen in der organischen Synthese, der Polymerchemie sowie der grünen Chemie. Aufgrund des großen Interesses der späteren Alkalimetalle Natrium bis Cäsium im Kontext der „Alkali Metal Mediation Chemistry“ beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit verschiedenen, noch nicht vollständig aufgeklärten Problemstellungen der Alkalimetallchemie. Ein fortwährendes Hindernis der späten Alkalimetallorganyle stellt ihr Löslichkeitsverhalten und die hohe Reaktivität gegenüber jenem Lösungsmittel dar, in dem sie löslich sind. Auf Grundlage vorheriger Forschungsergebnisse der eigenen Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der THF-löslichen Alkalimetallbenzylverbindungen sollten weiterführende Untersuchungen angestellt werden, um die Reihe dieser Verbindungen zu vervollständigen und diese als potentielle Alkalimetallübertragungsreagenzien einsetzen zu können. Des Weiteren sollen in Anlehnung an die Vorarbeiten der Arbeitsgruppe um *Mulvey* monomere Alkalimetallbenzylverbindungen dargestellt werden, um mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen

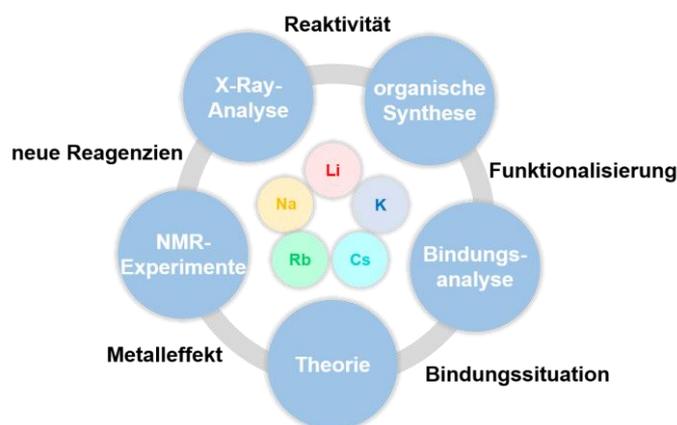
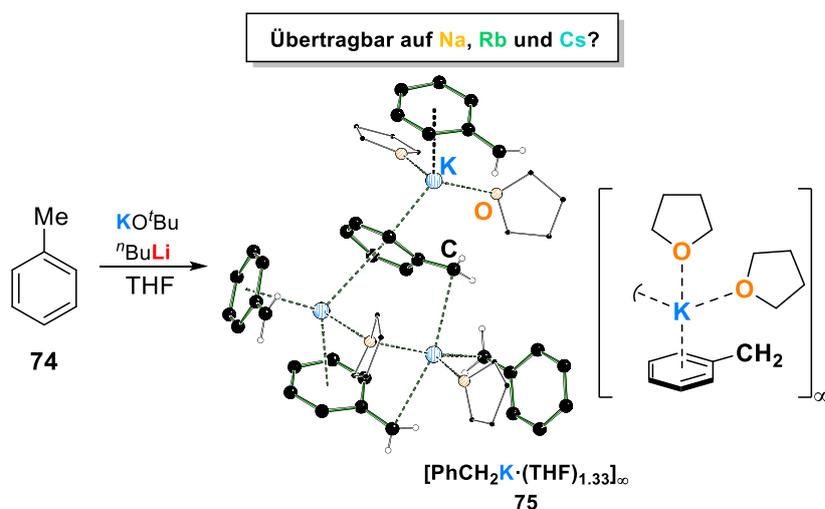


Abb. 3.1: Geplante Untersuchungen zum besseren Verständnis von alkalimetallorganischen Verbindungen im Kontext der „Alkali Metal Mediation Chemistry“.

genauere Aussagen über die Bindungssituation in Abhängigkeit des Alkalimetalls treffen zu können. Die Untersuchungen hinsichtlich des Metalleffekts sollten neben den Benzylverbindungen auch auf andere Benzylderivate ausgeweitet werden. Grundstein dafür legte bereits die eigene



Schema 3.1: Synthese von **75** und die Frage nach der Übertragbarkeit auf andere Alkalimetalle sollen im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden.

genauere Aussagen über die Bindungssituation in Abhängigkeit des Alkalimetalls treffen zu können. Die Untersuchungen hinsichtlich des Metalleffekts sollten neben den Benzylverbindungen auch auf andere Benzylderivate ausgeweitet werden. Grundstein dafür legte bereits die eigene

Masterarbeit, in der das Hauptaugenmerk neben den verwendeten Alkalimetallen auch auf dem Einfluss stabilisierender Substituenten und die aus dem Zusammenspiel von Metall und Substituent resultierende elektronische Struktur der jeweiligen Verbindungen lag.

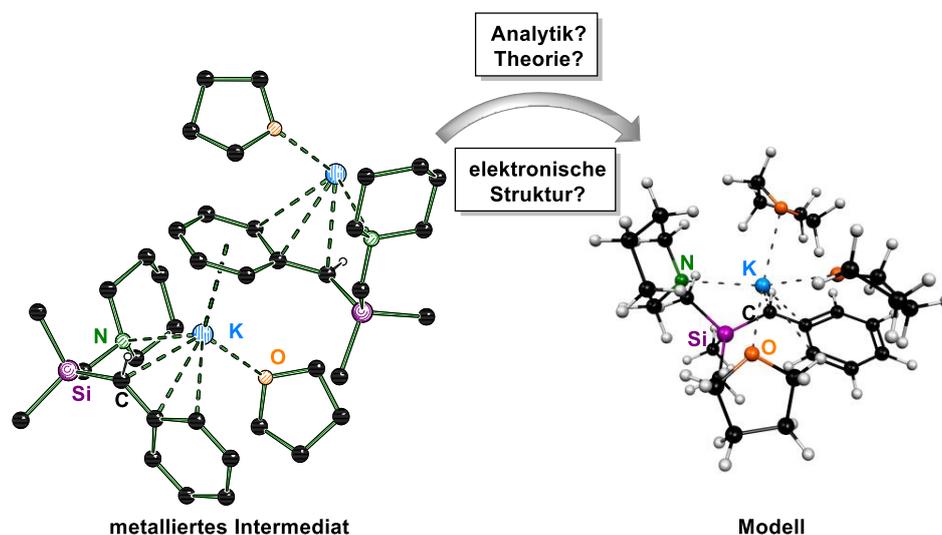
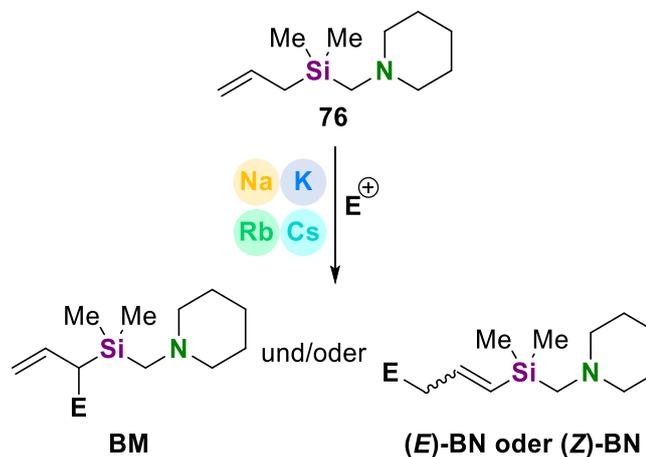


Abb. 3.2: Verknüpfung theoretischer und analytischer Methoden, aufbauend auf isolierten metallierten Intermediaten, zur Erklärung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit des Alkalimetalls.

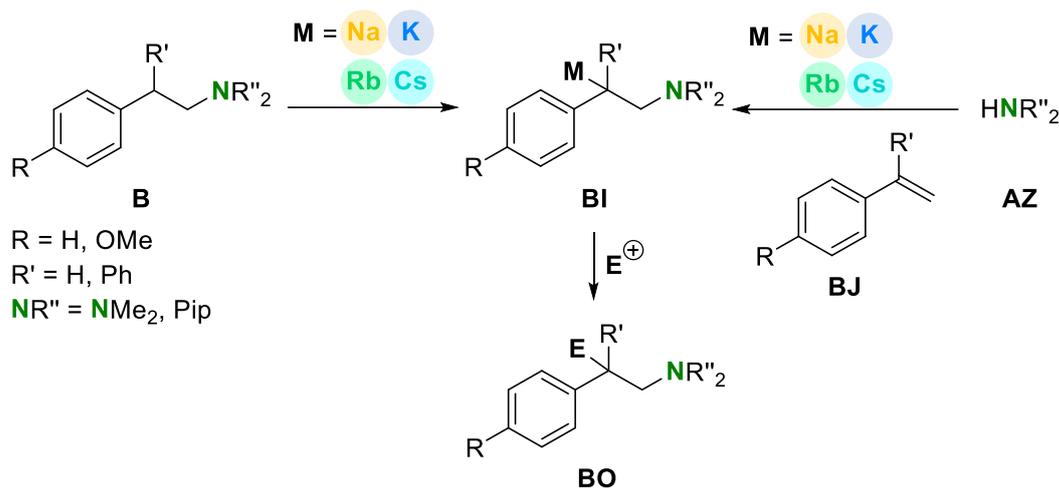
Der Einfluss des Metallierungsreagenzes auf die Folgereaktion von metallierten Spezies sollte ebenfalls betrachtet werden. Als Modellsystem sollte allen voran ein aminomethylsubstituiertes Allylsilan dienen, das sowohl in α - als auch in γ -Position funktionalisiert werden kann, wobei letzteres zur Bildung einer *E*- oder *Z*-konfigurierten Doppelbindung führt. Bisherige Untersuchungen verwendeten vor allem lithium- oder kaliumhaltige Reagenzien, sodass diese Arbeit sich zum Ziel gesetzt hat, die Studien auf die anderen Alkalimetalle auszuweiten. Durch gezielte Isolierung reaktiver Intermediate, Substitutionsreaktionen und quantenchemische Berechnungen sollten Erkenntnisse über die Funktionalisierung von allylischen Systemen in Abhängigkeit verschiedener Alkalimetalle gewonnen werden. Als in der Wirkstoffsynthese bedeutendes Grundgerüst sollte weiterhin die Synthese und Metallierung von Phenethylaminderivaten näher untersucht werden. Bisherige Studien von *Unkelbach*, *Seymen* und *Hevia* begrenzten sich zumeist auf die Verwendung bimetallischer Reagenzien und die Metalle Lithium bis Kalium. Diese Arbeit sollte sich insbesondere auf den Einsatz der seltener verwendeten Alkalimetalle Rubidium und Cäsium konzentrieren, um zu



Schema 3.2: Funktionalisierung des Allylsilans **76** in Abhängigkeit des Alkalimetalls.

weiterhin die Synthese und Metallierung von Phenethylaminderivaten näher untersucht werden. Bisherige Studien von *Unkelbach*, *Seymen* und *Hevia* begrenzten sich zumeist auf die Verwendung bimetallischer Reagenzien und die Metalle Lithium bis Kalium. Diese Arbeit sollte sich insbesondere auf den Einsatz der seltener verwendeten Alkalimetalle Rubidium und Cäsium konzentrieren, um zu

überprüfen, inwiefern diese, analog zum Kalium, metallierte Phenethylaminderivate zu stabilisieren vermögen. Dies sollte mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen sowie der Isolierung metallierter Intermediate und deren Charakterisierung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelingen. Darauf aufbauend sollte die Synthese solcher Grundgerüste, ausgehend von sekundären Aminen und unter Verwendung monometallischer Metallierungsreagenzien, ermöglicht werden. In diesem Zusammenhang sollte außerdem verifiziert werden, ob eine *in situ* Funktionalisierung des Phenethylamin-Grundgerüsts realisierbar ist.



Schema 3.3: Untersuchte Systeme im Kontext der Synthese von Phenethylaminderivaten.

Darüber hinaus sollte das in der organischen Synthese fest etablierte Lochmann-Schlosser-Basensystem im Hinblick auf das verwendete Reaktionsmedium untersucht werden. Obgleich eingehende Studien dieses bimetalischen Reagenzes in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, blieb die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Lösungsmittels Methyl-*tert*-butylether (MTBE) weitestgehend unbeachtet. Dementsprechend sollte der Einfluss des Ethers auf die Reaktion der Lochmann-Schlosser-Base mit zwei Modellsystemen überprüft und mit den Ergebnissen aus Reaktionen in THF verglichen werden. Des Weiteren sollten in diesem Kontext gebildete Nebenprodukte, sowohl mit THF als auch mit MTBE, isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Außerdem sollte versucht werden, eine reaktive Spezies der Lochmann-Schlosser-Base zu isolieren, um den immer noch unaufgeklärten Reaktionsmechanismus besser verstehen und das Reaktionsverhalten anderer Systeme davon ableiten zu können.

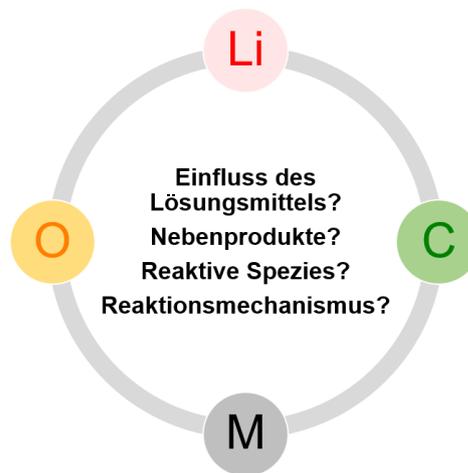


Abb. 3.3: Untersuchung der Lochmann-Schlosser-Base unter verschiedenen Gesichtspunkten.

4 Diskussion der Ergebnisse

Die zentrale Thematik der vorliegenden Arbeit stellt die Untersuchung schwerer Alkalimetallorganyle dar. Insbesondere stehen dabei folgende Fragestellungen im Vordergrund:

- i) Können neuartige Metallierungs-/Deprotonierungsreagenzien für die Alkalimetallvermittlungsschemie erhalten werden?
- ii) Inwieweit verändert sich die elektronische Struktur von Substraten in Abhängigkeit vom Metall und damit ihre Reaktivität?
- iii) Welchen Einfluss hat das Alkalimetall auf die Funktionalisierung der metallierten Spezies?
- iv) Können Rückschlüsse auf den Mechanismus der Metallierung durch Isolierung neuartiger reaktiver Spezies erhalten werden?

In einem ersten Kapitel dieser Arbeit sollen zunächst neuartige Metallierungsreagenzien vorgestellt werden, die als Alkalimetallvermittler und Alternative zu der bisherigen Einführung der schweren Alkalimetalle angesehen werden können.

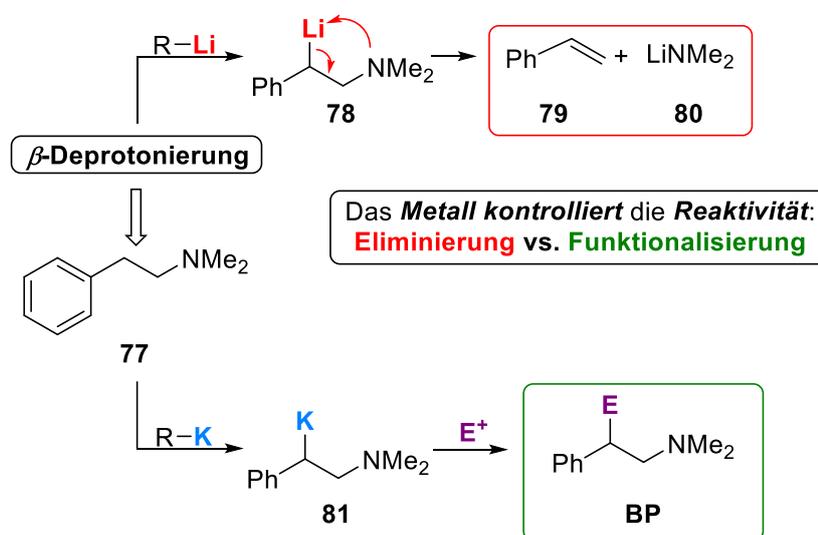
4.1 THF-lösliche Benzylverbindungen der schweren Alkalimetalle als definierte Deprotonierungsreagenzien für die Alkalimetallvermittlungsschemie

4.1.1 Einführung schwerer Alkalimetalle

Die Einführung von Alkalimetallen in Verbindungen und die dazu passenden Reagenzien für synthetische Fragestellungen sind seit jeher von enormer Bedeutung. Seit ihrer Entdeckung durch *Holtz* und *Schlenk*^[4a] im Jahr 1917 haben vor allem Lithiumalkyle die Metallierungsreaktionen im letzten Jahrhundert geprägt. Das vielfältige Anwendungsgebiet, das sich von ihrem Einsatz als Base oder Nukleophil bis hin zum Kupplungspartner in der Palladiumkatalyse erstreckt, macht diese Reagenzien zu einem äußerst nützlichen Werkzeug in der Synthesechemie.^[4b,107b,149,155] Ihre kommerzielle Verfügbarkeit ist auf zwei wesentliche Eigenschaften zurückzuführen. Bis auf wenige Ausnahmen zeichnen sich die Alkyllithiumverbindungen vor allem durch ihre hohe Stabilität und Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen aus, was sie zu exzellenten Kandidaten macht, um in der Industrie oder im Hochschulalltag als Reagenz eingesetzt werden zu können. Entsprechende Verbindungen der schweren Alkalimetalle sind kaum bekannt, obwohl Untersuchungen hinsichtlich der ersten organometallischen Verbindungen von Natrium und Kalium schon deutlich früher durchgeführt wurden.^[5] Gründe dafür sind die bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnte geringere Löslichkeit der schweren Alkalimetallorganyle in Kohlenwasserstoffen, ihre hohe Temperaturlabilität, ihre Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit sowie *Lewis*-basischer Lösungsmittel und ihre schlechte Verfügbarkeit.^[43,54] Deshalb ist die Verwendung von Reagenzien der schweren Alkalimetalle äußerst eingeschränkt.

Dennoch stellt sich die Frage, wofür wir kongenere Verbindungen des Lithiums überhaupt brauchen?

Die Eigenschaften carbanionischer Verbindungen werden entscheidend durch die Art des Gegenions bestimmt, was an folgendem Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis gezeigt werden soll. Die β -Deprotonierung von *N,N*-Dimethylphenethylamin (**77**) und die anschließende Reaktion der metallierten Spezies mit Organolithiumverbindungen resultiert in der Bildung von Styrol (**79**) und dem entsprechenden stabilen Lithiumamid **80**, während die Reaktion mit einer Organokaliumverbindung ein stabiles metalliertes Zwischenprodukt **81** bildet, das mit Elektrophilen zu **BP** funktionalisiert werden kann (s. Schema 4.1). Dies ist vor allem auf die Verwendung von Kalium als Gegenion zurückzuführen, da es die Deprotonierungsbarriere senkt und das gebildete Anion deutlich besser stabilisiert als Lithium.^[52a]



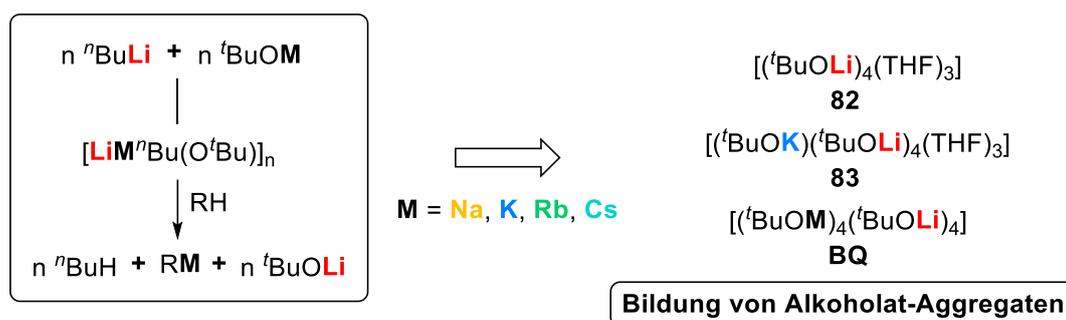
Schema 4.1: β -Deprotonierung von *N,N*-Dimethylphenethylamin (**77**) mit einem Organolithiumreagenz (oben) bzw. Organokaliumreagenz (unten) und deren Folgereaktionen.

Schwere Alkalimetalle stabilisieren beispielsweise Benzylanionen besser als Lithium und ermöglichen Folgereaktionen mit ausgewählten Elektrophilen.

Des Weiteren hat das Interesse an der alkalimetallvermittelten Chemie („*Alkali Metal Mediation Chemistry*“, AMMC) mit schweren Alkalimetallen in den letzten Jahren stetig und stark zugenommen.^[6b] Neue unkonventionelle Anwendungen der schweren Homologe des Lithiums werden zunehmend veröffentlicht und stellen die Unverzichtbarkeit der Organolithiumchemie in Frage.^[52a,156]

Aber wie kann das Metall in das Substrat eingeführt werden und warum werden hierfür bestimmte Reagenzien benötigt?

Exemplarisch kann hier die Metallierung von Aminen aufgeführt werden, die immer mehr an Bedeutung gewinnt, da die resultierenden Amide vermehrt in Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden. Vorherige Untersuchungen zeigten die Verwendung von verschiedenen Metallreagenzien, um die entsprechenden Metallamide zu synthetisieren, jedoch wurden für die schweren Alkalimetalle entweder bimetallische oder undefinierte Reagenzien verwendet.^[44,52b,137,157] Um definierte Reaktionswege sicherzustellen ist es erstrebenswert, reine, definierte Deprotonierungsreagenzien der schweren Alkalimetalle im Hinblick auf solche, aber auch auf andere Reaktionen, zu verwenden.^[158] In den meisten Fällen wird die Lochmann-Schlosser- oder LICKOR-Base verwendet, um schwere Alkalimetalle in Substrate einzubringen.^[55,67,109,110,133a,134b,134c] Die Basenmischung bildet ein reaktives, intermediäres Aggregat, das anschließend mit einem Substrat reagiert. Mit der thermodynamisch bedingten Bildung von Lithium-*tert*-butanolat in Kombination mit überschüssigem oder nicht umgesetztem Kalium-*tert*-butanolat können Aggregate gebildet werden, die entweder nur Lithium **82** oder beide Metalle **83** und **BQ** enthalten.^[67,159] Es gibt sogar Beispiele für trimetallische Alkoholat-Aggregate.^[160] Im Allgemeinen wirkt sich das Auftreten dieser Nebenprodukte auf die Stöchiometrie der Metallierungsreaktion aus, da das schwere Alkalimetall sukzessiv aus der Reaktion entfernt wird. Daher wird häufig ein Überschuss des schweren Alkalimetallalkoholats verwendet, um eine vollständige Metallierung des Substrats zu gewährleisten, was sich auf die Zusammensetzung des Produktgemisches auswirken kann.^[161] Außerdem kann dieser Überschuss auch zu gemischten Aggregaten der gebildeten metallorganischen Verbindung mit den Alkoxiden führen und verhindert trotz mehrerer Aufreinigungsversuche eine Isolierung der reinen Alkalimetallspezies.^[138,162]



Schema 4.2: Reaktion der Lochmann-Schlosser-Base mit einem Substrat mittels des gemischten, reaktiven Aggregats und potentielle Nebenprodukte der Reaktion in Form von Alkoholat-Aggregaten.

Durch die Bildung der Alkoholat- oder gemischten Aggregate der metallierten Verbindung mit dem schweren Alkalimetallalkoxid wird das schwere Alkalimetall aus der Reaktion entfernt, was zu einer veränderten Stöchiometrie führt und die Isolierung der reinen metallorganischen Verbindung erschwert.

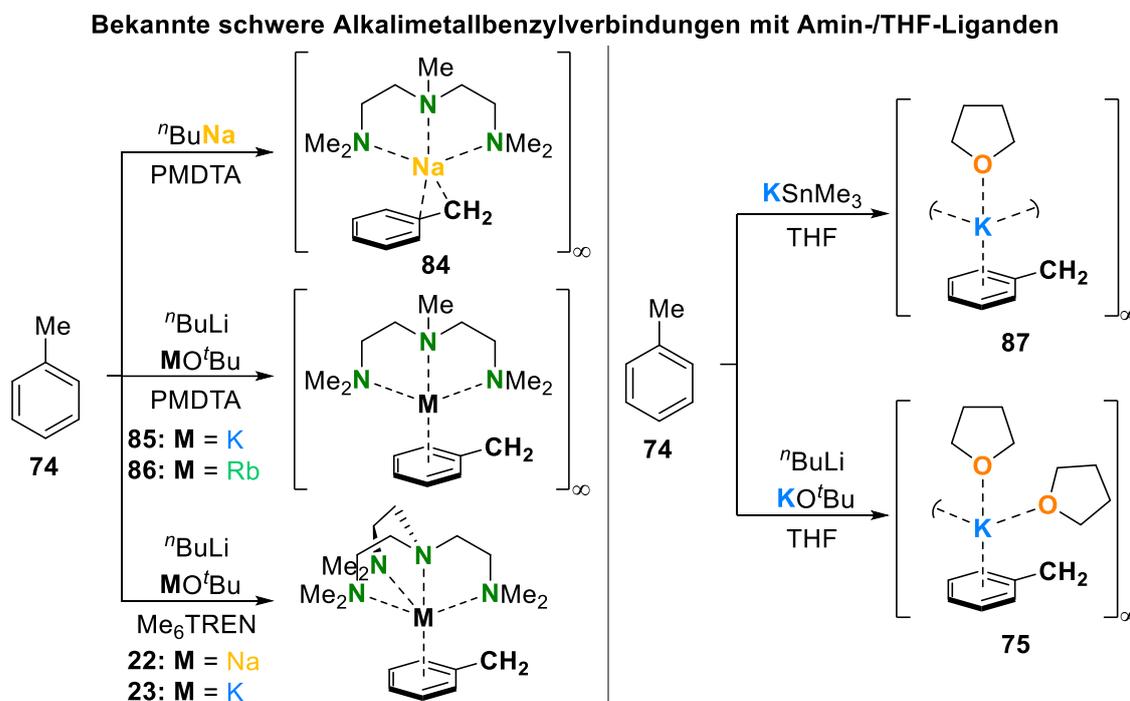
Daher ist es umso wünschenswerter, definierte monometallische Reagenzien zu synthetisieren, die einen Kompromiss zwischen Stabilität und Reaktivität aufweisen, sodass sie zum einen isoliert und andererseits für Reaktionen verwendet werden können. Bisher sind nur wenige kristalline Beispiele wohldefinierter Verbindungen literaturbekannt. Zumeist werden diese mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base synthetisiert, obwohl diese Reaktion keinen direkten Zugang zu definierten Reagenzien darstellt.^[138] Deshalb werden oftmals aminbasierte Chelatliganden verwendet, um Verunreinigungen durch Kristallisation abzutrennen und kleine, reaktive Aggregate zu erhalten, die gleichzeitig stabil und definiert sind.^[50,51,58,105b] Beispiele mit ausschließlich etherischen Liganden sind noch seltener, da diese in Lösung oft deutlich instabiler sind und sich daher aufgrund der Metallierung des etherischen Lösungsmittels und der anschließenden Zersetzung schwerer isolieren lassen. Isolierte Kristalle zeigen außerdem oft die Abspaltung des Ethers mit einhergehendem Verlust der Kristallinität.^[48,51,56,58,67,105b,122,123,163] In Anbetracht dieser Reagenzien zieht eine Verbindungsklasse besondere Aufmerksamkeit auf sich, die gleichzeitig einen Kompromiss aus Reaktivität und Stabilität bietet: die Alkalimetallbenzylverbindungen.

4.1.2 Alkalimetallbenzylverbindungen

Heutzutage ist der gängigste Ansatz für die Synthese von Benzylverbindungen der schweren Alkalimetalle die Verwendung der bimetalischen Lochmann-Schlosser-Base zur Deprotonierung von Toluol.^[138,164] Frühere Studien fokussierten sich vor allem auf strukturelle Untersuchungen hinsichtlich der schweren Alkalimetallbenzylverbindungen in Kombination mit den polydentaten Aminliganden. So konnten etwa die polymeren Festkörperstrukturen von Benzylnatrium durch die Deprotonierung von Toluol mit *n*-Butylnatrium, in Gegenwart des tridentatenamins PMDTA $[\text{PhCH}_2\text{Na}\cdot\text{PMDTA}]_\infty$ ^[79] (**84**), sowie auch die polymeren Festkörperstrukturen von Benzylkalium und -rubidium $[\text{PhCH}_2\text{K}\cdot\text{PMDTA}]_\infty$ (**85**) und $[\text{PhCH}_2\text{Rb}\cdot\text{PMDTA}]_\infty$ ^[80] (**86**) aufgeklärt werden (s. Schema 4.3). Überraschenderweise führt die Verwendung von TMEDA statt PMDTA im Fall von Benzylnatrium zu einem zyklischen Tetramer, das einen achteckigen Ring aufspannt $[\text{PhCH}_2\text{Na}\cdot\text{TMEDA}]_4$.^[165] Die ersten monomeren Benzylverbindungen der schweren Alkalimetalle konnten durch die Verwendung des Me_6TREN -Liganden, unter Ausbildung der Addukte, synthetisiert werden $[\text{PhCH}_2\text{M}\cdot\text{Me}_6\text{TREN}]$ (M= Na, K; **22**, **23**).^[78] Da aminbasierte Chelatliganden aufgrund ihrer starken Ligand-Metall-Bindung häufig eine veränderte Reaktivität aufweisen und andere Reaktionswege ebnen, ist es erstrebenswert, Liganden mit einer labileren Bindung zum Metallzentrum zu verwenden. Daher besteht ein Bedarf an definierten Benzylmetallverbindungen mit labilen Liganden, da diese nicht nur als Deprotonierungsreagenzien^[166] oder zur Bindung eines Liganden an ein Erdalkalimetall,^[167] ein Übergangsmetall,^[168] ein Lanthanoid^[169] oder ein Actinoid,^[170] sondern auch als Initiatoren für Polymerisationsreaktionen^[171] attraktiv sind. Im Gegensatz zu den aminstabilisierten Derivaten sind nur wenige Beispiele für Alkalimetallbenzylverbindungen mit sauerstoffbasierten Donoren bekannt. Eines der ersten aufgeklärten Beispiele war die Festkörperstruktur von Benzylkalium in THF $[(\text{PhCH}_2\text{K})_2\cdot\text{THF}]_\infty$ (**87**), das sich als Produkt bei der versuchten Darstellung von KSnMe_3 in Toluol und THF ergab.^[81] Im eigenen Arbeitskreis konnte indes eine weitere Festkörperstruktur von Benzylkalium in THF erhalten werden $[(\text{PhCH}_2\text{K})_3\cdot(\text{THF})_4]_\infty$

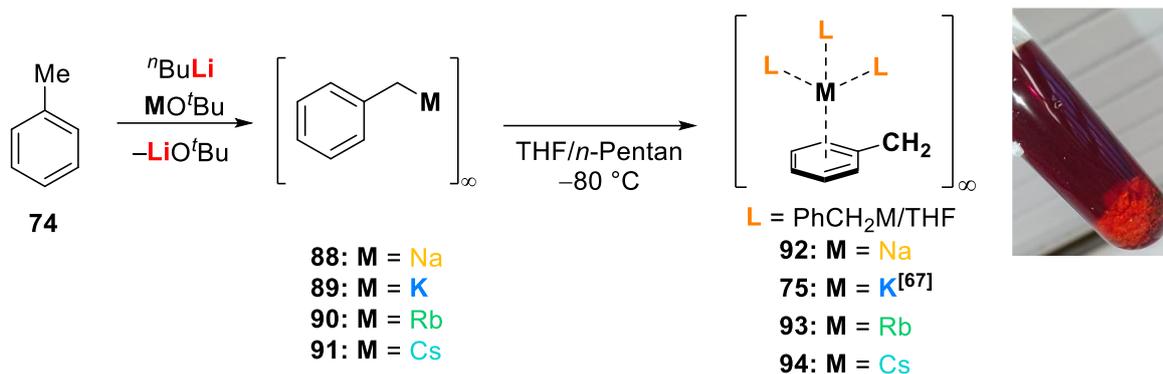
(75), die durch Reaktion der Lochmann-Schlosser-Base mit Toluol in THF gebildet wurde (s. Schema 4.3).^[67] Diese beiden Festkörperstrukturen sind bisher die einzigen Vertreter der etherlöslichen Alkalimetallbenzylverbindungen.

Labile Liganden bieten schwächere Ligand–Metall-Bindungen und können daher leichter Koordinationsstellen freigeben, die für Substrate genutzt werden können. Die Struktur kann Details über den zugehörigen Mechanismus in Lösung offenbaren.



Schema 4.3: Bekannte Molekülstrukturen im Festkörper der schweren Alkalimetallbenzylverbindungen mit Amin- (links) oder THF-Liganden (rechts).

Die Idee in dieser Arbeit war es nun, im Zusammenhang mit früheren Erkenntnissen des eigenen Arbeitskreises, die Benzylverbindungen der schweren Alkalimetalle als potentielle Reagenzien, insbesondere für die Alkalimetall-Vermittlungskemie („Alkali Metal Mediation Chemistry“, AMMC), einsetzen zu können. Deshalb wird im Folgenden erstmals die selektive Synthese der THF-löslichen Benzylmetallverbindungen der Metalle Natrium, Rubidium und Cäsium durch Kristallisation demonstriert. Des Weiteren werden die Molekülstrukturen im Festkörper, Strukturuntersuchungen in Lösung und Anwendungen für organische Transformationen vorgestellt.



Schema 4.4: Synthese der THF-löslichen schweren Alkalimetallbenzylverbindungen aus vorherigen Untersuchungen und die, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Das eingefügte Bild zeigt das THF-Solvat der Verbindung **75** nach Aufnahme des Feststoffs in THF und Überschichtung mit *n*-Pentan.

Im Anschluss an vorherige Arbeiten und zur Erweiterung der Klasse der THF-solvatisierten Benzylmetallreagenzien wurde zunächst versucht, die noch fehlenden Benzylmetallverbindungen zu isolieren.

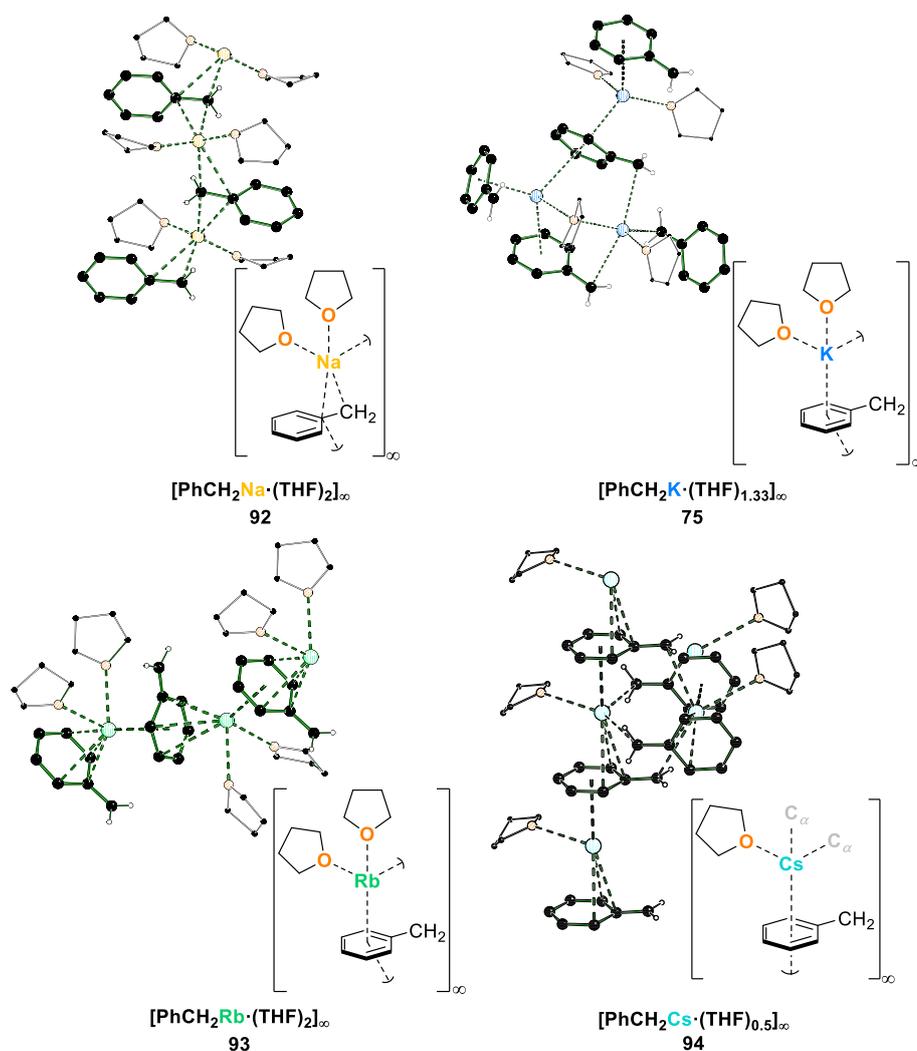


Abb. 4.1: Darstellung der in dieser Arbeit charakterisierten THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen.

Dazu wurde Toluol mit einem bimetalischen Gemisch aus *n*-Butyllithium und Metall-*tert*-butanolat (M = Na, Rb, Cs) umgesetzt, um die entsprechenden Benzylmetallverbindungen **88**, **90**, und **91** als Feststoffe oder als Lösungen in THF zu erhalten. Die anschließende Aufnahme der Feststoffe in frischem, trockenem THF, die Übersichtung mit *n*-Pentan und Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für einige Tage führte zur Bildung der THF-solvatisierten Verbindungen **92**, **93** und **94**. Das Benzylnatrium-Solvat **92** kristallisiert in Form gelber Nadeln aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält das Fragment $[\text{PhCH}_2\text{Na}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$.

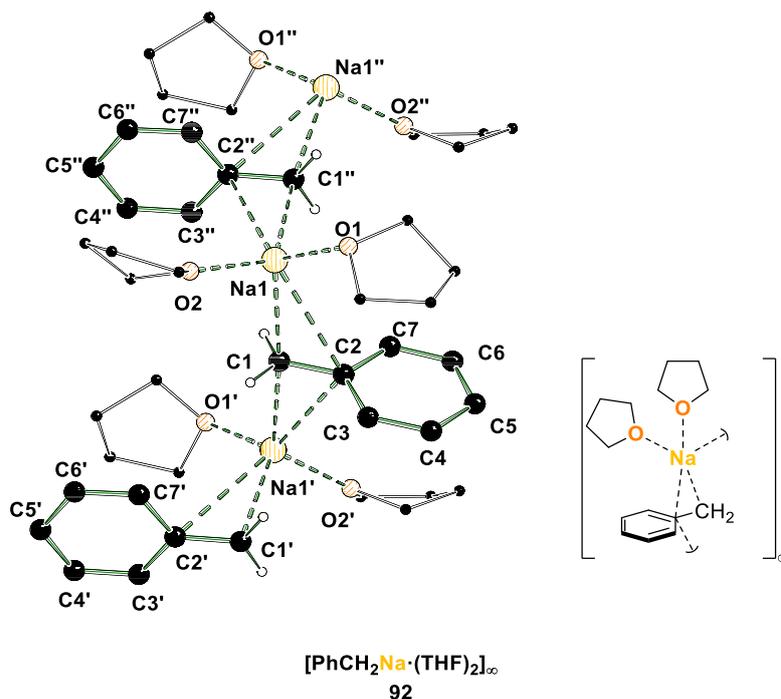


Abb. 4.2: Polymere Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{PhCH}_2\text{Na}(\text{THF})_2]_{\infty}$ (**92**, einige Wasserstoffatome und Fehlordnungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Natriumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1': 1/2+x, 1/2-y, 1-z$; $\#2'': -1/2+x, 1/2-y, 1-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Na1–O1 2.195(1), Na1–O2 2.271(1), Na1–C1 2.543(2), Na1–C2 3.113(2), C1–C2 1.411(2), C2–C3 1.436(2), C2–C7 1.433(2), C3–C4 1.384(2), C4–C5 1.397(2), C5–C6 1.396(2), C6–C7 1.380(2); C1–C2–Na1 53.6(1), C1–C2–C3 123.2(1), C1–C2–C7 122.7(1), C3–C2–C7 114.1(1), C4–C3–C2 122.4(1), C3–C4–C5 121.8(1), C4–C5–C6 117.3(1), C5–C6–C7 121.9(1), C6–C7–C2 122.5(1), O1–Na1–O2 98.2(1).

Die Verbindung bildet im Festkörper ein 1D-Koordinationspolymer in Form einer Zick-Zack-Kette (s. Abb. 4.2) aus, indem das Benzylanion C1–C7 insgesamt vier Kontakte zu zwei Natriumzentren Na1 und Na1' ausbildet. Das Metallkation Na1 ist über der C1–C2-Bindung lokalisiert und bildet einen kurzen Kontakt zum benzylicen Kohlenstoffzentrum und einen langen Kontakt zum *ipso*-Kohlenstoffzentrum aus [Na1–C1 2.543(2) Å; Na1–C2 3.113(2) Å]. Na1' hingegen ist auf der gegenüberliegenden Seite der C1–C2-Bindung lokalisiert und bildet ebenfalls einen η^2 -Kontakt zum Benzylanion aus, wobei eine leichte Verschiebung hin zum *ipso*-Kohlenstoff beobachtet werden kann [Na1'–C1 2.558(2) Å, Na1'–C2 2.859(2) Å]. Das benzyliche Kohlenstoffzentrum ist stark planarisiert

$[\sum^{\circ}(C_1) = 359.9^{\circ}]$ und liegt in einer Ebene mit dem Phenylring [$d = 0.045(1) \text{ \AA}$], was auf eine Ladungsdelokalisierung über das aromatische System verweist. Weiterhin wird dies durch die Deformation des Phenylringes verdeutlicht, indem die $C_{\alpha}-C_{ipso}$ - und $C_{ortho}-C_{meta}$ -Bindungen verkürzt sowie die $C_{ipso}-C_{ortho}$ - und $C_{meta}-C_{para}$ -Bindungen verlängert sind [C1–C2 1.411(2) Å, C3–C4 1.384(2) Å, C2–C3 1.436(2) Å, C4–C5 1.397(2) Å].

Eine ähnliche Koordinationsumgebung für das Metallzentrum kann in der Verbindung **93** beobachtet werden. Das Benzylrubidium-THF-Solvat **93** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan in Form roter Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pna*2₁. Im Einklang mit dem Benzylnatrium-THF-Solvat **92** enthält die asymmetrische Einheit von **93** ebenso ein Metallzentrum, das einerseits durch das Benzylanion und andererseits von zwei THF-Molekülen koordiniert wird und so das Fragment $[\text{PhCH}_2\text{Rb} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ bildet.

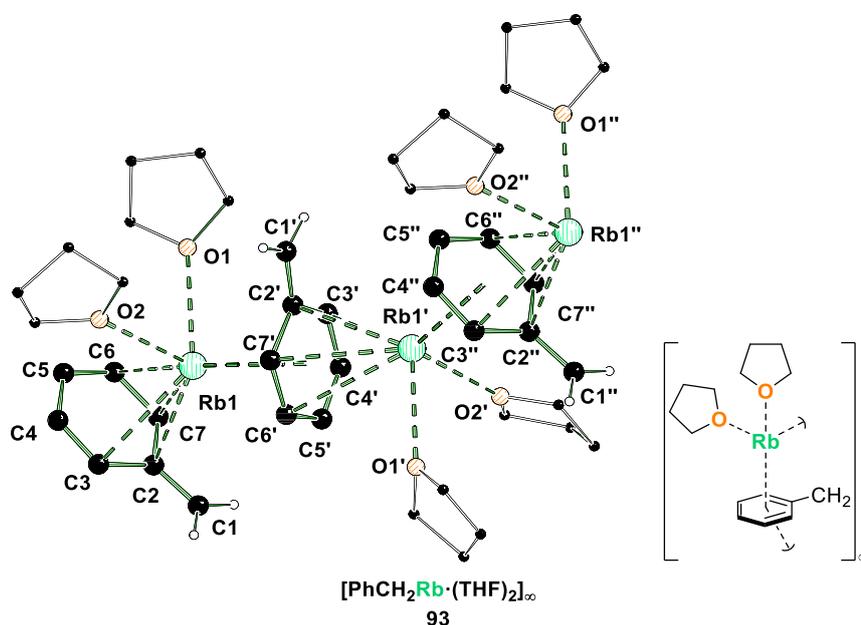


Abb. 4.3: Polymere Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{PhCH}_2\text{Rb} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ (**93**, einige Wasserstoffatome und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Rubidiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': $-x, -y, 1/2+z$; #2': $x, y, 1+z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Rb1–O1 2.812(3), Rb1–O2 2.839(3), Rb1–C2 3.105(6), Rb1–C3 3.269(6), Rb1–C6 3.420(6), Rb1–C7 3.230(6), C1–C2 1.357(8), C2–C3 1.442(9), C2–C7 1.446(11), C3–C4 1.335(11), C4–C5 1.362(14), C5–C6 1.390(11), C6–C7 1.395(9); C1–C2–Rb1 100.7(4), C1–C2–C3 122.7(7), C1–C2–C7 123.5(7), C3–C2–C7 113.7(5), C4–C3–C2 123.0(7), C3–C4–C5 123.4(8), C4–C5–C6 117.1(6), C5–C6–C7 122.5(6), C6–C7–C2 120.2(6), O1–Rb1–O2 79.2(10).

Weiterhin bildet das THF-Solvat **93** ein 1D-Koordinationspolymer, das aus multiplen η -Wechselwirkungen zwischen Metallzentrum und Benzylanion aufgebaut wird. Jedes Rubidiumzentrum weist insgesamt zehn Kontakte zu den Kohlenstoffzentren des Anions auf und wird zusätzlich von jeweils zwei THF-Molekülen koordiniert. Ein wichtiger Unterschied der polymeren Verbindungen **92** und **93** liegt in der Art der Koordination des Anions zum Metall. Während im THF-Solvat des Benzylnatriums **92** die Metallzentren vornehmlich durch die *alpha*- und *ipso*-Kohlenstoffzentren koordiniert werden, werden die Kontakte des Anions zum Metall in der THF-

solvatisierten Benzylrubidiumverbindung **93** ausschließlich mit den Kohlenstoffzentren des Phenylrings ausgebildet, was eine kurze Bindung des Metallkations zum Zentrum des Phenylrings verdeutlicht [Rb1–Cent 3.040(1) Å]. Obwohl das benzyliche Kohlenstoffzentrum leicht aus der Ebene des aromatischen Rings herausragt [$d = 0.156(10)$ Å], ist es planar und gibt einen ersten Hinweis auf eine starke Delokalisierung der negativen Ladung [$\sum^{\circ}_{(C1)} = 360.0^{\circ}$]. Außerdem kann eine starke geometrische Deformation des Anions beobachtet werden, die aus einer Ladungsdelokalisierung resultiert. Mit lediglich 1.357(8) Å ist die C_{α} – C_{ipso} -Bindung kürzer als im THF-Solvat des Benzylkaliums^[67] unserer vorherigen Untersuchungen und stellt damit eine der kürzesten Bindungen dar, die bisher in der Literatur für Benzylmetallverbindungen beobachtet werden konnten. Außerdem sind die C_{ortho} – C_{meta} -Bindungen ebenfalls verkürzt, wohingegen die C_{ipso} – C_{ortho} - und C_{meta} – C_{para} -Bindungen verlängert sind [C3–C4 1.335(11) Å, C2–C3 1.442(9) Å, C4–C5 1.362(14) Å]. Verbindung **93** stellt die bisher erste Benzylrubidium-Verbindung dar, die ausschließlich mit einem etherischen Lösungsmittel und ohne Aminliganden isoliert werden konnte.

In einem starken Kontrast zu den THF-solvatisierten Verbindungen **92** und **93** steht das THF-Solvat des Benzylcäsiums **94**, das aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan in Form orangefarbener Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Benzylanion sowie ein kristallographisch halbbesetztes THF-Molekül, die jeweils das Metallzentrum koordinieren und das Fragment $[\text{PhCH}_2\text{Cs}\cdot(\text{THF})_{0.5}]^{\infty}$ bilden. Die Verbindung bildet im Gegensatz zu den THF-Solvaten **92** und **93** ein 2D-Koordinationspolymer im Festkörper mit einhergehendem Verlust eines THF-Moleküls. Dieses wird durch intermolekulare Kontakte des Cäsiumkations Cs1 mit zwei benzylichen C1-Kohlenstoffzentren benachbarter Benzyleinheiten aufgebaut [Cs1–C1' 3.486(2) Å, Cs1–C1'' 3.592(2) Å]. Insgesamt ist jedes Cäsiumkation von vier Benzylanionen und einem THF-Molekül umgeben. Zusätzlich zu den η^1 -Kontakten mit den benzylichen Kohlenstoffzentren C1' und C1'' bildet das Metallzentrum η^3 - beziehungsweise η^6 -Kontakte mit zwei weiteren Benzyleinheiten aus. Die Koordinationssphäre wird abschließend durch ein σ -koordinierendes Lösungsmittel-Molekül abgesättigt. Das Cäsiumkation Cs1 ist oberhalb des Benzylanions (C1–C7) lokalisiert und ist ausgehend vom Zentrum des Phenylrings in Richtung des *ipso*-Kohlenstoffzentrums verschoben [Cs1–C2 3.267(2) Å, Cs1–C5 3.758(2) Å]. Ausgehend von der benachbarten Benzyleinheit ist das Metallzentrum Cs1 unterhalb des Zentrums des Phenylrings zentriert [Cs1–C2''' 3.578(2) Å, Cs1–C5''' 3.485(2) Å], da die Benzyleinheiten (C1–C7 und C1''–C7'') leicht versetzt zueinander angeordnet sind. Die leichte Verschiebung wird durch die unterschiedlichen Bindungslängen des benzylichen Kohlenstoffzentrums zum nächsten Metallzentrum Cs1'' verursacht.

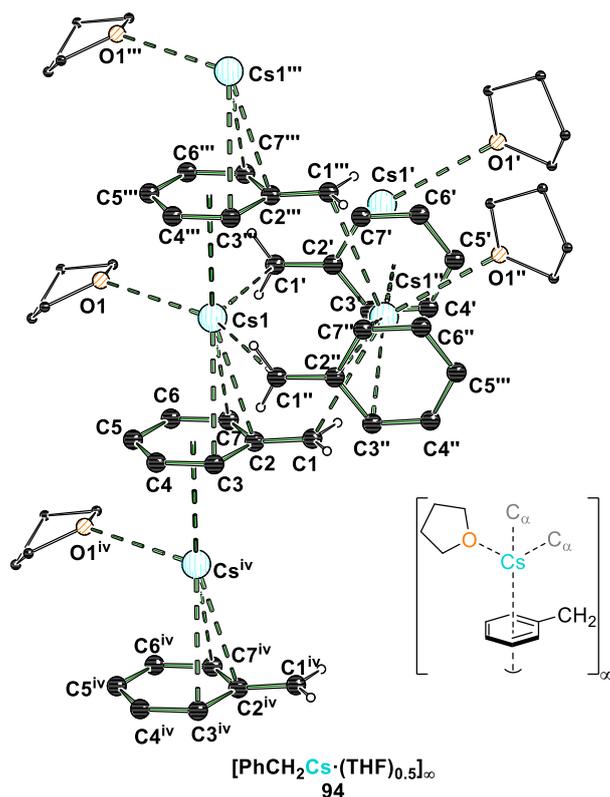


Abb. 4.4: Polymere Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{PhCH}_2\text{Cs}(\text{THF})_{0.5}]_{\infty}$ (**94**, einige Wasserstoffatome und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Cäsiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; $\#2''$: $1-x, y, 1/2-z$; $\#3'''$: $1/2+x, 1/2+y, z$; $\#4^{iv}$: $-1/2+x, -1/2+y, z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cs1–O1 3.159(4), Cs1–C2 3.267(2), Cs1–C3 3.432(2), Cs1–C7 3.372(2), C1–C2 1.381(3), C2–C3 1.445(2), C2–C7 1.442(2), C3–C4 1.379(3), C4–C5 1.401(2), C5–C6 1.401(2), C6–C7 1.378(2); C1–C2–Cs1 101.3(1), C1–C2–C3 123.8(2), C1–C2–C7 122.4(2), C3–C2–C7 113.8(2), C4–C3–C2 122.3(2), C3–C4–C5 122.1(2), C4–C5–C6 117.3(2), C5–C6–C7 121.7(2), C6–C7–C2 122.9(2).

Die Anordnung von vier Metallzentren um ein Benzylanion resultiert in einer leichten Verzerrung seiner planaren Geometrie. Auffällig dabei ist, dass das benzyliche Kohlenstoffzentrum leicht aus der Ebene des Aromaten C2–C7 abknickt [$d = 0.094(3)$ Å], was jedoch in guter Übereinstimmung mit früheren Studien zum THF-Solvat des Benzylkaliums **75** und mit Verbindung **93** steht, in denen ein ähnlich asymmetrisches Benzylanion beobachtet werden kann. Des Weiteren sprechen die typischen Geometrieänderungen des Phenylrings in Gegenwart eines schweren Alkalimetalls für eine starke Ladungsdelokalisierung über das aromatische System. Die Geometrie des benzylichen Kohlenstoffzentrums C1 ist mit einer Winkelsumme von beinahe 360° planar C1 ($\sum_{(C1)} = 359.8^\circ$) und die $C_{\alpha}\text{--}C_{\text{ipso}}$ - sowie $C_{\text{ortho}}\text{--}C_{\text{meta}}$ -Bindungslängen sind mit 1.381(3) Å, 1.379(3) Å und 1.378(3) Å deutlich verkürzt, während die $C_{\text{ipso}}\text{--}C_{\text{ortho}}$ - und $C_{\text{meta}}\text{--}C_{\text{para}}$ -Bindungen typischerweise verlängert sind. Außerdem weichen die Winkel innerhalb des aromatischen Ringes zum Teil deutlich von 120° ab. Für die $C_{\text{ortho}}\text{--}C_{\text{ipso}}\text{--}C_{\text{ortho}}$ und $C_{\text{meta}}\text{--}C_{\text{para}}\text{--}C_{\text{meta}}$ -Winkel können Werte von $113.8(2)^\circ$ beziehungsweise $117.3(2)^\circ$ beobachtet werden, wohingegen größere Winkel für die $C_{\text{ipso}}\text{--}C_{\text{ortho}}\text{--}C_{\text{meta}}$ - und $C_{\text{ortho}}\text{--}C_{\text{meta}}\text{--}C_{\text{para}}$ -Winkel von $122.8(2)^\circ$ und $122.1(2)^\circ$ zu finden sind. Außer als Co-Kristallat konnte bisher noch keine Struktur einer definierten Benzylcäsiumverbindung isoliert und

charakterisiert werden.^[164] Somit stellt das Benzylcäsium-THF-Solvat **94** das erste Beispiel einer nicht-substituierten Benzylverbindung mit dem schwersten, nicht radioaktiven Alkalimetall dar, dessen definierte Form mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie analysiert werden konnte.



Abb. 4.5: Fotografien der kristallinen Verbindungen **75**, **92–94**.

Wie auch in früheren Arbeiten beschrieben, kann die stärkere Ladungsdelokalisierung der negativen Ladung des Benzylanions mit absteigender Gruppe 1 sowohl im Festkörper als auch in Lösung beobachtet werden.^[78,80,172] Aus diesem Grund wurden von den neuartigen THF-Solvaten der Benzylmetallverbindungen **92**, **93** und **94** ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektren in THF-d₈ aufgenommen. Für alle Verbindungen wurde dabei nur ein einzelner Signalsatz beobachtet, der auf eine symmetrische Umgebung für die Benzylanionen in den vorliegenden Aggregaten in Lösung hindeutet. Dennoch sind signifikante Unterschiede je nach Metall offensichtlich. Beim Übergang von Natrium hin zu Cäsium zeigen die ¹H-NMR Spektren eine Protonenverschiebung am carbanionischen Kohlenstoffatom ins Tieffeld. Dementgegen verschieben sich die Signale des Aromaten ins Hochfeld. In den ¹³C-NMR Spektren wird dieser Trend nur anhand der *alpha*- sowie *para*-Kohlenstoffzentren ersichtlich.

Tabelle 4.1: Vergleichende NMR Verschiebungen in THF-d₈ der Verbindungen **75**, **92**, **93**, und **94** mit Benzyllithium (alle Verschiebungen sind in ppm angegeben).

Verbindung	Benzyllithium ^[77]	92	75 ^[67]	93 ^a	94 ^a
Kern	¹ H; ¹³ C				
<i>alpha</i>	1.61; 37.1	1.93; 41.1	2.24; 52.7	2.25; 54.6	2.29; 56.3
<i>ipso</i>	–; 161.2	–; 157.7	–; 152.9	–; 153.2	–; 154.1
<i>ortho</i>	6.12; 116.9	5.85; 113.4	5.60; 111.1	5.47; 111.4	5.35; 112.7
<i>meta</i>	6.36; 128.4	6.14; 126.3	6.12; 130.7	6.02; 130.9	5.96; 131.0
<i>para</i>	5.46; 104.7	5.02; 100.4	4.80; 95.9	4.70; 95.2	4.68; 94.6

^aBeobachtete ¹H-NMR Verschiebung liegen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Harder et al.*^[164]

Eine genauere Betrachtung der chemischen Verschiebungen für das THF-Solvat von Benzylnatrium zeigt, dass die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur eines Benzylanions liegen, das eine leichte Delokalisierung der negativen Ladung aufweist und über einen η^2 -Kontakt das Natriumkation koordiniert. Ein Vergleich mit der chemischen Verschiebung des Benzylnatrium-Me₆TREN-Solvats^[78] zeigt eine signifikante Hochfeldverschiebung für die CH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum (2.51 ppm in C₆D₆ vs. 1.91 ppm in THF-d₈), jedoch verbleiben die Verschiebungen im ¹³C-NMR Spektrum nahezu identisch. Ein Vergleich des Benzylrubidium-THF-Solvats mit einem literaturbekannten PMDTA-Solvat^[80] zeigt indes keinerlei Unterschiede. Die ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR-Verschiebungen stimmen nahezu überein, was vermuten lässt, dass der eingesetzte Ligand keinen Einfluss auf die NMR-Verschiebung hat, beziehungsweise diese ligandunabhängig ist. Auch die späteren Untersuchungen des gefällten, orange-roten Feststoffs der Reaktion von Toluol mit *n*-Butyllithium und einem Rubidiumalkoholat in THF-d₈ durch Harder^[164] stehen im Einklang mit diesen Ergebnissen. Entsprechendes gilt auch für die chemische Verschiebung im ¹H-NMR-Spektrum des Benzylcäsium-THF-Solvats. Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren ist nicht möglich, da andere definierte Benzylcäsium-Verbindungen in der Literatur bisher nicht in diesem Umfang charakterisiert wurden.

Aufgrund der bereits erwähnten schwachen THF–Metall-Bindung und einem einhergehenden Verlust der Kristallinität konnten die Ausbeuten dieser Verbindung lediglich in der Kälte abgeschätzt werden. Das Trocknen der Kristalle im Vakuum war nur bedingt möglich, da die kristalline Verbindung zum einen temperaturlabil ist und zum anderen das THF mit Hilfe des Vakuums leicht abgelöst werden kann. Mittels einer gekühlten Probe des jeweiligen Benzylmetall-THF-Solvats wurden die Ausbeuten auf Werte von 71–83% beziffert.

Inwieweit sich die Bindungslängen, die Ladungsverteilung und die chemischen Verschiebungen in Benzylanionen im Vergleich zu Toluol, in Abhängigkeit des Alkalimetalls, verändern, ist in früheren Studien hinreichend untersucht worden.^[80,173] Dennoch ist unklar, wie sich der Einfluss eines zweiten Metalls oder des koordinierenden Lösungsmittels auf diese Parameter auswirkt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl monomere als auch dimere Struktureinheiten, basierend auf den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und den NMR-spektroskopischen Untersuchungen, modelliert. Ziel war es, ein einfaches molekulares Modell zu finden, das die polymere Struktur so gut es geht wiedergeben kann, wobei das monomere Modell als Ansatz zur Beschreibung der Strukturen in Lösung dient und Informationen über mögliche Reaktivitäten liefern kann, während das dimere Modell als Fragment der Festkörperstruktur betrachtet werden kann und eine detailliertere Analyse der Ladungsverteilungen und Bindungen ermöglicht. Die Modelle wurden mit dem DFT-Hybridfunktional B3LYP^[174] und ergänzender Grimme-Dispersionkorrektur D3^[175] sowie dem Basissatz def2-tzvpp^[176] energieoptimiert. Darüber hinaus wurden NBO-Ladungen auf dem B3LYP/def2-tzvpp-Niveau der beiden Benzyleinheiten im Dimer bestimmt, was die Beobachtung der Ladungsverteilung und einhergehenden Bindungslängenveränderungen ermöglicht.

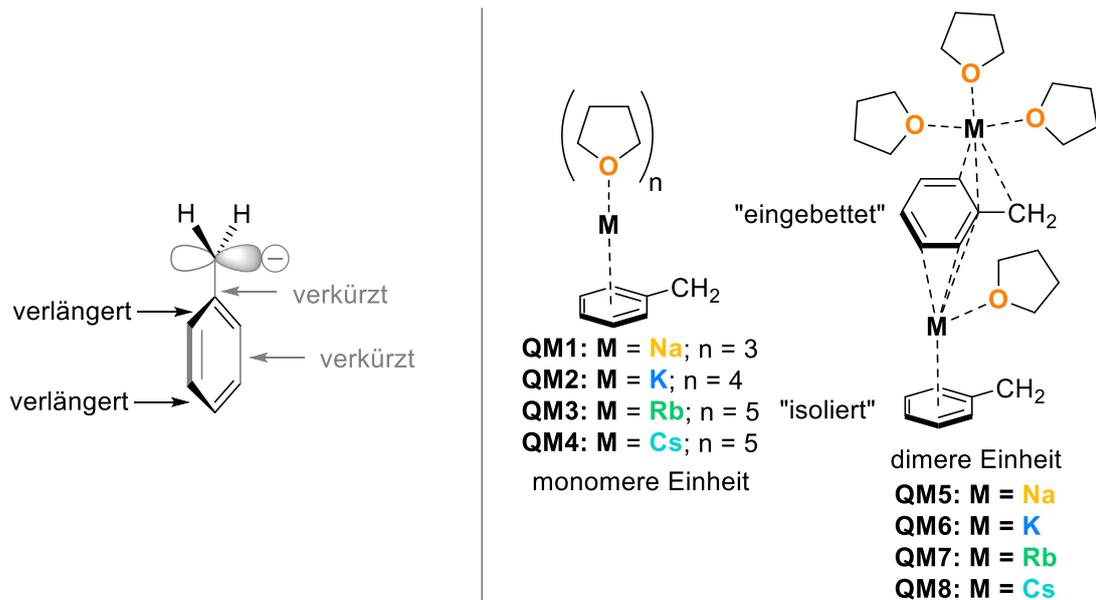


Abb. 4.6: Darstellung des Trends der Bindungslängenänderung im Benzylanion sowie die modellierten monomeren und dimeren Einheiten für die quantenchemischen Berechnungen.

Ein Vergleich der berechneten Monomer-Modelle zeigt eine signifikante Veränderung der Bindungslängen des Benzylanions in Abhängigkeit vom Metall. In allen Berechnungen ist eine Ladungsdelokalisation durch die Veränderung der Bindungslängen zu beobachten. Im Gegensatz zu den monomeren Modellen der Metalle Kalium bis Cäsium sind die Bindungsverkürzungen und -verlängerungen bei Natrium weniger stark ausgeprägt, die auf die geringere Ladungsdelokalisierung bei leichteren Alkalimetallen zurückzuführen sind. Im Aromaten wird eine symmetrische Ladungsverteilung beobachtet, was anhand vergleichbarer Bindungslängen von $C_{ipso}-C_{ortho}$, $C_{ortho}-C_{meta}$ und $C_{meta}-C_{para}$ -Bindungen verdeutlicht wird. Das dimere Modell beinhaltet zwei unterschiedliche Benzylanionen, die einerseits zwischen zwei Metallen „eingebettet“ und andererseits mit nur einem Kontakt zum Metallzentrum „isoliert“ vorliegen. Das „eingebettete“ Benzylfragment weist die gleichen Trends der Bindungslängenveränderungen wie die berechneten monomeren Einheiten auf, während der Trend beim isolierten Fragment signifikant abweicht (s. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Bindungslängen der verschiedenen Benzylfragmente in den berechneten monomeren und dimeren Einheiten (i = isoliert, s = sandwichartig eingebettet). Theorieniveau B3LYP-D3/def2tzvpp.

Berechnungsnummer	M	$C_{\alpha}-C_i$ [Å]	C_i-C_o [Å]	C_o-C_m [Å]	C_m-C_p [Å]
QM1	Na	1.412	1.436	1.383	1.397
			1.436	1.383	1.399
QM2	K	1.389	1.446	1.381	1.404
			1.446	1.381	1.403
QM3	Rb	1.389	1.445	1.380	1.404
			1.445	1.380	1.404
QM4	Cs	1.390	1.444	1.381	1.403
			1.443	1.381	1.404
QM5(s)	Na	1.398	1.438	1.390	1.404
			1.441	1.378	1.395
QM6(s)	K	1.389	1.444	1.383	1.407
			1.444	1.379	1.401
QM7(s)	Rb	1.388	1.447	1.381	1.402
			1.445	1.384	1.405
QM8(s)	Cs	1.391	1.445	1.381	1.399
			1.442	1.385	1.403
QM5(i)	Na	1.384	1.447	1.380	1.408
			1.447	1.380	1.408
QM6(i)	K	1.385	1.446	1.380	1.407
			1.446	1.380	1.406
QM7(i)	Rb	1.392	1.442	1.381	1.404
			1.443	1.381	1.405
QM8(i)	Cs	1.389	1.443	1.380	1.404
			1.444	1.381	1.405

Überraschenderweise weist die berechnete Natriumverbindung im isolierten Benzylfragment die kürzeste $C_{\alpha}-C_{ipso}$ -Bindung auf, da das Anion einen η^6 -Kontakt zum Metallzentrum ausbildet und so eine Delokalisierung der negativen Ladung erzwingt, um die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Metall zu maximieren. Wie erwartet, liegen die Ergebnisse der Berechnungen für die schweren Alkalimetalle (K–Cs) in einem ähnlichen Bereich. Die sandwichartig eingebettete Benzyleinheit zeigt in allen berechneten dimeren Modellen hinsichtlich der Ladungsverteilung eine asymmetrische Deformation des Phenylrings auf. Vergleichbare Bindungslängen wie die $C_{ipso}-C_{ortho}$, $C_{ortho}-C_{meta}$ und $C_{meta}-C_{para}$ -Bindungen unterscheiden sich erheblich, da sowohl die Metallzentren oberhalb als auch unterhalb des Benzylanions nicht zentral über der Mitte des Phenylrings positioniert, sondern zu einer Seite hin verschoben sind, was auf eine asymmetrische Ladungsverteilung in diesem Benzylanion-Fragment zurückzuführen ist. Um die Asymmetrie der Ladungsverteilung zu bestätigen, wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen NBO-Ladungen der dimeren Einheiten berechnet. So unterscheiden sich beispielsweise die NBO-Ladungen der vergleichbaren *ortho*-Kohlenstoffzentren deutlich, weil nur eine Seite des Fragments Kontakte zu beiden Metallzentren ausbildet (s. Abb. 4.7). Am deutlichsten ist dieser Effekt anhand des dimeren Benzylnatrium-Modells zu erkennen, in dem sich insbesondere die *ortho*-, aber auch die *meta*-Positionen hinsichtlich der Ladungsverteilung unterscheiden. Im Vergleich dazu ist im „isolierten“ Fragment keine asymmetrische Verteilung zu erkennen.

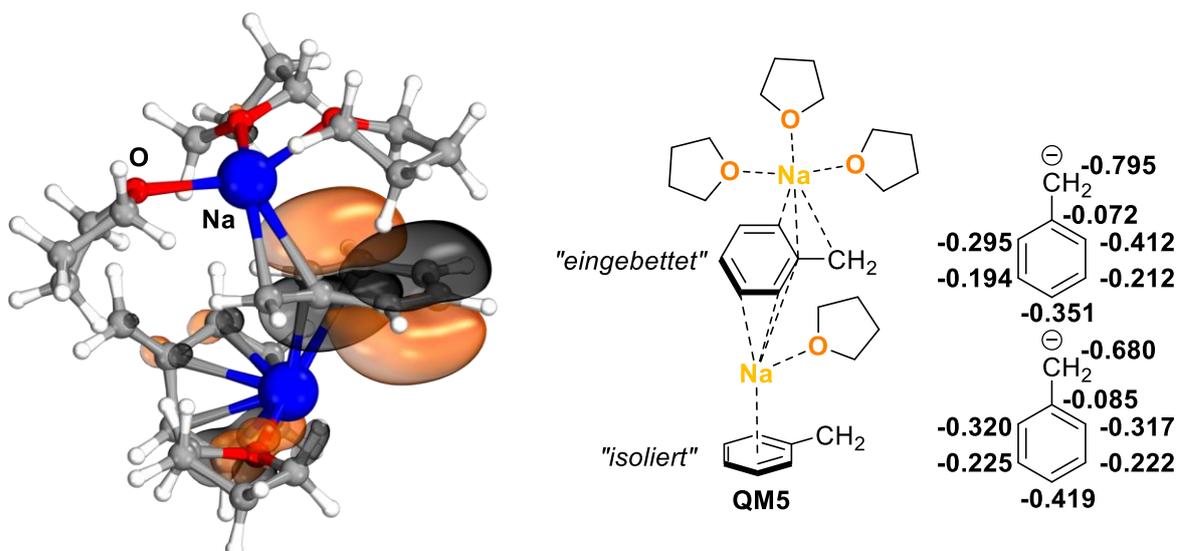


Abb. 4.7: Visualisierung des berechneten dimeren Modells **QM5**, des HOMO-4 der „isolierten“ und sandwichartig „eingebetteten“ Benzylfragmente sowie der NBO-Ladungen vergleichbarer Kohlenstoffzentren der Benzylanionen.

Für die noch schwereren Homologe konnten ähnliche Ergebnisse beobachtet werden. Übereinstimmend mit den vorherigen Resultaten aus den Molekülstrukturen im Kristall und den NMR-spektroskopischen Untersuchungen nimmt die Ladung am benzylichen Kohlenstoffatom in der dimeren Einheit beim Übergang von Natrium zu Kalium sprunghaft ab. Einhergehend kann eine höhere Ladungsakkumulation in *para*-Position für das „eingebettete“ Benzylanion beobachtet werden. Dahingegen ist ein gegenteiliger Effekt im „isolierten“ Benzylanion der dimeren Einheit zu beobachten.

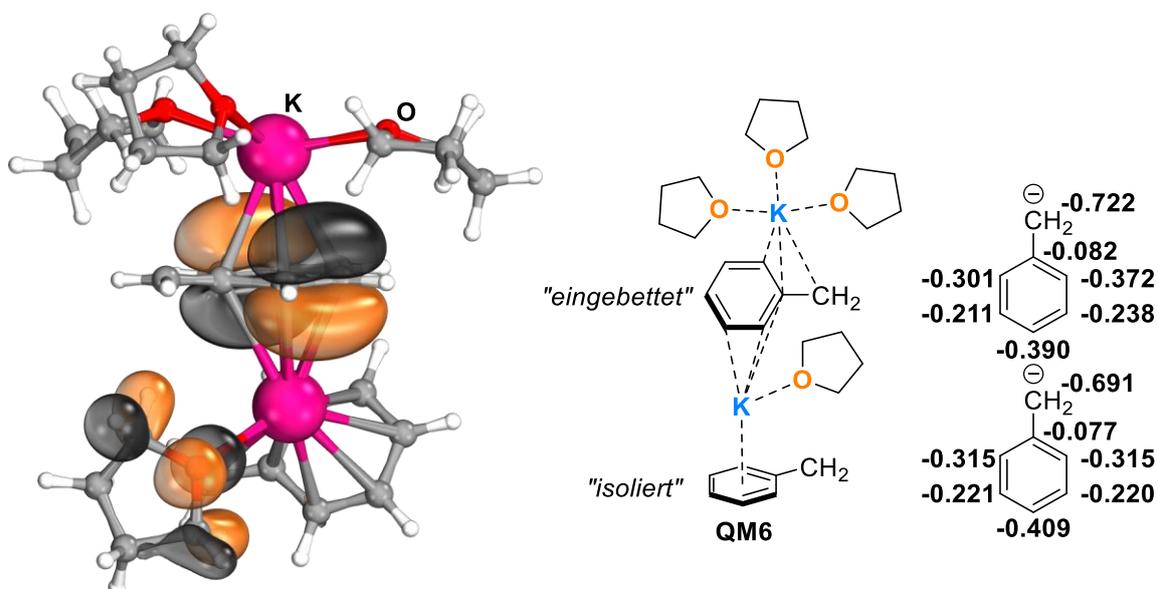


Abb. 4.8: Visualisierung des berechneten dimeren Modells **QM6**, des HOMO-4 der „isolierten“ und sandwichartig „eingebetteten“ Benzylfragmente sowie der NBO-Ladungen vergleichbarer Kohlenstoffzentren der Benzylanionen.

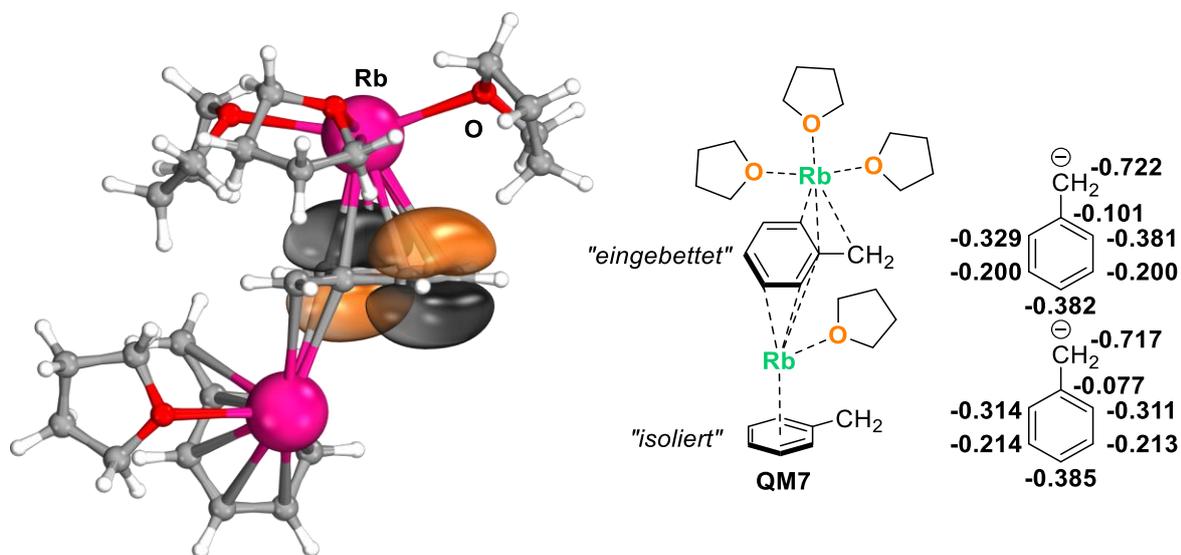


Abb. 4.9: Visualisierung des berechneten dimeren Modells **QM7**, des HOMO-4 der „isolierten“ und sandwichartig „eingebetteten“ Benzylfragmente sowie der NBO-Ladungen vergleichbarer Kohlenstoffzentren der Benzylanionen.

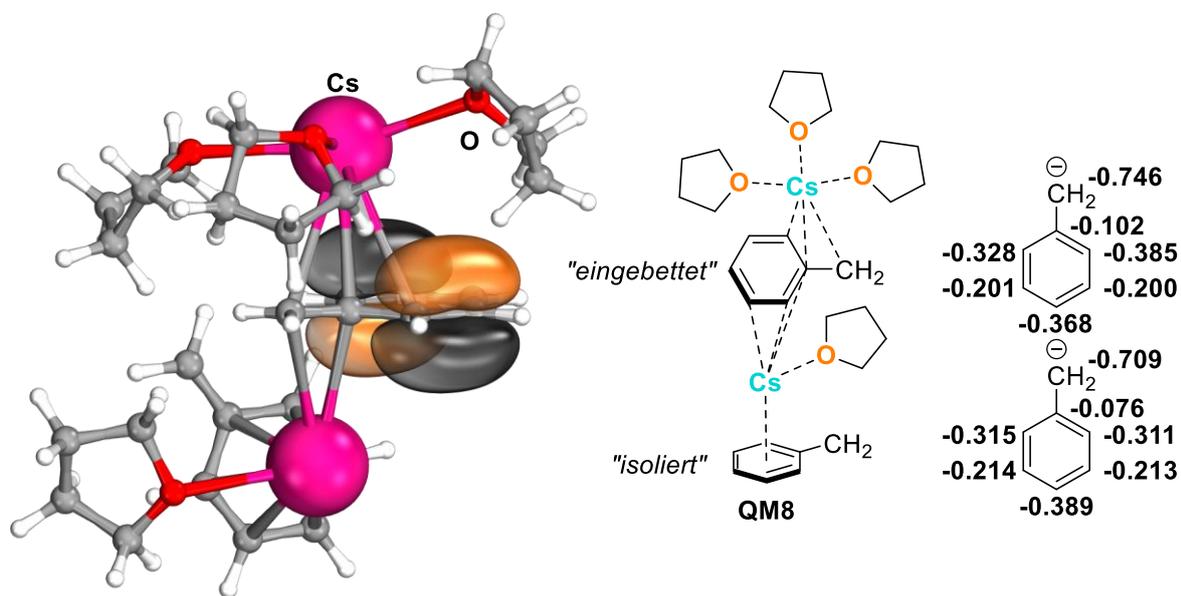


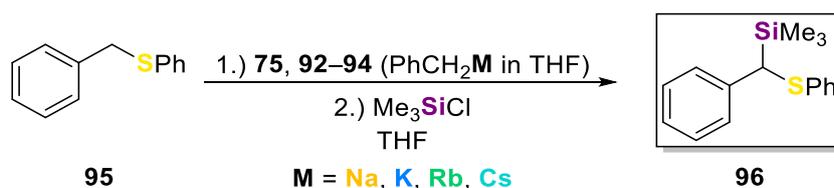
Abb. 4.10: Visualisierung des berechneten dimeren Modells **QM8**, des HOMO-4 der „isolierten“ und sandwichartig „eingebetteten“ Benzylfragmente sowie der NBO-Ladungen vergleichbarer Kohlenstoffzentren der Benzylanionen.

Des Weiteren können die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen auf die experimentell erhaltenen Ergebnisse übertragen werden. Im Festkörper zeigt das Benzylnatrium-THF-Solvat **92** ein symmetrisches Koordinationsmuster, was sich auch in ähnlichen Bindungslängen vergleichbarer Bindungen widerspiegelt. Dementsprechend ist die Ladung symmetrisch über den Aromaten verteilt,

was am besten durch das monomere Modell wiedergegeben wird. Für die Benzylkalium- sowie Benzylrubidium-THF-Solvate ist hingegen eine asymmetrische Ladungsverteilung zu beobachten, die in signifikant unterschiedlichen Bindungslängen vergleichbarer Bindungen resultiert. Das berechnete Modell, das dieser Beobachtung am nächsten kommt, ist die dimere Einheit mit einem eingebetteten Benzylanion. Ähnlich wie in den Festkörperstrukturen der beiden THF-Solvate **75** und **93** liegt die asymmetrische Ladungsverteilung in der asymmetrischen Koordination der Metallzentren begründet. Die experimentellen Daten des Benzylsäium-THF-Solvats **94** zeigen eine symmetrische Delokalisation der negativen Ladung, da vergleichbare Bindungen ähnliche Bindungslängen aufweisen. Die Koordinationssphäre der Benzyleinheiten im Festkörper unterscheidet sich jedoch aufgrund des 2D-Koordinationspolymers maßgeblich von den anderen THF-Solvaten, da jedes Benzylanion von insgesamt vier Metallzentren umgeben ist. Mit Bezug auf die quantenchemischen Berechnungen zeigt eine monomere Benzylsäium-Spezies die größte Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, obwohl das Koordinationsmuster des Benzylsäium-THF-Solvats **94** nicht exakt wiedergegeben werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen den Einfluss der Koordinationsumgebung auf die Ladungsverteilung der Benzylanionen in Abhängigkeit vom Metall verdeutlichen. Eine symmetrische Koordinationssphäre führt zu einer symmetrischen Delokalisierung der negativen Ladung, entsprechend ist das Gegenteil bei einer asymmetrischen Koordinationsumgebung des Benzylanions zu beobachten. Infolgedessen werden die Koordinationsmodi der einzelnen Metalle im Festkörper einerseits am besten durch das monomere Modell (Na, Cs) und andererseits durch das dimere Modell (K, Rb) dargestellt, was sich in den Ladungsverteilungen des Anions widerspiegelt.

Mit der Vervollständigung der lithiumkongeneren Alkalimetallbenzyl-THF-Solvate und den Einblicken in ihre Struktur im Festkörper, in Lösung sowie in ihre elektronische Struktur, wurde im Anschluss ihre Fähigkeit zur Übertragung des Metalls näher untersucht. Zunächst musste ein geeignetes Testsystem gefunden werden, das eine starke C–H-Acidität und das gebildete Anion gleichzeitig eine geringere Brønsted-Basizität aufweist. Somit konnte die Auswahl auf heteroatomstabilisierte Benzylverbindungen beschränkt werden. Letztendlich fiel die Wahl auf Benzylphenylsulfid (**95**), das durch die in Kapitel 2.2.2 erläuterte negative Hyperkonjugation in der Lage ist, die negative Ladung in α -Position zu stabilisieren. Die kristallinen Verbindungen **75** und **92-94** wurden im Folgenden mit frischem, trockenem THF überschichtet und das Substrat **95** zugegeben. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung mit Chlor(trimethyl)silan versetzt und das erhaltene Produkt via GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert.



Schema 4.5: Reaktion von Benzylphenylsulfid (**95**) mit den Alkalimetallbenzyl-THF-Solvaten **75**, **92-94** und anschließender Reaktion mit Chlor(trimethyl)silan.

Das Reaktionsprodukt **96** konnte mit Ausbeuten bis zu 98% isoliert werden. Eine Abhängigkeit der Produktbildung der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung konnte bei der Reaktion nicht beobachtet werden, da Ausbeuten zwischen 90% bis 98% erhalten werden konnten. Erwähnenswert ist jedoch, dass mit der Benzylnatriumverbindung **92** die höchste Ausbeute erhalten werden konnte. Die Reaktion demonstriert, dass die synthetisierten Reagenzien hervorragend für die Vermittlung von Alkalimetallen in Deprotonierungsreaktionen eingesetzt werden können, um neue metallorganische Verbindungen zu synthetisieren. In den nachfolgenden Kapiteln 4.5 und 4.7 wird die weitere Anwendung dieser neuartigen Reagenzien näher erläutert.

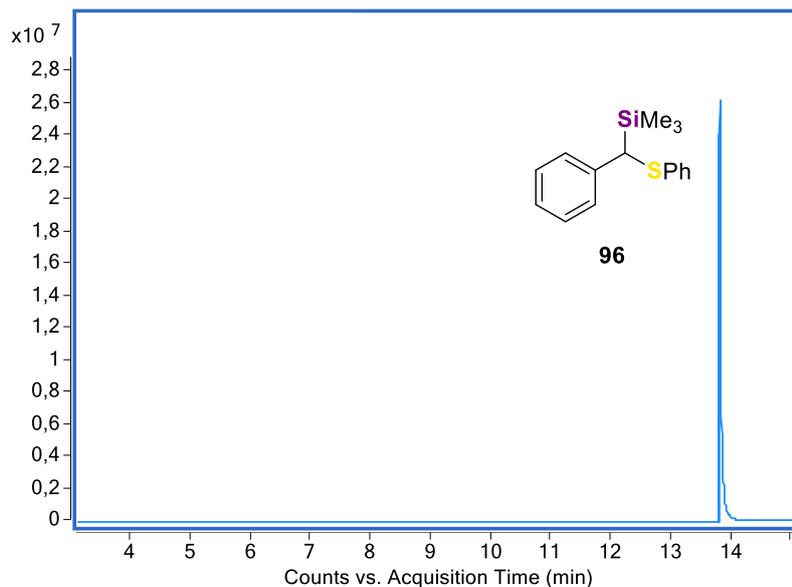


Abb. 4.11: Gaschromatogramm der Verbindung **96** nach der wässrigen Aufarbeitung.

Fazit: Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die selektive Synthese von bisher unbekanntem THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen (Na, Rb, Cs) und damit die Vervollständigung dieser attraktiven Substanzklasse für die Gruppe 1 demonstriert. Einblicke in die Molekülstruktur sowohl im Festkörper als auch in Lösung konnten mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie erhalten werden. Quantenchemische Berechnungen tragen zum Verständnis der asymmetrischen Koordinationsmodi bestimmter Metalle im Festkörper bei, die die Ladungsverteilung im Benzylanion beeinflussen. Insbesondere das Potenzial als Alkalimetallvermittler in Deprotonierungsreaktion ohne multidentate Aminliganden, ein zweites Metall oder Alkoxide und die einfachere Handhabung im Vergleich zu Alkalimetallalkylverbindungen heben diese Verbindungen hervor.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten der Verbindungen **92**, **93** und **94**.

Verbindung	92	93^a	94
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₃ NaO ₂	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ Rb	C ₁₈ H ₂₂ Cs ₂ O
Formelmass [g·mol ⁻¹]	258.32	320.80	520.186
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> na2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.0190(18)	14.9799(6)	9.1835(5)
<i>b</i> [Å]	9.4008(18)	8.6613(5)	8.9470(5)
<i>c</i> [Å]	19.833(8)	11.8341(5)	21.9384(17)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	93.504(3)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1495.1(7)	1535.42(13)	1799.2(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.148	1.388	1.920
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.098	3.218	4.049
<i>F</i> (000)	560.0	664.0	990.5
Kristallgröße [mm ³]	0.444 × 0.432 × 0.096	0.796 × 0.06 × 0.052	0.281 × 0.227 × 0.062
Messbereich 2 θ [°]	4.796 bis 57.996	5.432 bis 61.068	6.36 bis 64.94
Indexbereiche	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Gemessene Reflexe	26067	54880	43677
Unabhängige Reflexe	3965 [<i>R</i> _{int} = 0.0290 <i>R</i> _{sigma} = 0.0196]	4686 [<i>R</i> _{int} = 0.0434, <i>R</i> _{sigma} = 0.0206]	3261 [<i>R</i> _{int} = 0.0401, <i>R</i> _{sigma} = 0.0204]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²		
Daten / Restraints / Parameter	3965/0/182	4686/1/190	3261/69/146
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.050	1.106	1.061
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0286, <i>wR</i> ₂ = 0.0752	<i>R</i> ₁ = 0.0314, <i>wR</i> ₂ = 0.0789	<i>R</i> ₁ = 0.0207, <i>wR</i> ₂ = 0.0451
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0304, <i>wR</i> ₂ = 0.0767	<i>R</i> ₁ = 0.0375, <i>wR</i> ₂ = 0.0813	<i>R</i> ₁ = 0.0255, <i>wR</i> ₂ = 0.0474
Flack-Parameter	0.00(6)	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.20/–0.15	1.10/–0.53	0.86/–1.03

^aZwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.485(15)]

4.2 THF-solvatisierte Benzylmetall-Alkoxid-Addukte der schweren Alkalimetalle: Nebenprodukt oder monometallische Superbase?

In diesem Teil der Arbeit sollte der Einfluss eines Überschusses des eingesetzten Alkalimetallalkoholats auf die Deprotonierung von Toluol untersucht werden. Frühere Studien durch *Lochmann* zeigten bereits indirekt, dass Kaliumalkoholate, durch systematische Addition Addukte mit Benzylkalium ausbilden, jedoch konnte die entsprechende Molekülstruktur im Festkörper bisher nicht aufgeklärt werden.^[138] In diesem Zusammenhang könnten Rückstände des Alkoxids bei der selektiven Synthese der Alkalimetallbenzylverbindung problematisch sein, da sie zur Ausbildung des Alkoxid-Addukts statt der reinen Benzylmetallverbindungen führen könnten. Daher sollte im Folgenden der Effekt des Alkoxids auf die Produktbildung näher untersucht und das gebildete Addukt, wenn möglich, selektiv gebildet werden.

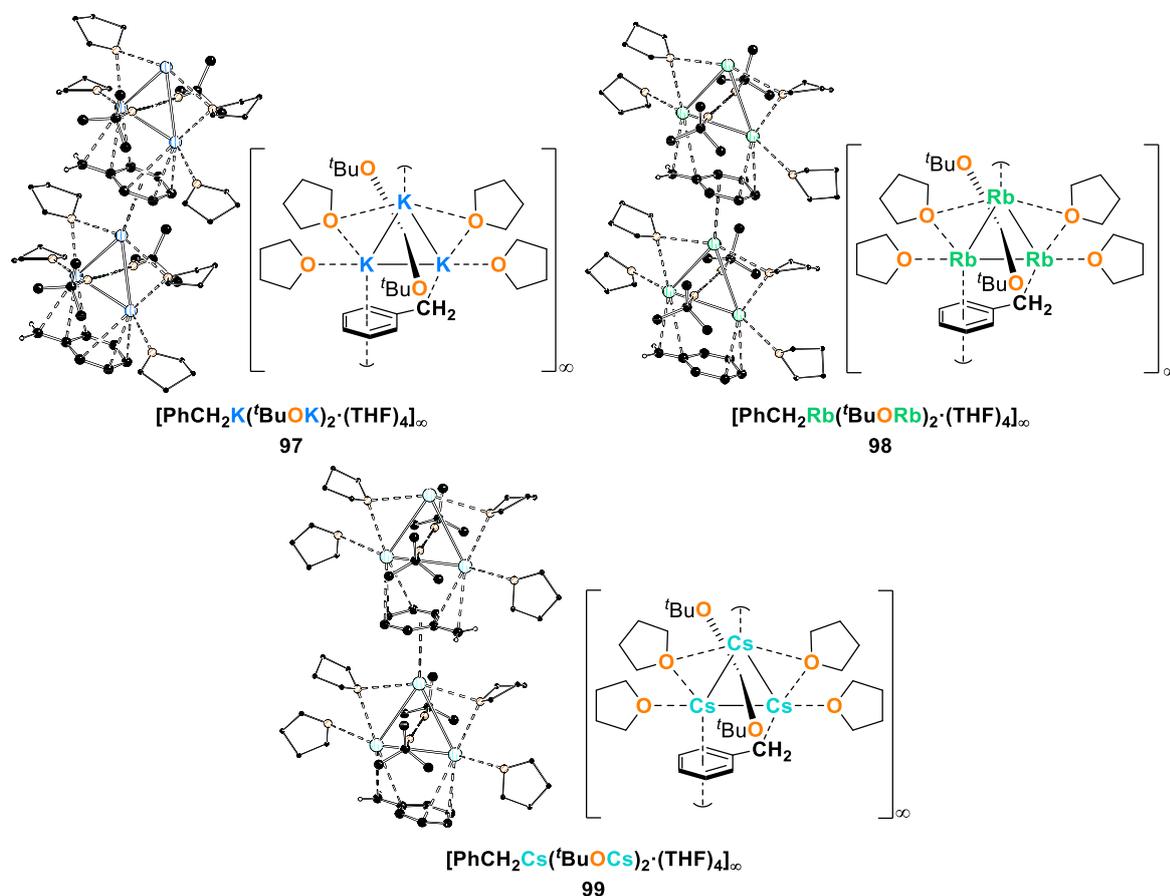


Abb. 4.12: Darstellung der in dieser Arbeit charakterisierten Benzylmetall-Alkoxid-Addukte.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde Toluol mit *n*-Butyllithium und einem Überschuss Kalium-*tert*-butanolat in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, was nach wenigen Sekunden in einer orangefarbenen Lösung resultierte, welche anschließend Kristallisationsstudien unterzogen wurde. Nach einer Lagerung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Plättchen der Verbindung **97** erhalten werden, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Das gebildete Aggregat **97** kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Erfreulicherweise konnte das Intermediat **97** mit der Zusammensetzung $[(\text{PhCH}_2\text{K})(\text{tBuOK})_2(\text{THF})_4]_\infty$ erhalten werden und enthält somit sowohl die

Benzylmetall- als auch die Alkoholatkomponente. Das zentrale Motiv der Molekülstruktur im Festkörper enthält eine Benzylkaliumeinheit, die mit zwei Molekülen Kalium-*tert*-butanolat verknüpft ist. Die Kaliumzentren bilden ein Dreieck, dessen Flächen von den Alkoholatanionen μ^3 -überkappt sind. Jedes Kaliumkation bildet zwei Kontakte zu den jeweiligen Alkoholaten, zwei Kontakte zu koordinierenden THF-Molekülen und π -Wechselwirkungen mit einem Benzylanion aus, das die Koordinationssphäre der Metalle absättigt. Das Metallzentrum K1 ist über einer Hälfte des Benzylanions lokalisiert und bildet mittels η^3 -Koordination Kontakte zum benzyllischen, *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffzentrum aus.

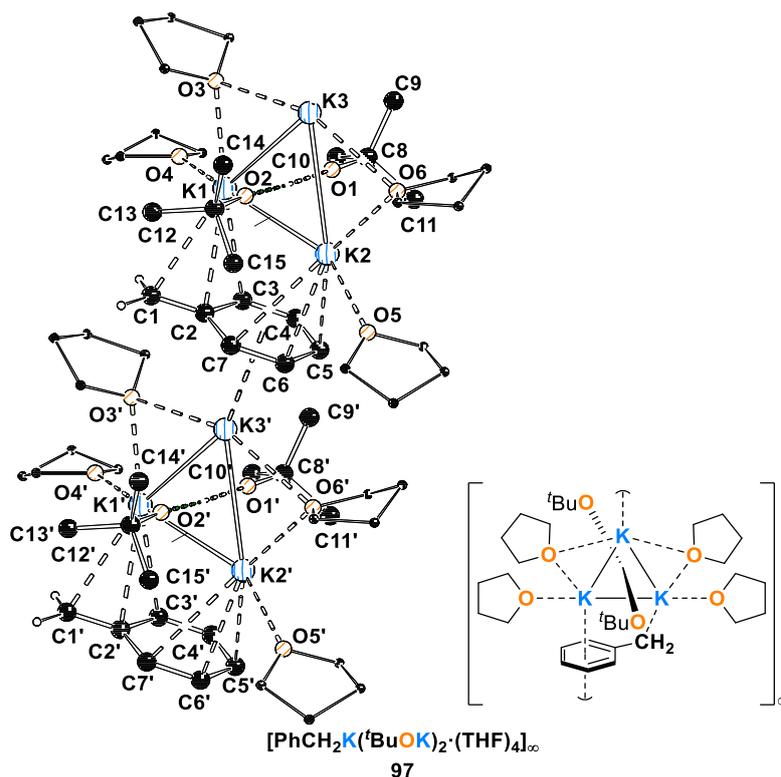


Abb. 4.13: Polymere Struktur von $[\text{PhCH}_2\text{K}(\text{tBuOK})_2(\text{THF})_4]_\infty$ im Festkörper (**97**, einige Wasserstoffatome und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $-1+x, y, z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–K2 3.403(1), K1–K3 3.571(1), K2–K3 3.562(1), K1–O1 2.619(2), K1–O2 2.602(2), K1–O3 2.746(2), K1–O4 2.812(2), K2–O5 2.760(2), K2–O6 2.802(2), K3–O3 2.893(2), K3–O6 3.055(2), K1–C1 3.202(4), K1–C2 3.139(3), K1–C3 3.169(3), K2–C5 3.250(4), K2–C6 3.117(3), K2–C7 3.417(3), K3–C2' 3.236(3), K3–C3' 3.225(3), K3–C4' 3.232(3), K3–C5' 3.250(4), K3–C6' 3.188(3), K3–C7' 3.183(3), C1–C2 1.359(5), C2–C3 1.460(5), C2–C7 1.440(5), C3–C4 1.353(6), C4–C5 1.389(7), C5–C6 1.399(6), C6–C7 1.372(6); C1–C2–C3 124.9(4), C1–C2–C7 123.3(4), C3–C2–C7 111.8(3), C4–C3–C2 122.7(4), C3–C4–C5 123.6(3), C4–C5–C6 116.4(4), C5–C6–C7 121.4(4), C6–C7–C2 124.1(3).

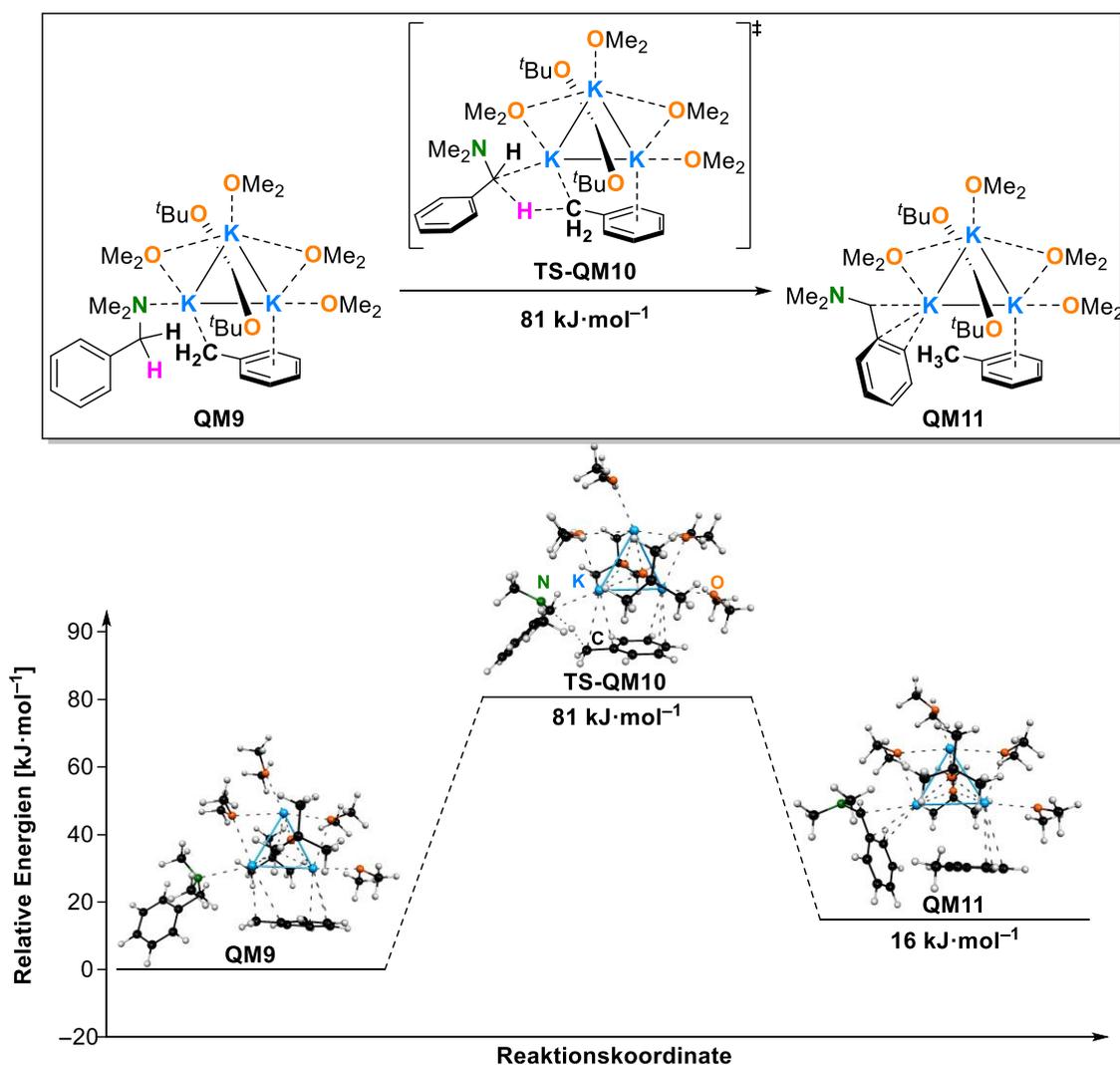
Das Kaliumzentrum K2 ist über der anderen Hälfte des Benzylanions positioniert und wird durch die *meta*-, *ortho*- sowie *para*-Kohlenstoffzentren via η^3 -Kontakte koordiniert. Das Kation K3, an der Spitze des gebildeten Dreiecks, ist unterhalb eines benachbarten Benzylanions lokalisiert und bildet einen η^6 -Kontakt zu diesem aus. Aufgrund der planaren Geometrie des carbanionischen Zentrums [$\Sigma^\circ_{(\text{C}1)} = 358.8^\circ$] und einer verkürzten $\text{C}_\alpha\text{--C}_{\text{ipso}}$ -Bindung mit 1.360(5) Å (C1–C2), die zu den kürzesten

Bindungen ihrer Art für Alkalimetallbenzylverbindungen gehört, die bisher nachgewiesen wurden, ist eine starke Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System zu beobachten. Dies wird weiterhin durch die Position des benzylichen Kohlenstoffzentrums in der Ebene des Aromaten verdeutlicht, das mit 0.022(7) Å kaum aus dieser herausragt. Entsprechend sind die C_{ipso}-C_{ortho}-Bindungen verlängert [C2-C3 1.461(5) Å, C2-C7 1.440(5) Å,] und die C_{ortho}-C_{meta}-Bindungen verkürzt [C3-C4 1.353(6) Å, C6-C7 1.370(6) Å].

Lochmann untersuchte bereits die Bildung des Benzylkaliumalkoxid-Addukts [PhCH₂(^tPeOK)_n]_m durch Zugabe eines Überschusses von Kalium-*tert*-pentoxid zu bereits gebildetem Benzylkalium. Nach der Hydrolyse wurden Toluol und *tert*-Amylalkohol in einem Verhältnis von 1:2 beobachtet.^[138] Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der in dieser Arbeit isolierten Verbindung [PhCH₂K(^tBuOK)₂(THF)₄]_n (**97**), da das stöchiometrische Verhältnis des Addukts, unabhängig von der Verwendung des Kaliumalkoholats, beständig ist. Dennoch ist eine Veränderung der Molekülstruktur im Festkörper, infolge des eingesetzten Lösungsmittels THF als *Lewis*-basisches Additiv, zu erwarten. Untersuchungen zur Struktur in Lösung konnten nicht durchgeführt werden, da die Verbindung **97** nicht selektiv kristallisiert und sich Verbindung **75** ebenfalls bildet. Aufbauende Untersuchungen durch *Tobias Schrimpf* aus dem eigenen Arbeitskreis zeigten indes, dass eine selektive Synthese durch die Verwendung eines noch höheren Überschusses des eingesetzten Kaliumalkoholats möglich ist. Anschließende Untersuchungen zur Bestimmung der Struktur in Lösung erwiesen sich, angesichts einer höheren Löslichkeit und Reaktivität gegenüber THF bei Raumtemperatur, als kompliziert.

Da Verbindung **97** sowohl eine carbanionische als auch eine Alkoholat-Komponente in Kombination mit zwei Metallen aufweist, die auch als monometallische Superbase angesehen werden kann, sollte die Fähigkeit der Deprotonierung durch eine quantenchemische Berechnung auf dem B3LYP-D3/6-311+G(2d,p)-Theorieniveau überprüft werden. Als Testmodell diente *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**), das mit Alkylolithiumverbindungen selektiv in *ortho*-Position, jedoch mit superbasischen Mehrkomponentenmischungen in benzylicher Position deprotoniert werden kann. Die strukturelle Besonderheit eines überbrückenden THF-Moleküls sollte darüber hinaus als Erklärungsansatz für den mechanistischen Verlauf der Deprotonierung dienen. Die Eduktstruktur wurde so modelliert, dass das Amin **64** mit Hilfe des Aminomethyl-Henkels das Kaliumzentrum koordiniert, das mit dem benzylichen, carbanionischen Kohlenstoffzentrum wechselwirkt. Ein Vergleich der Energien zwischen der Eduktstruktur **QM9** und den getrennt voneinander berechneten Verbindungen **64** und **97** zeigt, dass die Koordination desamins mit 42 kJ·mol⁻¹ thermodynamisch begünstigt ist. Die Metallzentren wurden durch die Koordination von DME-Molekülen, zur Vereinfachung des Systems, abgesättigt. Die Optimierung des Grundzustandes zeigte, dass sich das μ²-überbrückende DME-Molekül zum Kaliumzentrum an der Spitze des Dreiecks verschiebt und das vorher σ-koordinierende DME-Moleküle den Platz des überbrückenden DME-Moleküls einnimmt. Ausgehend von diesem Grundzustand konnte ein Übergangszustand sowie eine Produktstruktur modelliert und erfolgreich berechnet werden. Durch die Koordination des Stickstoffzentrums an das Metallzentrum wurde die benzyliche Position desamins **64** in eine räumliche Nähe zum Benzylanion des Benzylkalium-Alkoxid-Addukts **97** gebracht. Die

Deprotonierung erfolgte anschließend unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Übergangszustandes und konnte mit einer Aktivierungsbarriere von $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden. Dementsprechend sollte eine Deprotonierung von DBA mit dem Benzylkalium-Alkoxid-Addukt bei höheren Temperaturen möglich sein. Im Vergleich mit der Eduktstruktur weist die Produktstruktur, die eine neu gebildete Benzylkaliumspezies beinhaltet, mit einem Wert von $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine geringere thermodynamische Stabilität auf. Insgesamt handelt es sich also um eine endotherme Reaktion, die durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Seite des Produkts verschoben werden könnte.



Schema 4.6: Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) mit einem monomeren Fragment des Intermediats **97**. Theorieniveau B3LYP-D3/6-311+G(2d,p).

Ebenso wie die Untersuchung der Verbindung in Lösung wurden Deprotonierungsreaktionen verschiedener Substrate mit dem Alkoxid-Addukt **97** im Rahmen der Masterarbeit von Tobias Schrimpf durchgeführt, weshalb diese Ergebnisse ausschließlich als erste Ansatzpunkte für nachfolgende Studien dienen können.

Die Reaktion wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen auch mit einem Überschuss der Rubidium- sowie Cäsiumalkoholate durchgeführt. Für Rubidium wurde Toluol mit einem Gemisch aus *n*-Butyllithium und einem Überschuss Rubidium-*tert*-butanolat in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Die daraus resultierende orangefarbene Lösung wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, woraufhin sich nach einer Woche orangefarbene Nadeln der Verbindung **98** bildete. Das reaktive Zwischenprodukt kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die asymmetrische Einheit enthält den monomeren Baustein für die Bildung eines 1D-Koordinationspolymers (s. Abb. 4.14).

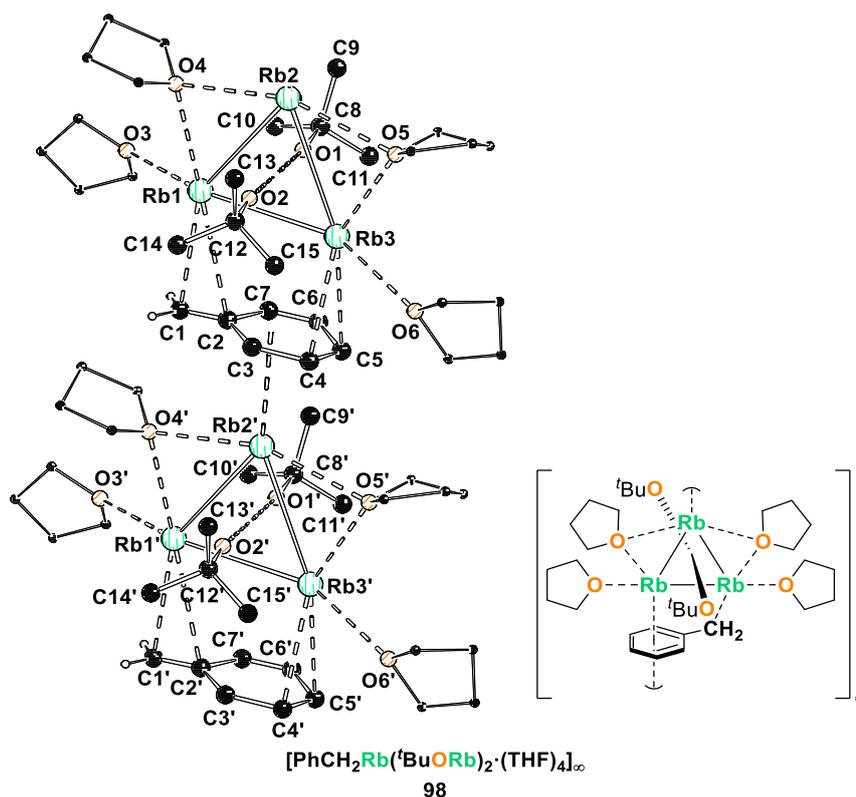


Abb. 4.14: Polymere Struktur von $[\text{PhCH}_2\text{Rb}(\text{tBuORb})_2(\text{THF})_4]_{\infty}$ im Festkörper (**98**, einige Wasserstoffatome und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Rubidiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $-1+x, y, z$). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Rb1–Rb2 3.772(2), Rb1–Rb3 3.684(2), Rb2–Rb3 3.831(2). Rb1–O1 2.757(8), Rb1–O2 2.732(8), Rb1–O3 2.988(11), Rb1–O4 2.945(10), Rb2–O1 2.769(8), Rb2–O2 2.740(8), Rb2–O4 2.975(10), Rb2–O5 3.055(9), Rb3–O1 2.718(8), Rb3–O2 2.774(8), Rb3–O5 3.005(11), Rb3–O6 3.268(19); Rb3–Rb1–Rb2 61.8(3).

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass die erhaltene Verbindung **98** ein Addukt aus Rubidiumalkoxid und Benzylrubidium darstellt $[\text{PhCH}_2\text{Rb}(\text{tBuORb})_2(\text{thf})_4]_{\infty}$, das isostrukturell zu Verbindung **97** ist. Das zentrale Motiv besteht aus einer Benzylrubidium-Einheit und zwei Molekülen Rubidium-*tert*-butanolat, die zusammen ein Dreieck, gebildet aus drei Rubidiumzentren, aufbauen. Die beiden Flächen des gebildeten Dreiecks werden von gegenüberliegenden Alkoholatanionen μ^3 -überkappt. Die Rubidiumatome Rb1 und Rb3 bilden η^2 - beziehungsweise η^3 -Kontakte zum Benzylanion aus, während Rb2 über einen η^6 -Kontakt mit dem Benzylanion eines benachbarten Alkoxid-Addukts wechselwirkt. Die Koordinationsumgebung der Kationen wird durch die

Koordination von THF-Molekülen abgesättigt. Die Sauerstoffzentren O4 und O5 überbrücken jeweils die Rubidiumkationen Rb1 und Rb2 sowie Rb2 und Rb3. Weiterhin werden Rb1 und Rb3 exklusiv von einem weiteren Sauerstoffzentrum eines THF-Moleküls koordiniert. Die Datenqualität der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist aufgrund von Zersetzungsprozessen während der Datenaufnahme und der Fehlordnung des Benzylanions sehr gering, weshalb nur die Konnektivität und lediglich die Bindungslängen und -winkel des Metallfragments angegeben werden können. Analog zur Kaliumverbindung **97** war es nicht möglich das Benzylrubidium-Alkoxid-Addukt selektiv zu kristallisieren, da ein weiteres Strukturmotiv eines reinen Benzylrubidium-THF-Solvats als Nebenprodukt gebildet wurde, welches im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich kurz diskutiert werden soll. Daher war eine NMR-spektroskopische Analyse in Lösung nicht möglich. Die Verbindung **100** kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält den in Abb. 4.15 gezeigten Ausschnitt.

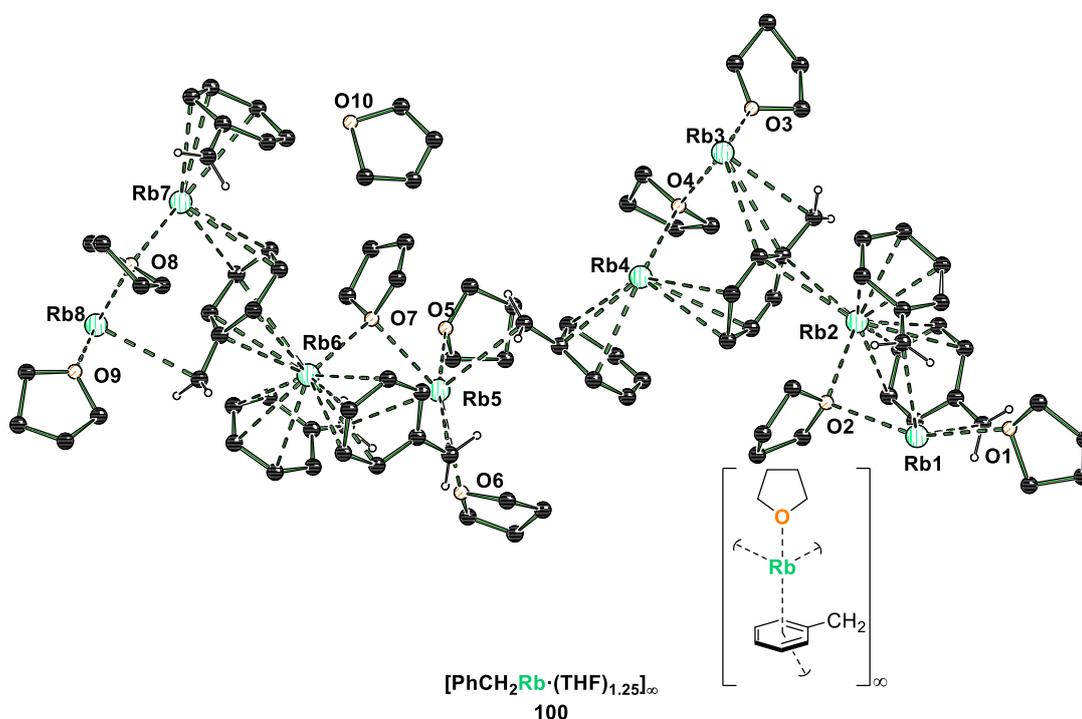


Abb. 4.15: Polymere Struktur von $[\text{PhCH}_2\text{Rb}\cdot(\text{THF})_{1.25}]_\infty$ im Festkörper (**100**, einige Wasserstoffatome Teile des Nummerierungsschemas und Fehlordnungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Aufgrund der geringen Datenqualität kann im Folgenden nur die Konnektivität der Verbindung **100** erörtert werden. Die Rubidiumzentren weisen eine Vielzahl unterschiedlicher Koordinationsumgebungen auf. Jedes Metall wechselwirkt über multi η -Interaktionen mit drei verschiedenen Benzylanion-Einheiten. Die Anzahl der koordinierenden THF-Moleküle variiert, je nachdem wie viele η -Kontakte zwischen Anion und Kation ausgebildet werden, zwischen einem (Rb6), zwei (Rb1) und drei Kontakten (Rb5). Die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Metallzentren werden durch verbrückende THF-Moleküle ermöglicht. Im Vergleich zur bereits diskutierten THF-solvatisierten Benzylrubidiumverbindung **93** führt die im Durchschnitt geringere Anzahl koordinieren-

der THF-Moleküle zu einer weiteren Aggregation und zur Ausbildung eines 3D-Koordinationspolymers.

Ähnlich wie bei den vorherigen Versuchen mit Kalium und Rubidium wurde die Molekülstruktur im Festkörper des Benzylcäsiumalkoxid-Addukts untersucht. Die Reaktion von *n*-Butyllithium und einem Überschuss Cäsium-*tert*-butanolat mit Toluol in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte sofort nach Zugabe zu einer orangefarbenen Lösung. Nach einem Tag bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte ein orangefarbener Feststoff isoliert werden. Das erneute Lösen des Feststoffs in frisch hergestelltem trockenem THF und die Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab Einkristalle des Alkoxid-Addukts als THF-Solvat. Die Verbindung **99** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte der monomeren Einheit, die ein 1D-Koordinationspolymer ausbildet. Das Alkoxid-Addukt $[\text{PhCH}_2\text{Cs}(\text{tBuOCs})_2(\text{THF})_4]_{\infty}$ (**99**) ist isostrukturell zu den zuvor isolierten Alkoxid-Addukten von Kalium und Rubidium. Auch hier ist das zentrale Motiv ein Dreieck aus Cäsiumzentren, dessen Flächen mit gegenüberliegenden *tert*-Butanolatanionen μ^3 -überkappt sind. Jedes Metallzentrum wird weiterhin von zwei THF-Molekülen koordiniert. Das Sauerstoffzentrum O3 bildet einen μ^1 -Kontakt zu Cs1 [2.886(4) Å] aus, während O2 als überbrückendes Sauerstoffzentrum die Metallzentren Cs1 und Cs2 koordiniert [3.106(4) Å, 3.135(5) Å].

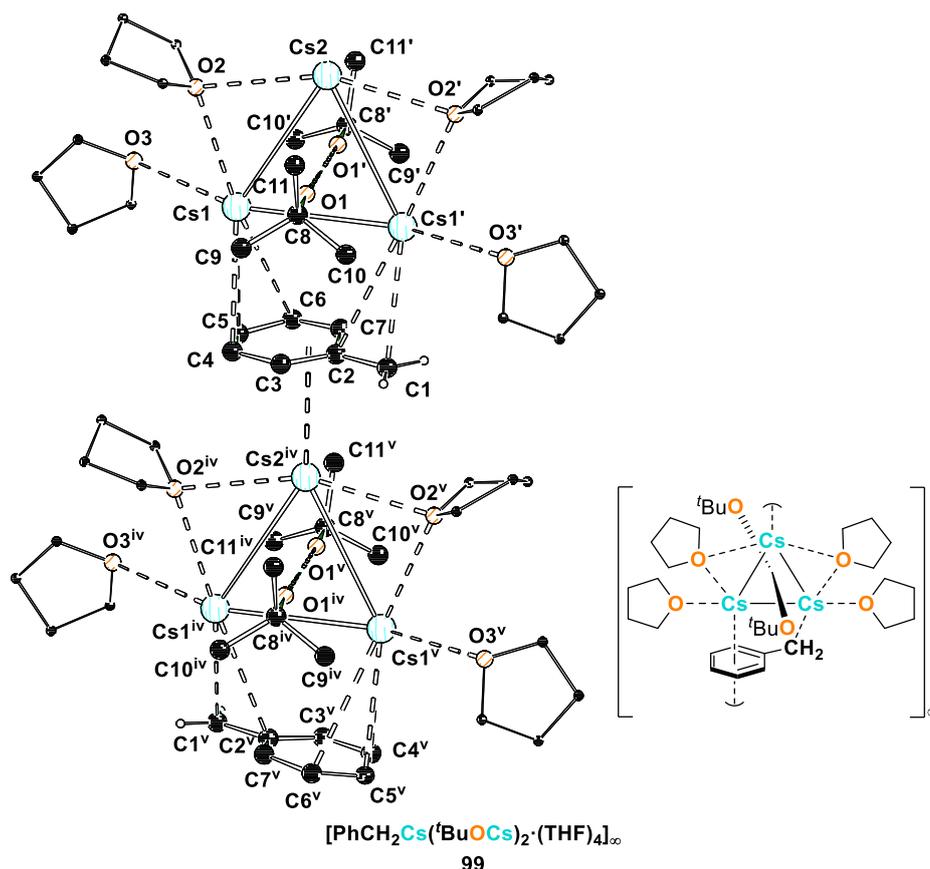


Abb. 4.16: Polymere Struktur von $[\text{PhCH}_2\text{Cs}(\text{tBuOCs})_2(\text{THF})_4]_{\infty}$ im Festkörper (**99**, einige Wasserstoffatome und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Cäsiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x, y, 3/2-z$; $\#4^{\text{iv}}$: $x, 1+y, z$; $\#5^{\text{v}}$: $1-x, 1+y, 3/2-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -

winkel [°]: [°]: Cs1–Cs1' 3.965(1), Cs1–Cs2 4.057(1), Cs1–O1 2.886(4), Cs1–O1' 2.893(4), Cs1–O3 3.288(5), Cs2–O1 2.920(4), Cs2–O2 3.135(5); Cs1'–Cs1–Cs2 60.8(1), O1–Cs1–O2 79.9(1), O1–Cs1–O3 150.5(1). O2–Cs1–O3 70.7(1).

Die Cäsiumkationen Cs1 und Cs1' wechselwirken mit dem Benzylanion C1–C7 mittels η^2 - und η^3 -Kontakten zu den *meta*- und *para*-Kohlenstoffzentren einerseits und zum benzyllischen sowie *ipso*-Kohlenstoffzentrum andererseits. Das Metallzentrum Cs2 wechselwirkt per η^6 -Koordination mit dem Benzylanion eines benachbarten Moleküls, wie es auch in Abb. 4.16 angedeutet ist. Die Benzyleinheit ist über eine zweifache Rotationsachse fehlgeordnet, was eine Diskussion der Bindungslängenveränderung im Anion verhindert. Analog zu den Verbindungen der Benzylkalium- und -rubidium-Alkoxid-Addukte **97** und **98** konnte für die Cäsiumverbindung **99** keine Untersuchung in Lösung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, da das Benzylcäsium-THF-Solvat **94** als Nebenprodukt der Reaktion erhalten werden konnte.

Fazit: Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung eines Überschusses des schweren Alkalimetallalkoholats bei der Deprotonierung von Toluol zur Bildung der Benzylmetallalkoxid-Addukte führt. Beinahe 30 Jahre nach Lochmanns Vorhersage zu diesen Verbindungen konnten die Molekülstrukturen im Kristall endlich aufgeklärt werden. In Verbindung mit den Ergebnissen von Lochmann verdeutlichen die Erkenntnisse dieser Arbeit, warum die Stöchiometrie der Lochmann-Schlosser Base für die Deprotonierung von Toluol äußerst wichtig und die selektive Kristallisation der gewünschten Alkalimetallbenzylverbindung essenziell ist.

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten der Verbindungen **97**, **98** und **99**.

Verbindung	97	98	99
Empirische Formel	C ₃₁ H ₅₇ K ₃ O ₆	C ₃₁ H ₅₇ O ₆ Rb ₃	C ₃₁ H ₅₇ Cs ₃ O ₆
Formelmass [g·mol ⁻¹]	643.06	782.17	924.49
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54178	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.0384(7)	9.6167(8)	25.890(2)
<i>b</i> [Å]	11.2518(9)	13.9647(12)	10.0423(8)
<i>c</i> [Å]	19.6097(15)	16.0235(14)	17.0148(14)
α [°]	99.724(3)	67.000(3)	90
β [°]	90.068(3)	72.862(3)	118.664(3)
γ [°]	112.820(3)	72.521(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	1806.9(2)	1850.4(3)	3881.7(6)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.182	1.404	1.582
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.414	5.301	2.837
<i>F</i> (000)	696.0	804.0	1824.0
Kristallgröße [mm ³]	0.262 × 0.161 × 0.143	1.027 × 0.164 × 0.155	0.488 × 0.431 × 0.167
Messbereich 2 θ [°]	4.162 bis 57.996	6.118 bis 157.95	4.434 bis 57.992
Indexbereiche	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	200907	7696	93470
Unabhängige Reflexe	9603 [<i>R</i> _{int} = 0.0517, <i>R</i> _{sigma} = 0.0189]	7696 [<i>R</i> _{int} = 0.1076, <i>R</i> _{sigma} = 0.0728]	5162 [<i>R</i> _{int} = 0.0641, <i>R</i> _{sigma} = 0.0221]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²		
Daten / Restraints / Parameter	9603/12/415	7696/133/450	5162/136/210
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.084	1.078	1.127
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0572, <i>wR</i> ₂ = 0.1665	<i>R</i> ₁ = 0.1252, <i>wR</i> ₂ = 0.3227	<i>R</i> ₁ = 0.0495, <i>wR</i> ₂ = 0.0986
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0616, <i>wR</i> ₂ = 0.1731	<i>R</i> ₁ = 0.1324, <i>wR</i> ₂ = 0.3271	<i>R</i> ₁ = 0.0594, <i>wR</i> ₂ = 0.1044
Flack-Parameter	–	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.27/–0.64	1.52/–1.24	1.81/–1.92

4.3 Me₆TREN-Solvate der schweren Alkalimetalle: Zugang zu molekularen Benzylverbindungen der schwersten Alkalimetalle?

Wie bereits mit den reinen Alkalimetallbenzyl-THF-Solvaten gezeigt, ist es ein großes Anliegen, die elektronische Situation in Benzylanionen in Abhängigkeit vom assoziierten Metall besser verstehen zu können. Dies kann einerseits mit Hilfe von Untersuchungen im Festkörper sowie in Lösung durchgeführt werden, doch andererseits wird die Kombination mit quantenchemischen Untersuchungen, nicht zuletzt durch den immensen technischen Fortschritt des letzten Jahrzehnts, immer bedeutender. Oftmals stellen molekulare Verbindungen die Grundlage für quantenchemische Untersuchungen dar, um die Berechnungen in der Gasphase oder in Lösung mittels Lösungsmodell nicht zu verfälschen, da beispielsweise polymere Verbindungen im Festkörper in kleinere Aggregate in der Gasphase oder in Lösung aufgebrochen werden. Deshalb ist es erstrebenswert, auch im Festkörper molekulare Verbindungen zu erhalten, damit sich stabilisierende Effekte im einzelnen genauer quantenchemisch untersuchen lassen. Frühere Arbeiten von *Snait* untersuchten die Struktur von Benzylkalium und -rubidium in Gegenwart des tridentaten Aminliganden PMDTA.^[80] Unterstützt durch Einkristallröntgenstrukturanalysen, NMR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen konnte beobachtet werden, dass es signifikante Unterschiede zwischen Lithium sowie Natrium und den schweren Alkalimetallen gibt. Beispielsweise präferieren die leichteren Metalle die Wechselwirkung mit polaren Liganden, wohingegen die Metalle Kalium bis Cäsium die Interaktion mit einem zweiten Carbanion bevorzugen. Die anschließenden Berechnungen wurden mit monomeren Modellen, ohne vollständige Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls, durchgeführt, um die strukturellen Veränderungen in Abhängigkeit des Metalls zu untersuchen. Auch wenn die Trends des Metalleinflusses mit den Ergebnissen der Festkörperuntersuchungen übereinstimmten, konnten keine detaillierteren Angaben zur Bindungssituation gemacht werden, da die polymere Struktur nicht durch die quantenchemischen Untersuchungen reproduziert werden konnte. In den Pionierarbeiten der Gruppe um *Mulvey* gelang es, monomere Verbindungen von Benzyllithium, -natrium und -kalium in Gegenwart des tetradentaten Liganden Me₆TREN zu isolieren und weiter zu charakterisieren, mit dem Fokus den Einfluss der verschiedenen Alkalimetalle auf das Benzylanion zu untersuchen. Dabei konzentrierte sich die Arbeit nicht nur auf die Veränderungen der Bindungslängen im Festkörper, sondern auch auf die chemische Verschiebung in Lösung. Die Veränderung des Metalls führt zu einer signifikanten Verschiebung nicht nur im ¹³C-NMR-Spektrum, indes auch im ¹H-NMR-Spektrum.^[78] Trotz der nachgewiesenen molekularen Verbindungen im Festkörper sowie in Lösung wurden keine unterstützenden quantenchemischen Berechnungen im Festkörper hinsichtlich der Bindungssituation durchgeführt.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden im Rahmen dieser Arbeit einerseits Studien zu molekularen Benzylverbindungen der Metalle Rubidium sowie Cäsium und des Weiteren quantenchemische Berechnungen zur Bindungssituation der Alkalimetallbenzyl-Me₆TREN-Solvate der Metall Lithium bis Cäsium durchgeführt. Zu Beginn der Untersuchungen sollten die Molekülstrukturen von Benzylrubidium und -cäsium in Kombination mit dem tetradentaten

Aminliganden Me_6TREN aufgeklärt werden. Dazu wurde Toluol mit Rubidium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium in THF umgesetzt und das Amin bei -80°C hinzugegeben. Eine anschließende Lagerung der roten Reaktionslösung bei -80°C führte nach einem Tag zur Bildung von orangefarbenen Plättchen, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **101** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$. Das kristallisierte Produkt erwies sich als Benzylrubidium- Me_6TREN -Solvat $[\text{PhCH}_2\text{Rb}\cdot(\text{Me}_6\text{TREN})]_4$ (**101**), das unerwarteterweise als ringförmiges Tetramer im Festkörper charakterisiert werden konnte (s. Abb. 4.17). Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls.

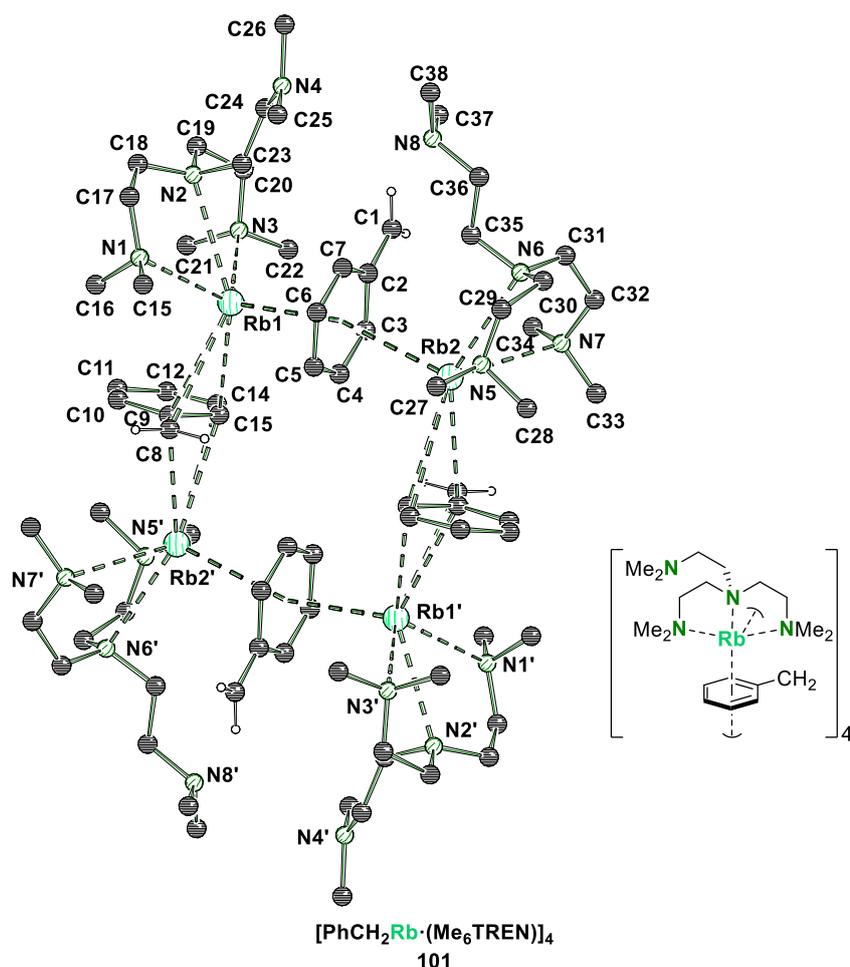


Abb. 4.17: Molekülstruktur von $[\text{PhCH}_2\text{Rb}\cdot(\text{Me}_6\text{TREN})]_4$ im Festkörper (**101**, einige Wasserstoffatome, Fehlorderungen und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Rubidiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 1-x, 1-y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rb1-N1 2.986(2), Rb1-N2 3.148(2), Rb1-C2 3.382(2), Rb1-C3 3.242(2), Rb1-C4 3.184(2), Rb1-C5 3.270(2), Rb1-C6 3.389(2), Rb1-C7 3.440(2), Rb1-C8 3.315(2), Rb1-C9 3.252(2), Rb1-C14 3.337(2), C1-C2 1.375(2), C2-C3 1.442(2), C3-C4 1.373(2), C4-C5 1.401(2), C5-C6 1.404(3), C6-C7 1.370(3), C7-C2 1.447(2); C1-C2-Rb1 115.9(1), C1-C2-C3 123.0(2), C1-C2-C7 126.7(2), C3-C2-C7 113.3(2), C4-C3-C2 122.8(2), C3-C4-C5 122.1(2), C4-C5-C6 116.8(2).

Ähnlich wie im TMEDA-Solvat des Benzylnatriums^[165] bildet das zentrale Motiv der Verbindung **101** im Festkörper einen Achtring, der aus alternierenden Kontakten von Rubidiumzentren und Benzylianionen aufgebaut ist. Jedes der Rubidiumzentren wird von zwei Benzylianionen und einem Molekül des Chelatliganden koordiniert. Dementsprechend ist jedes Benzylianion von zwei Metallzentren umgeben, weist jedoch unterschiedliche Koordinationsmodi zu den Kationen auf. Beispielsweise wechselwirkt der Phenylring C2–C7 des Anions mit den Rubidiumzentren Rb1 und Rb2 mittels η^6 -Kontakt [Rb1–Cent 3.007(1), Rb2–Cent 3.140(1) Å], wohingegen das Anion C8–C14 über eine η^3 -Koordination mit den Metallzentren Rb1 und Rb2' wechselwirkt. Die Kontakte zu Rb1 werden dabei über das benzyliche, *ipso*- sowie *ortho*-Kohlenstoffzentrum und die Kontakte zu Rb2' über das *ipso*-, *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffzentrum ausgebildet. Abgesättigt wird die Koordinationssphäre des Metalls durch eine σ^3 -Koordination des tetradentaten Aminliganden. Hier koordinieren lediglich das zentrale Stickstoffatom sowie zwei Dimethylaminoethyl-Henkel das Zentralatom, während der dritte Henkel mit den Stickstoffzentren N4 beziehungsweise N8 zwar nicht das Metall koordiniert, dennoch das Molekül nach außen hin abschirmt. Des Weiteren können strukturelle Hinweise auf eine starke Delokalisierung der negativen Ladung in den vorliegenden Benzylianionen beobachtet werden. Die Winkelsummen an den carbanionischen Zentren [$\sum^{\circ}(C1) = 359.8^{\circ}$, $\sum^{\circ}(C8) = 360.0^{\circ}$] deuten auf ein stark planarisiertes Kohlenstoffzentrum hin, das eine Delokalisierung der Ladung durch Überlappung der senkrecht stehenden p_z -Orbitale begünstigt. Darüber hinaus weist das Benzylianion eine starke geometrische Deformation auf. In Analogie zu den zuvor betrachteten Alkalimetallbenzyl-THF-Solvaten sind die C_{α} - C_{ipso} - sowie die C_{ortho} - C_{meta} -Bindungen verkürzt [C1–C2 1.375(2) Å, C6–C7 1.370(3) Å] und die C_{ipso} - C_{ortho} - sowie C_{meta} - C_{para} -Bindungen verlängert [C2–C3 1.442(2) Å, C4–C5 1,401(2) Å]. Die Winkel innerhalb des Phenylrings weichen außerdem von 120° ab, da die C_{ortho} - C_{ipso} - C_{ortho} und C_{meta} - C_{para} - C_{meta} -Winkel Werte von $113.3(2)^{\circ}$ beziehungsweise $116.8(2)^{\circ}$ annehmen, wohingegen größere Winkel für die C_{ipso} - C_{ortho} - C_{meta} - und C_{ortho} - C_{meta} - C_{para} -Winkel von $122.8(2)^{\circ}$ und $122.1(2)^{\circ}$ beobachtet werden können.

Zur Vervollständigung der Reihe der Alkalimetallbenzyl-Me₆TREN-Solvate wurde weiterhin versucht, die Festkörperstruktur der entsprechenden Benzylcäsiumverbindung aufzuklären. In Analogie zum Versuch mit Benzylrubidium wurde Toluol mit Cäsium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium in THF bei -80°C versetzt. Anschließend wurde Me₆TREN zugegeben und nach Lagerung bei -80°C konnten nach einem Tag Einkristalle in Form orangefarbener Plättchen erhalten werden, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **102** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pc*. Nach erfolgter Analyse erwiesen sich die Plättchen als ein Benzylcäsium-Me₆TREN-THF-Solvat $[(\text{PhCH}_2\text{Cs})_4 \cdot (\text{Me}_6\text{TREN})_3(\text{THF})_3]_{\infty}$ (**102**), das entgegen den Erwartungen eine polymere Struktur im Festkörper ausbildet. Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt vier Benzylcäsium-Einheiten, deren Metallzentren alle unterschiedliche Koordinationsumgebungen aufweisen (s. Abb. 4.18).

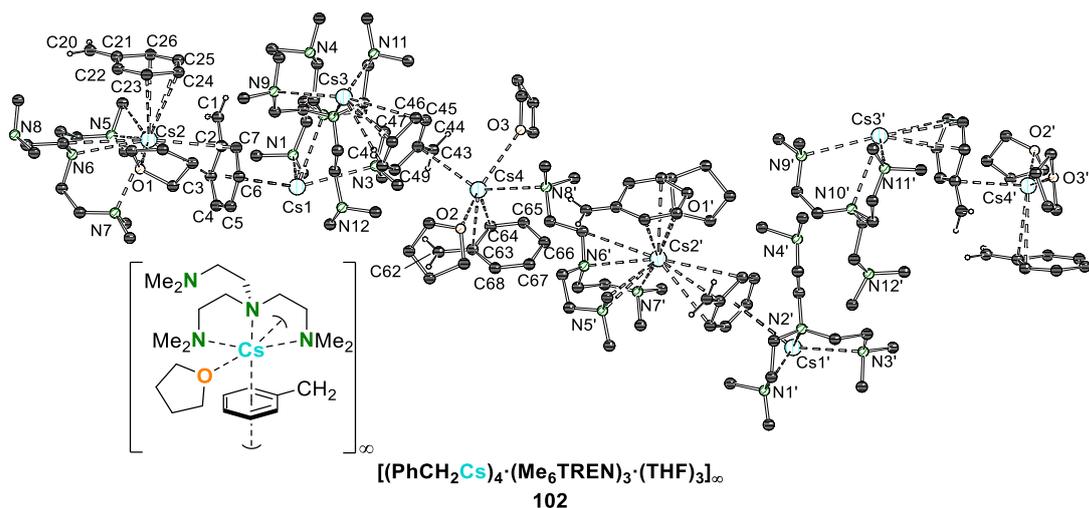


Abb. 4.18: Molekülstruktur von $[(\text{PhCH}_2\text{Cs})_4 \cdot (\text{Me}_6\text{TREN})_3 \cdot (\text{THF})_3]_\infty$ im Festkörper (**102**, einige Wasserstoffatome, Fehlordnungen und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Cäsiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1+x$, $1-y$, $-1/2+z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cs1–N1 3.234(12), Cs1–N1 3.237(14), Cs1–N3 3.279(15), Cs1–C2 3.550(15), Cs1–C3 3.512(17), Cs1–C4 3.462(19), Cs1–C5 3.504(18), Cs1–C7 3.554(16), Cs2–O1 3.213(12), C1–C2 1.36(3), C2–C3 1.42(2), C3–C4 1.45(2), C4–C5 1.33(3), C5–C6 1.41(2), C6–C7 1.39(2), C7–C2 1.44(2); C1–C2–Cs1 114.4(11), C1–C2–C3 123.5(16), C1–C2–C7 121.6(16), C3–C2–C7 114.9(16), C2–C3–C4 119.9(15), C5–C4–C3 123.4(16), C4–C5–C6 117.7(17), C6–C7–C2 122.4(14).

Im Allgemeinen wird jedes Metallzentrum von zwei Benzylanionen via multipler η -Wechselwirkungen koordiniert. Die Sättigung der Koordinationsphäre erfolgt in Verbindung **102** auf unterschiedlichste Weise. Das Metallzentrum Cs1 wird zum einen durch die Benzylanionen C1–C7 und C20–C26 durch einen η^5 - beziehungsweise η^4 -Kontakt koordiniert. Zum anderen sättigt der Chelatligand Me₆TREN mit Hilfe einer σ^3 -Koordination die Umgebung des Metalls ab. Das Benzylanion C1–C7 interagiert über eine η^3 -Wechselwirkung mit dem nächsten Cäsiumzentrum Cs2, das zusätzlich durch ein weiteres Benzylanionen η^4 -koordiniert wird. Außerdem koordinieren sowohl das Amin mittels σ^3 - und das Sauerstoffzentrum eines THF-Moleküls per σ^1 -Koordination an das Metallzentrum. Wie es schon im Me₆-TREN-Solvat des Benzylrubidiums zu beobachten war, koordinieren lediglich das zentrale Stickstoffzentrum sowie zwei der drei Dimethylaminoethyl-Henkel das Kation. In diesem Fall koordiniert der dritte Henkel ein weiteres Metallkation Cs4, das weiterhin durch zwei Sauerstoffatome der THF-Moleküle und zwei Benzylanionen (C43–C49, C62–C68) über zwei η^5 -Wechselwirkungen koordiniert wird. Das Anion C43–C49 koordiniert darüber hinaus das Cäsiumzentrum Cs3 und bildet einen η^4 -Kontakt zum Metall aus. Die Koordinationsphäre wird durch die η^5 -Wechselwirkung mit einem weiteren Benzylanion C62–C68 und eine σ^3 -Koordination des Aminliganden abgesättigt. Durch die beschriebenen Wechselwirkungen baut sich ein 2D-Koordinationspolymer auf, in denen das Metallzentrum entweder keinen, einen oder sogar zwei Kontakte zu Sauerstoffzentren ausbildet. Auch in dieser Verbindung lassen sich Hinweise auf die Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System finden. Zwar kann die Winkelsumme am carbanionischen Zentrum nicht genau bestimmt werden, da die Wasserstoffatome in der Strukturverfeinerung nicht frei verfeinert

werden konnten, jedoch lassen sich typische geometrische Deformationen des Phenyrrings beobachten. Aufgrund der geringen Datenqualität können keine exakten Werte, jedoch die Trends der Bindungslängenveränderung diskutiert werden. So sind auch in Verbindung **102** die C_{α} - C_{ipso} - sowie die C_{ortho} - C_{meta} -Bindungen verkürzt und die C_{ipso} - C_{ortho} - sowie C_{meta} - C_{para} -Bindungen verlängert. Des Weiteren können größere Winkel um die *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome beobachtet werden, während die Winkel um die *ipso*- und *para*-Kohlenstoffzentren kleinere Werte aufweisen.

Um die Ladungsdelokalisierung nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung zu beobachten wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen in THF- d_8 durchgeführt. Analog zu den Alkalimetallbenzyl-THF-Solvaten konnte für beide Me_6TREN -Solvate **101** und **102** nur ein Signalsatz für das Benzylanion in den vorliegenden Aggregaten in Lösung beobachtet werden. Während im 1H -NMR Spektrum für das benzyliche Kohlenstoffzentrum sowohl in der Rubidium-, als auch in der Cäsiumverbindung eine leichte Verschiebung des NMR-Signals ins Tieffeld ersichtlich wird (CH_2 : 2.23 ppm, 2.34 ppm), ist für die aromatischen Protonen eine Verschiebung ins Hochfeld zu erkennen (H_{para} : 4.67 ppm, 4.81 ppm). Einhergehend kann dieser Trend auch im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden, jedoch ausschließlich für das benzyliche, das *ipso*- sowie das *para*-Kohlenstoffzentrum (C_{α} : 54.3 ppm, 56.8 ppm; C_{ipso} : 153.8 ppm, 153.8 ppm; C_{para} : 94.8 ppm, 95.2 ppm). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Delokalisierung der negativen Ladung. Aufgrund der Verschiebung der Elektronendichte in das aromatische System werden die benzyliche und *ipso*-Position entschirmt, wohingegen insbesondere die *para*-Position von der zusätzlichen Elektronendichte abgeschirmt wird.

Nachdem die Reihe der Alkalimetallbenzylverbindungen in Kombination mit dem Chelatliganden Me_6TREN vervollständigt und die Untersuchungen im Festkörper und in Lösung erfolgreich waren, sollte in einem nächsten Schritt die Bindungssituation der Benzylanionen in Abhängigkeit vom Metall mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen näher analysiert werden. Ein Parameter, der sehr sensitiv auf die Beeinflussung des elektronischen Systems reagiert, ist die chemische Verschiebung. Deshalb wurde zunächst versucht, die chemische Verschiebung der Alkalimetallbenzyl- Me_6TREN -Solvate quantenchemisch zu reproduzieren. Hierzu wurden monomere Verbindungen modelliert, in Abhängigkeit der Metalle auf dem M062X/6-311+G(2d,p)- oder M062X/def2tzvpp-Theorieniveau energieoptimiert und einer Frequenzrechnung unterzogen, um den erhaltenen Grundzustand zu verifizieren. In einem anderen Ansatz wurden die Koordinaten der bereits untersuchten Verbindungen von *Mulvey*^[78] aus dem Festkörper entnommen. Anschließend wurden für beide Modellansätze quantenchemische NMR-Berechnungen auf dem HF/6-311+G(2d,p)- bzw. HF/def2tzvpp-Theorieniveau durchgeführt. Ausgehend von den Koordinaten der Molekülstrukturen im Festkörper konnten chemische Verschiebungen berechnet werden, die jedoch nicht mit den experimentell bestimmten Verschiebungen in Lösung übereinstimmen. Im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt das benzyliche Kohlenstoffatom keine eindeutige Verschiebung ins Tieffeld. Auch die Verschiebung der aromatischen NMR-Signale stimmt nicht mit den beobachteten NMR-Signalen in Lösung überein. Dementgegen stehen die Ergebnisse der optimierten monomeren Modelle der Alkalimetallbenzyl- Me_6TREN -Solvate. Die quantenchemisch

berechneten chemischen Verschiebungen der optimierten Monomere stimmen deutlich besser mit den experimentellen Ergebnissen überein, auch wenn diese nicht eins zu eins wiedergegeben werden können. So verschieben sich die Signale des benzylichen Kohlenstoffzentrums mit größerem Ionenradius des Metalls immer weiter ins Tieffeld, wohingegen die aromatischen Signale und insbesondere das Signal des *para*-Kohlenstoffzentrums eine deutliche Verschiebung ins Hochfeld aufweist. Die NMR-Berechnung der äquivalenten Rubidium- und Cäsium-Me₆TREN-Solvate musste aufgrund der größeren Elektronenzahl und auftretenden relativistischen Effekten mit einem höheren Theorieniveau erfolgen (s. Tabelle 4.5), weshalb die erhaltenen Werte nur indirekt mit den vorherigen Ergebnissen verglichen werden können. Im Vergleich mit den NMR-Verschiebungen des Kalium-Derivats **23** weisen die Resultate der Rubidium- und Cäsiumverbindungen **101** und **102** kaum Unterschiede auf. Die berechneten Verschiebungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums weisen eine starke Tieffeldverschiebung auf, wohingegen für die aromatischen Signale eine Verschiebung ins Hochfeld beobachtet werden kann. Bei genauer Betrachtung der experimentellen sowie theoretischen Werte kann, innerhalb der Reihe Kalium bis Cäsium, ein Trend der Tieffeldverschiebung für die *ortho*- und *para*-Kohlenstoffzentren festgestellt werden. Aufgrund der stetig zunehmenden Ionengröße des Metalls könnte der Einfluss auf die negative Ladung, wenn auch nur leicht, abnehmen. Folglich ist der Einfluss der schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium auf die Verschiebung der Elektronendichte verhältnismäßig gering, folgt jedoch dem gleichen Trend wie Kalium und sorgt für eine hohe Ladungsdelokalisation in Benzylanionen.

Tabelle 4.5: Quantenchemisch berechnete chemische Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale verschiedener berechneter Modelle der Alkalimetallbenzyl-Me₆TREN-Solvate.

	Kris-21	Opt-21	Kris-22	Opt-22	Kris-23	Opt-23	Opt-101 ^a	Opt-102 ^a	Literaturwerte (Li–Cs)				
<i>alpha</i>	12.8	30.0	10.4	32.9	27.9	55.5	52.4	53.1	37.8	41.2	56.2	54.3*	56.8*
<i>ipso</i>	172.6	178.5	174.8	177.6	162.0	168.3	172.4	173.4	161.3	158.4	153.0	153.8*	153.8*
<i>ortho</i>	106.8	120.8	106.1	116.6	104.0	109.6	110.7	112.6	117.6	114.0	111.3	111.8*	112.7*
<i>meta</i>	133.4	139.6	134.9	141.9	138.4	145.5	145.6	145.5	128.8	129.8	130.4	130.5*	131.3*
<i>para</i>	95.2	109.1	92.0	103.9	84.2	87.4	88.3	89.3	105.7	101.1	94.1	94.8*	95.2*

*Im Rahmen dieser Arbeit erhaltene chemische Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum.

^aDie Berechnung der Rubidium- und Cäsium-Derivate **101** und **102** erfolgte mit dem Basissatz def2tzvpp.

Ausgehend von diesen Ergebnissen liegen die Verbindungen **21-23** im Festkörper anders als in Lösung vor, was auf starke Lösungsmittel- oder Packungseffekte hindeutet, da im Festkörper, im Gegensatz zur Gasphasenrechnung, nicht das energetische Minium vorliegt. Dieser Unterschied spiegelt sich in den Ergebnissen der chemischen Verschiebungen wider.

Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Bindungssituation wurden, in Kooperation mit *Rana Seymen* aus dem eigenen Arbeitskreis, Bindungsanalysen der Alkalimetallbenzyl-Me₆TREN-Solvate der Metalle Lithium bis Kalium, basierend auf dem Modell der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM), durchgeführt. Abgeleitet von den experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen ergeben sich für diese Reihe die größten Unterschiede, weshalb die Betrachtung der Metalle Rubidium und Cäsium in diesem Fall vernachlässigt werden kann. In Abhängigkeit der Alkalimetalle demonstrieren die Parameter wie die Elektronendichte, der Laplacian, die Elliptizität sowie die Ladung signifikante Veränderungen. Beim Übergang von Lithium zu Kalium steigt die Elektronendichte auf der C_α-C_{ipso}- sowie auf der C_{ortho}-C_{meta}-Bindung, während sie auf den C_{ipso}-C_{ortho}- und C_{meta}-C_{para}-Bindungen abnimmt, was mit den beobachteten Bindungsveränderungen im Festkörper der entsprechenden Strukturen korreliert. Dementsprechend verhalten sich auch die Werte des berechneten Laplacian, die in gleicherweise, mit steigendem Ionenradius des Metalls, steigen beziehungsweise sinken. Die Elliptizität einer Bindung gibt an, ob und wie viel π-Anteil eine Bindung besitzt. Bei Einfachbindungen nimmt dieser Wert Null an, wohingegen Doppelbindungen einen Wert größer Null besitzen. Für die C_α-C_{ipso}- und die C_{ortho}-C_{meta}-Bindungen nimmt der Wert mit zunehmendem Radius des Metalls zu, was für einen erhöhten Doppelbindungscharakter spricht. Die Elliptizität der C_{ipso}-C_{ortho}-Bindung hingegen nimmt von Lithium über Natrium hin zu Kalium immer weiter ab. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Analysen aus den Festkörperstrukturen sowie den NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

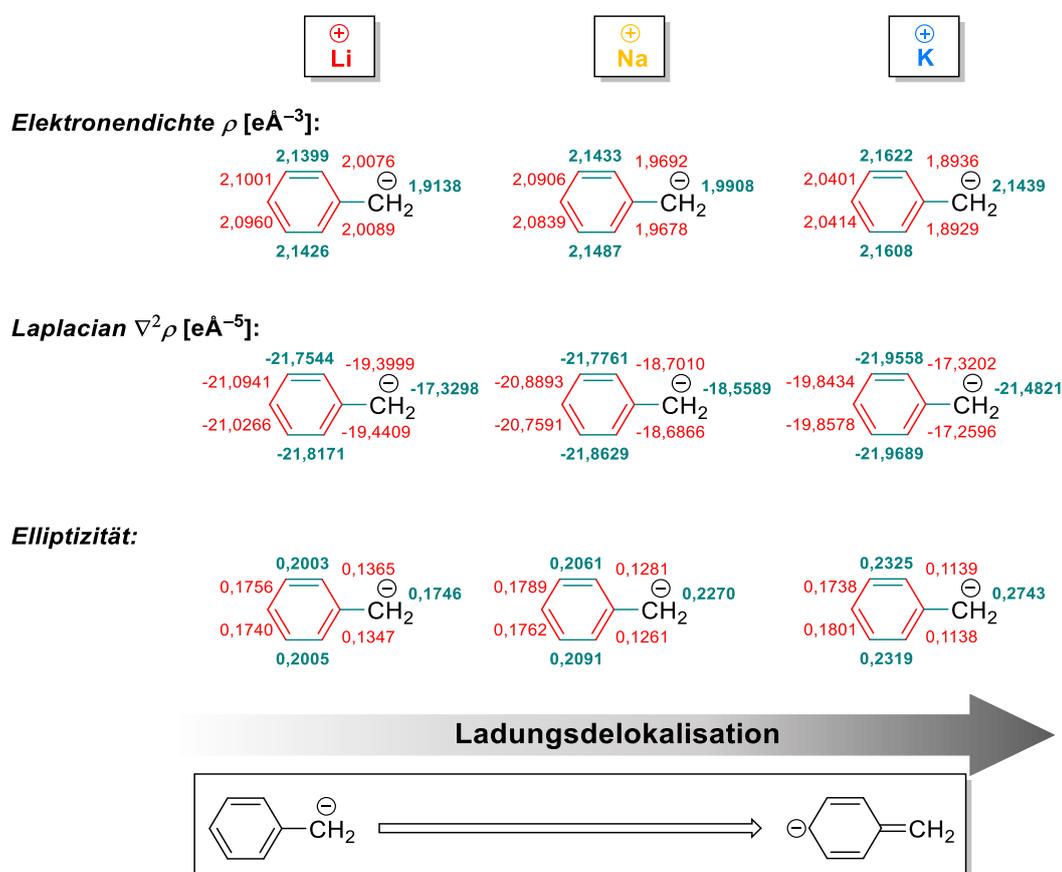


Abb. 4.19: Erhaltene Parameter aus der Bindungsanalyse der Alkalimetallbenzyl-Me₆TREN-Solvate **21-23**.

Anhand der Konturliniendarstellungen der Laplacefunktion in der Metall– C_{α} – C_{ipso} -Ebene wird deutlich, inwiefern sich die elektronische Situation am metallierten Kohlenstoffzentrum in Abhängigkeit des Metalls verändert.

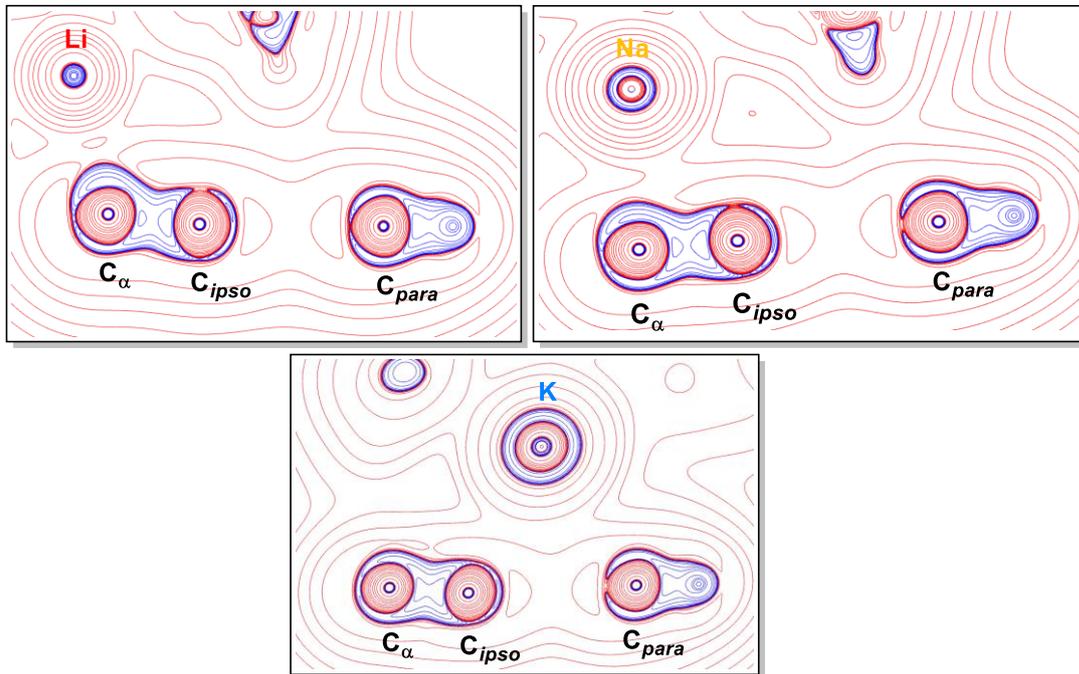


Abb. 4.20: Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der M – C_{α} – C_{ipso} -Ebene für die Metalle Lithium (oben links), Natrium (oben rechts) und Kalium (unten). Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsarmut ab.

Während in Gegenwart von Lithium die negative Ladung noch stark am C_{α} -Kohlenstoffzentrum lokalisiert vorliegt und eine Ladungskonzentration in Richtung des Metalls ausgebildet wird, verschiebt sich die Ladung einhergehend mit dem Metall über Natrium zu Kalium immer stärker in Richtung des Phenylrings. Dies wird vor allem durch die blauen Konturlinien oberhalb des C_{α} -Kohlenstoffzentrums demonstriert, die Bereiche einer Ladungskonzentration abbilden. Mit größerem Ionenradius der Alkalimetalle nimmt die Ladungskonzentration am metallierten Kohlenstoffzentrum ab, jedoch nimmt diese zwischen der C_{α} – C_{ipso} -Bindung zu, was anhand der inneren blauen Konturlinien zwischen den beiden Kohlenstoffzentren beobachtet werden kann, die auf einen steigenden Doppelbindungscharakter hinweisen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den erhaltenen Werten zur Elliptizität.

Fazit: Anhand von Festkörperstrukturen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Verknüpfung mit quantenchemischen Berechnungen der chemischen Verschiebungen, Bindungslängen und der elektronischen Bindungssituation kann eine starke Abhängigkeit der elektronischen Struktur des Anions von den verwendeten Alkalimetallen Lithium bis Kalium erklärt werden. Mit steigendem Ionenradius der Alkalimetalle wird die Delokalisation der negativen Ladung in das aromatische System immer stärker. Letztendlich könnte diese Beobachtung synthetische Relevanz für entsprechende benzylanionische Verbindungen haben, da die Bildung von Nebenprodukten durch die Substitution der *para*- statt der *benzylischen* Position möglich ist.

Weiterhin zeigen Rubidium und Cäsium im Vergleich zu Kalium keine ausgeprägten geometrischen Veränderungen hinsichtlich des Benzylanions im Festkörper oder in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Das lässt darauf schließen, dass die Chemie in Abhängigkeit dieser drei Metalle ähnlich sein sollte. Aus vorherigen Beobachtungen zeigt sich jedoch, dass die Koordinationssphäre und das Aggregationsverhalten für die schwereren Alkalimetalle einen entscheidenderen Einfluss auf die Reaktivität dieser Verbindungen ausüben. Das weniger leicht lösliche Benzylcäsium zeigt in vergleichbaren Verbindungen die geringste Reaktivität.^[177]

Tabelle 4.6: Kristallographische Daten der Verbindungen **101** und **102**.

Verbindung	101	102^a
Empirische Formel	C ₇₆ H ₁₄₈ N ₁₆ Rb ₄	C ₇₆ H ₁₄₂ Cs ₄ N ₁₂ O ₃
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1627.98	1803.65
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> c
<i>a</i> [Å]	9.6658(19)	11.4843(12)
<i>b</i> [Å]	13.642(4)	10.1284(10)
<i>c</i> [Å]	18.697(5)	36.869(4)
α [°]	73.277(9)	90
β [°]	87.171(7)	93.219(4)
γ [°]	77.442(8)	90
Zellvolumen [Å ³]	2304.5(10)	4281.8(8)
Z	1	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.173	1.399
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.156	1.738
<i>F</i> (000)	864.0	1852.0
Kristallgröße [mm ³]	0.176 × 0.07 × 0.044	0.304 × 0.131 × 0.116
Messbereich 2 θ [°]	4.318 bis 57.488	4.17 bis 57.998
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -50 ≤ <i>l</i> ≤ 50
Gemessene Reflexe	77065	113060
Unabhängige Reflexe	11917 [<i>R</i> _{int} = 0.0418, <i>R</i> _{sigma} = 0.0272]	22713 [<i>R</i> _{int} = 0.0376, <i>R</i> _{sigma} = 0.0307]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	11917/30/550	22713/29/837
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.026	1.250
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0290, <i>wR</i> ₂ = 0.0654	<i>R</i> ₁ = 0.0624, <i>wR</i> ₂ = 0.1377
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0413, <i>wR</i> ₂ = 0.0695	<i>R</i> ₁ = 0.0645, <i>wR</i> ₂ = 0.1387
Flack-Parameter	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.78/–1.26	1.64/–3.34

^aZwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.48(4)]

4.4 Einfluss von Silicium auf die negative Ladung in metallierten Benzylverbindungen

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit sollten aufbauend auf den Ergebnissen der Masterarbeit weiterführende Studien zu stabilisierten Benzylanionen und deren elektronische Struktur in Abhängigkeit von verschiedenen Alkalimetallen durchgeführt werden. Um experimentelle Ergebnisse möglichst präzise durch die Kombination mit quantenchemischen Berechnungen reproduzieren zu können, wurde versucht, möglichst kleine Aggregate mittels intra- und intermolekularer Koordination von *Lewis*-Basen zu erhalten. In diesem Zusammenhang wurde ein bereits etabliertes System aus dem eigenen Arbeitskreis verwendet, das Benzyl(piperidinomethyl)-dimethylsilan. Wie bereits in Kapitel 2.2.3.1 angedeutet, konzentrierten sich vorherige Untersuchungen vor allem auf die gebildeten Struktur motive und die Regioselektivität der Deprotonierung in Abhängigkeit der eingesetzten Menge des Metallierungsreagenzes.^[97] In diesem Zusammenhang konnte in der eigenen Masterarbeit die Metallierung von Benzyl(piperidinomethyl)-dimethylsilan (**25**) mit Kalium erfolgreich durchgeführt und die Struktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Weiterhin wurden quantenchemische Berechnungen mit den experimentellen Daten verglichen, die eine sehr gute Übereinstimmung aufwiesen.^[178]

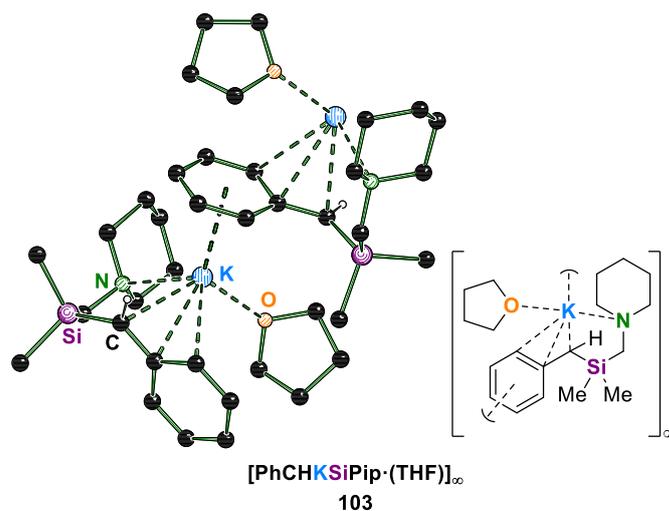


Abb. 4.21: Darstellung des Koordinationspolymers der Verbindung [PhCHKSiPip·(THF)]_∞ (**103**).

Im Rahmen dieser Arbeit sollten zunächst weitere metallierte Verbindungen mit den noch ausstehenden Alkalimetallen Natrium, Rubidium und Cäsium synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden.

Dafür wurde Verbindung **25** mit einem Gemisch aus Natrium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF umgesetzt und bei gleichbleibender Temperatur gelagert. Daraufhin bildeten sich gelbe Plättchen, die mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten und sich als sodiierte Spezies **104** erwiesen. Die Verbindung **104** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die asymmetrische Einheit beinhaltet das carbanionische Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan, das

mit dem Natriumzentrum über einen η^3 -Kontakt wechselwirkt. Zusätzlich wird das Kation intramolekular von dem Stickstoffzentrum des Piperidins und weiterhin intermolekular von Sauerstoffzentren zweier THF-Moleküle koordiniert, sodass insgesamt ein monomeres Strukturmotiv ausgebildet wird. Im Kontrast wird bei der entsprechenden Kaliumverbindung **103** durch den Verlust eines THF-Moleküls und weiterer η^5 -Koordination eines benachbarten Phenylrings ein Koordinationspolymer aufgebaut (s. Abb. 4.21). In der sodiierten Verbindung **104** ist das Metallzentrum über der C_α - C_{ipso} -Bindung lokalisiert und wechselwirkt sowohl mit den beiden Kohlenstoffzentren als auch mit einem *ortho*-Kohlenstoffzentrum des Phenylrings [Na1–C1 2.639(1) Å, Na1–C2 2.675(1) Å, Na1–C7 2.973(1) Å]. Die Koordinationssphäre des Natriumkations wird durch die Kontakte zu den Sauerstoffzentren der THF-Moleküle [Na1–O1 2.284(1) Å, Na1–O2 2.303(1) Å] und zum Stickstoffzentrum des Aminomethyl-Henkels [Na1–N1 2.455(1) Å, Na1–O1 2.284(1) Å] vervollständigt, sodass das Natriumzentrum eine Koordinationszahl von sechs aufweist (s. Abb. 4.22).

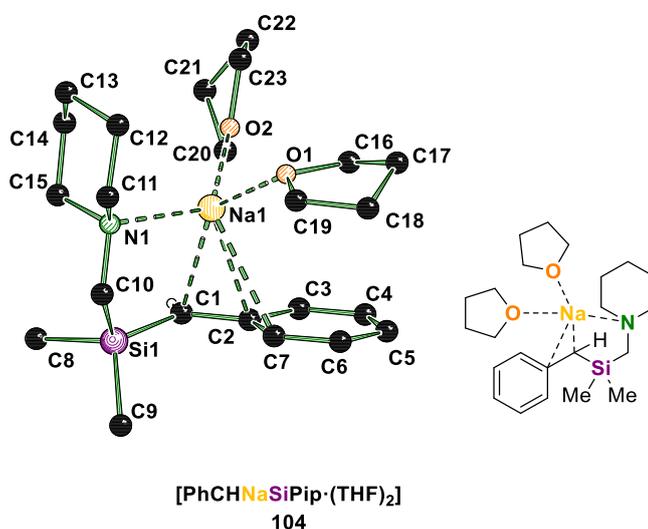


Abb. 4.22: Molekülstruktur von [PhCHNaSi·(THF)₂] im Festkörper (**104**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.810(1), Si1–C8 1.881(1), Si1–C9 1.888(1), Si1–C10 1.913(1), Na1–O1 2.284(1), Na1–N1 2.455(1), Na1–C1 2.639(1), Na1–C2 2.675(1), Na1–C7 2.973(1), C1–C2 1.428(1), C2–C3 1.429(2), C3–C4 1.386(2), C4–C5 1.392(2), C5–C6, 1.385(2), C6–C7 1.384(2), C7–C2 1.428(2); N1–Na1–C1 87.3(1), N1–Na1–C2 109.4(1), C1–Na1–C7 101.7(1), C1–Na1–C2 31.2(1), C1–Na1–C7 28.7(1), C1–C2–C3 122.8(1), C1–C2–C7 122.9(1), C7–C2–C3 114.4(1), C4–C3–C2 122.3(1), C3–C4–C5 121.5(1), C6–C5–C4 117.8(1), C7–C6–C5 121.7(1), C6–C7–C2 122.4(1).

Die Winkelsumme am carbanionischen Zentrum C1 [$\sum^{\circ}_{(C1)} = 357.8^{\circ}$] weist auf eine starke Planarisierung hin, was mit einer Ladungsdelokalisierung und Deformation des aromatischen Phenylrings einhergehen sollte. Für die Bindungslängen im Aromaten kann eine Verkürzung der C_α - C_{ipso} - sowie C_{ortho} - C_{meta} -Bindungen beobachtet werden [C1–C2 1.428(1) Å, C3–C4 1.386(2) Å], wohingegen die C_{ipso} - C_{ortho} - und die C_{meta} - C_{para} -Bindungen verlängert sind [C2–C3 1.429(1) Å, C4–C5 1.392(2) Å]. Für die C_{ortho} - C_{ipso} - C_{ortho} und C_{meta} - C_{para} - C_{meta} -Winkel können kleinere Winkel beobachtet werden mit Werten von 114.4(1)° beziehungsweise 117.8(1)°, wohingegen größere Winkel für die C_{ipso} - C_{ortho} - C_{meta} - und C_{ortho} - C_{meta} - C_{para} -Winkel von 122.3(1)° und 121.5(1)° zu finden sind. Dennoch ist die Deformation der Bindungslängen und -winkel nicht so stark ausgeprägt wie in

reinen, nicht-heteroatomstabilisierten Benzylverbindungen. Ausschlaggebend für die geringere Ladungsdelokalisierung und Deformation ist die Anwesenheit des Heteroatoms Silicium, das durch seinen α -Effekt die negative Ladung in benzyllischer Position festhält. Strukturell kann dieser Effekt durch eine starke Verkürzung der entsprechenden Si–C-Bindung im Vergleich mit einer nicht-metallierten Si–C-Bindung beobachtet werden [Si1–C1 1.810(1) Å vs. Si1–C10 1.913(1) Å]. Im Gegensatz dazu ist bei der Kaliumverbindung **103** eine stärkere Deformation zu erkennen. Die Winkelsumme am carbanionischen Zentrum C1 beträgt 360.0(1)° und ist damit stärker planarisiert als die entsprechende Natriumverbindung **104** [$\sum_{(C1)} = 357.8^\circ$]. Einhergehend mit dieser Beobachtung unterscheiden sich auch die Bindungslängen innerhalb des Aromaten deutlich. Die C_α – C_{ipso} -Bindung weist einen Doppelbindungscharakter auf, der sich in einer kurzen Bindungslänge von 1.403(4) Å widerspiegelt. Gleichwohl sind die C_{ipso} – C_{ortho} -Kontakte in Folge der Ladungsdelokalisation im Phenylring verlängert [1.437(4) Å, 1.428(4) Å]. Die Bindungen zwischen den *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffzentren ist mit 1.389(4) Å und 1.375(4) Å verkürzt. Weiterhin ist die Si–C-Bindung mit 1.814(3) Å ebenfalls verkürzt. Anhand dieser Ergebnisse ist deutlich zu erkennen, dass das Metall einerseits einen Einfluss auf das Strukturmotiv im Festkörper und andererseits einen Einfluss auf die Ladungsdelokalisierung im Benzylanion nimmt, während der stabilisierende Effekt des Siliciumatoms sowohl in der Natrium- als auch in der Kaliumverbindung vergleichbar ist. Um den Effekt noch stärker verifizieren zu können, wurden im Anschluss an die Untersuchungen zu Natrium weiterführende Studien mit Rubidium durchgeführt. Dazu wurde Verbindung **25** mit Rubidium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium in THF bei –80 °C umgesetzt und anschließend bei dieser Temperatur gelagert. Nach kurzer Zeit bildeten sich gelbe Blöcke der metallierten Verbindung **105**, die mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Die Verbindung **105** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von THF/*n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein monomeres Fragment, dessen Zentralatom ein Rubidiumkation darstellt, das mit einem deprotonierten Molekül Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan wechselwirkt und zusätzlich von einem Molekül THF koordiniert wird. Intramolekular wird das Metallzentrum außerdem von dem Stickstoffzentrum des Piperidin-Henkels koordiniert.

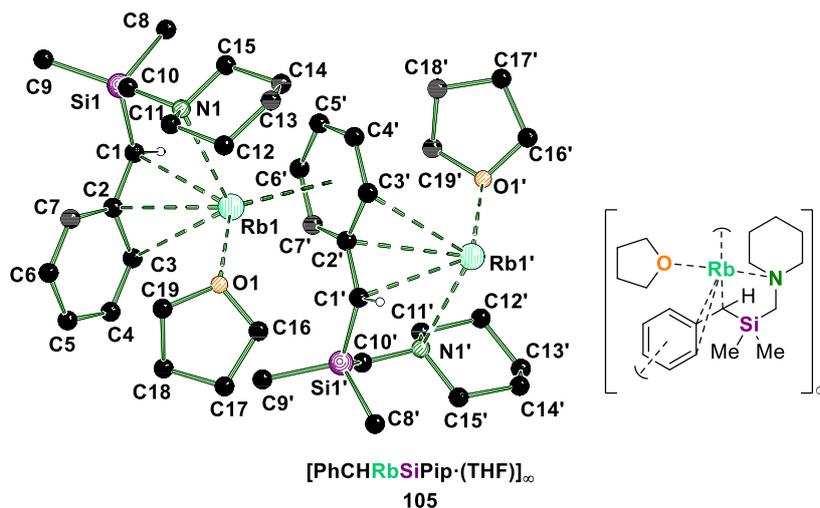


Abb. 4.23: Molekülstruktur von [PhCHRbSiPip·(THF)]_∞ im Festkörper (**105**, einige Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Rubidiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rb1–O1 2.803(2), Rb1–N1 3.035(1), Rb1–C1 3.115(2), Rb1–C2 3.110(1), Rb1–C2' 3.130(1), Rb1–C3 3.349(2), Rb1–C3' 3.267(2), Rb1–C4' 3.442(2), Rb1–C5' 3.483(2), Rb1–C6' 3.35(2), Rb1–C7' 3.1839(2), Si1–C1 1.812(2), Si1–C8 1.878(2), Si1–C9 1.883(2), Si–C10 1.910(2), C1–C2 1.410(2), C2–C3 1.442(2), C3–C4 1.383(3), C4–C5 1.392(3), C5–C6 1.401(3), C6–C7 1.382(2), C7–C2 1.435(2); N1–Rb1–C1 73.0(1), N1–Rb1–C2 84.7(1), N1–Rb1–C2' 139.0(1), N1–Rb1–C3' 113.4(1), N1–Rb1–C3 110.0(1), N1–Rb1–C4' 95.9(1), N1–Rb1–C5' 96.2(1), N1–Rb1–C6' 115.0(1), N1–Rb1–C7' 138.3(1), C2–Rb1–C1 26.2(1), C1–C2–C3 122.2(1), C1–C2–C7 124.1(1), C7–C2–C3 113.7(1), C4–C3–C2 122.7(2), C3–C4–C5 121.6(2), C4–C5–C6 117.6(2).

Die metallierte Verbindung **105** bildet im Festkörper ein 1D-Koordinationspolymer aus, das durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Metallkation und dem Benzylanion eines benachbarten Moleküls aufgebaut wird. Das Rubidiumzentrum Rb1 wechselwirkt einerseits mit den Kohlenstoffzentren C1, C2 und C3 über einen η^3 -Kontakt. Darüber hinaus bildet ein durch Symmetrie erzeugtes Benzylanion mit seinem Phenylring C2'–C7' einen η^6 -Kontakt mit dem Kation Rb1 aus. Abgesättigt wird die Koordinationssphäre des Metalls mittels intramolekularer Wechselwirkung des Stickstoffzentrums sowie intermolekularer Wechselwirkung eines THF-Moleküls. Wie schon in den vorherigen metallierten Verbindungen **103** und **104** des Benzylsilans **25** ist das Rubidiumzentrum über der C_{α} – C_{ipso} -Bindung lokalisiert. Unabhängig von der Größe des Metalls scheint die intramolekulare Stickstoff-Koordination der bestimmende Faktor für die Position des Metallzentrums zu sein. Das carbanionische Kohlenstoffzentrum C1 ist, wie auch im Kalium-Derivat **103**, planar [$\sum^{\circ}(C1) = 360.0^{\circ}$]. Resultierend ist die Ladungsdelokalisierung und die einhergehende Deformation des Aromaten stärker ausgeprägt als im entsprechenden Natrium-Derivat **104**. Die C_{ortho} – C_{meta} -Bindungen liegen verkürzt vor [C1–C2 1.410(2) Å, C3–C4 1.383(3) Å], während für die C_{ipso} – C_{ortho} - und C_{meta} – C_{para} -Bindungen eine Verlängerung beobachtet werden kann [C2–C3 1.442(2) Å, C4–C5 1.401(3) Å]. Im Vergleich mit den anderen Metallen stimmen die Ergebnisse hinsichtlich der Bindungslängen des Rubidium-Derivats **105** deutlich besser mit den Resultaten des Kalium-Derivats **103** überein. Weiterhin ist der Phenylring ebenfalls verzerrt, was durch die kleineren

$C_{ortho}-C_{ipso}-C_{ortho}$ und $C_{meta}-C_{para}-C_{meta}$ -Winkel [$C1-C2-C3$ 122.2(1)°, $C4-C5-C6$ 117.6(2)°] und größere $C_{ipso}-C_{ortho}-C_{meta}$ und $C_{ortho}-C_{meta}-C_{para}$ -Winkel [$C4-C3-C2$ 122.7(2)°, $C3-C4-C5$ 121.6(2)°] verdeutlicht wird.

Aufgrund der hohen Sensitivität der chemischen Verschiebung auf elektronische Veränderungen in den metallierten Verbindungen wurden im Anschluss an die Untersuchungen der Molekülstrukturen im Festkörper, Studien in Lösung durchgeführt. Die THF-solvatisierten Benzylsilylmetallverbindungen **103**, **104** und **105** wurden dafür in trockenem THF- d_8 gelöst und 1H -NMR-, ^{13}C -NMR sowie ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen. Für die Natriumverbindung **104** konnte in Lösung lediglich ein Signalsatz beobachtet werden, der auf eine symmetrische Umgebung des Benzylsilylcarbanions in Lösung hindeutet. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem beobachteten Monomer im Festkörper, sodass auch in Lösung von einer solvatisierten monomeren Struktur ausgegangen werden kann. Die Kalium- sowie die Rubidiumverbindung **103** und **105** weisen eine asymmetrische Ladungsverteilung im Benzylsilylcarbanion auf, da vergleichbare *ortho*- und *meta*-Positionen teilweise sowohl im 1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen. Schlussfolgernd liegt entweder ein asymmetrisches Aggregat in Lösung vor, bei dem zwei Metalle mit dem Benzylsilylcarbanion asymmetrisch wechselwirken, wie in Kapitel 4.1.2 mit quantenchemischen Berechnungen unterschiedlicher Aggregate beschrieben, oder die Natur des Metalls beeinflusst die Ladungsverteilung stärker als es bei der Natriumverbindung **104** der Fall ist. Generell ist der Trend einer höheren Ladungsdelokalisation mit steigendem Ionenradius des Metalls wie im Festkörper auch in Lösung zu beobachten, obgleich der größte Unterschied beim Wechsel von Natrium zu Kalium ermittelt werden kann. Dies steht ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen zu den nicht-heteroatomstabilisierten THF-solvatisierten Benzylalkalimetallverbindungen aus Kapitel 4.1. Die 1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Signale der benzylicischen Position verschieben sich bei Betrachtung von Natrium zu Rubidium immer weiter ins Tieffeld [1H : 1.70 ppm (Na) vs. 1.94 ppm (Rb); ^{13}C : 39.5 ppm (Na) vs. 50.7 ppm (Rb)]. Weiterhin verschieben sich die Signale im aromatischen Bereich vom Tief- ins Hochfeld, was einen signifikanten Hinweis für die Stärke der Ladungsdelokalisierung liefert. Während das *para*-Kohlenstoffzentrum in der Natriumverbindung **104** im 1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektrum eine Verschiebung ins Hochfeld aufweist, ist für die *ortho*-Kohlenstoffzentren lediglich im 1H -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung zu erkennen. Deutlicher ist die Delokalisation der negativen Ladung in den Aromaten für das Kalium- und Rubidium-Derivat **103** und **105** zu beobachten. Die Kohlenstoffzentren des Phenylrings sind im Vergleich mit dem Natrium-Derivat **104** allesamt ins Hochfeld verschoben.

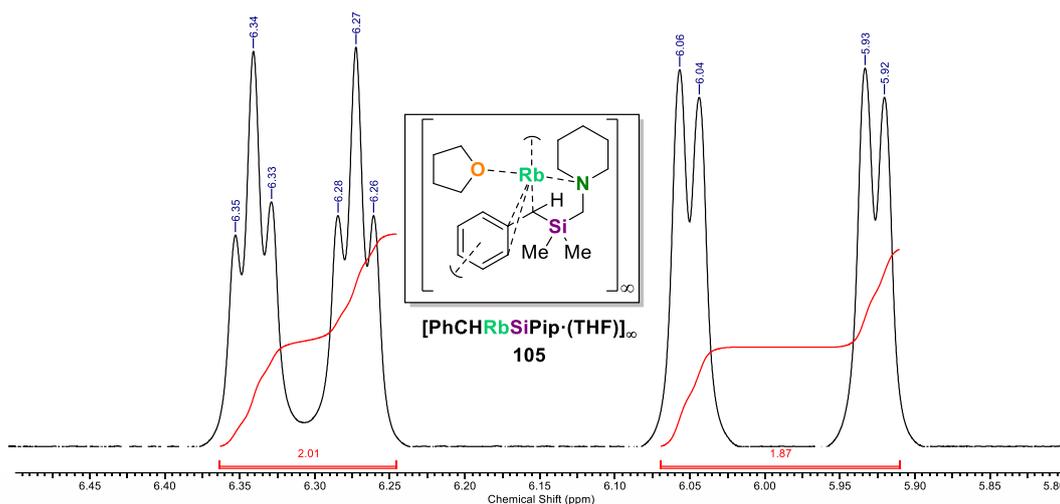


Abb. 4.24: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **105** zur Verdeutlichung der Aufspaltung aromatischer Protonen in Folge der asymmetrischen Ladungsdelokalisierung.

Interessanterweise kann für die *ortho*- und *meta*-Position in beiden Spektren eine Aufspaltung der entsprechenden Signale beobachtet werden, was auf eine asymmetrische Verteilung der negativen Ladung im Aromaten hindeutet. Die Aufspaltung der Signale des *ortho*-Kohlenstoffzentrums ist diesbezüglich deutlich offensichtlicher als für die *meta*-Position (s. Tabelle 4.7). Ausgehend von den Festkörperstrukturen könnte angenommen werden, dass die leichte Verschiebung des Metallzentrums hin zu einer *ortho*-Position einen erheblichen Einfluss auf die Ladungsverteilung im Anion besitzt.

Tabelle 4.7: Vergleich der chemischen Verschiebungen in THF-d_8 der Verbindungen **103**, **104** und **105** (alle Verschiebungen sind in ppm angegeben).

Kern	Verbindung	Li ^[179]	104	103	105
^1H ; ^{13}C ;	<i>alpha</i>	2.10; 25.8	1.70; 39.5	1.89; 48.9	1.94; 50.7
^1H ; ^{13}C ;	<i>ipso</i>	–; 155.2	–; 157.7	–; 157.9	–; 158.4
^1H ; ^{13}C ;	<i>ortho</i>	6.30-6.70.; 119.3	6.25; 129.3	6.00, 6.11; 114.5, 119.0	6.00, 6.11; 114.7, 119.2
^1H ; ^{13}C ;	<i>meta</i>	6.95-7.25; 136.2	6.41; 129.3	6.34; 129.5, 129.6	6.27, 6.34; 128.6, 128.8
^1H ; ^{13}C ;	<i>para</i>	6.30-6.70; 109.9	5.54; 105.9	5.35; 103.1	5.31; 102.3
^{29}Si	–	–14.1	–18.0	–19.5	–19.6

Darüber hinaus wird die unterschiedliche elektronische Struktur der Benzylsilylmetallverbindungen auch anhand der ^{29}Si -NMR-Verschiebung demonstriert. Aufgrund der ungleichmäßig ausgeprägten Ladungsdelokalisierung in Lösung, die anhand der chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffzentren des Benzylanions bereits verdeutlicht wurde, kann auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine signifikante Verschiebung beobachtet werden. Im Fall der Natriumverbindung **104** ist das Signal mit -18.0 ppm weiter im Tieffeld als für die Kalium- sowie Rubidiumverbindung **103** und **105** zu

finden, die eine chemische Verschiebung von -19.5 ppm beziehungsweise -19.6 ppm aufweisen. Vorherige NMR-spektroskopische Untersuchungen des THF-solvatisierten Lithium-Derivats spiegeln den Trend einer Tieffeldverschiebung des Silicium-Signals mit kleinerem Ionenradius des Metalls wider. Die THF-solvatisierte Lithiumverbindung demonstriert eine chemische Verschiebung von -14.1 ppm, jedoch konnte diese Verbindung bisher nicht kristallographisch aufgeklärt werden, weshalb ein Vergleich mit der Molekülstruktur im Festkörper nicht möglich ist.^[179] Die standardmäßige Erklärung, dass eine höhere Elektronendichte am Siliciumatom dieses stärker abschirmt, widerspricht den experimentellen Ergebnissen hinsichtlich der größeren Ladungsdelokalisierung mit Kalium und Rubidium. Infolgedessen gestaltet sich die Vorhersage und Erklärung der chemischen Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale als schwierig.

Zu einem besseren Verständnis der Ladungsverteilung im Anion in Abhängigkeit der verschiedenen Alkalimetalle wurden quantenchemische Berechnungen auf dem M062X/def2tzvpp-Theorieniveau durchgeführt. Ausgehend von den Molekülstrukturen im Festkörper wurden monomere Modelle modelliert und die Koordinationssphäre der Metalle durch THF Moleküle abgesättigt. Des Weiteren wurden NBO-Ladungen berechnet, die Aufschluss darüber geben sollten, inwiefern eine asymmetrische Ladungsverteilung in den betrachteten Monomeren sinnvoll und möglich ist oder ob eine Aggregation und ein damit einhergehender zweiter Kontakt zu einem Kation für diese Beobachtungen verantwortlich sein kann. Abschließend wurden die ^{13}C -NMR- sowie ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Benzylsilylmetallverbindungen **103**, **104** und **105** berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, um zu überprüfen, ob eine Vorhersage im Hinblick solcher metallierten Verbindungen möglich ist.

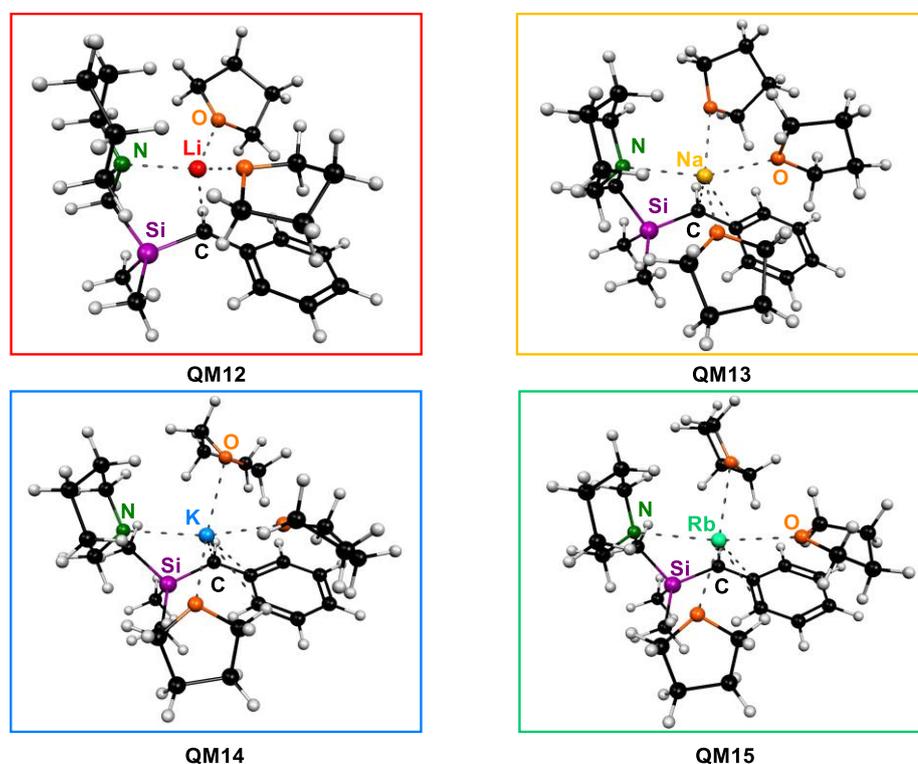


Abb. 4.25: Darstellung der berechneten Alkalimetallbenzylsilylverbindungen als monomere Modelle.

Anhand der berechneten Monomere sollten zunächst die Bindungslängen mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen werden, um zu überprüfen, inwiefern eine Ladungsdelokalisation beobachtet werden kann. Im Fall der berechneten Lithiumverbindung **QM12** wurde die Koordinationssphäre des Metalls durch THF-Moleküle abgesättigt, was nicht der Situation im Festkörper entspricht.^[97] Deshalb könnten die verglichenen Bindungslängen etwas stärker variieren. Einhergehend mit der Metallierung ist eine leichte Verkürzung der C_{α} - C_{ipso} - und C_{ortho} - C_{meta} -Bindungen zu beobachten, die auch durch die quantenchemische Berechnung deutlich wiedergegeben wird. Weiterhin stimmen auch die Bindungslängen für die C_{ipso} - C_{ortho} - und C_{meta} - C_{para} -Bindungen innerhalb der Standardabweichung im Experiment gut überein.

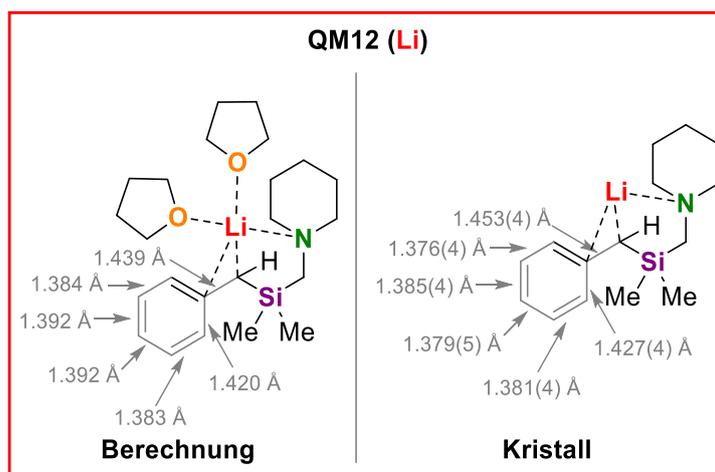


Abb. 4.26: Vergleich der experimentellen und berechneten Bindungslängen des Lithium-Derivats **QM12**; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Innerhalb der dreifachen Standardabweichung stimmen die erhaltenen Ergebnisse für die Natriumverbindung **QM12** sehr gut mit den experimentellen Resultaten überein. Im Einklang mit der Molekülstruktur im Festkörper sind die C_{α} - C_{ipso} - sowie die C_{ortho} - C_{meta} -Bindungen leicht verkürzt (1.428 Å, 1.383 Å) und die C_{ipso} - C_{ortho} - sowie C_{meta} - C_{para} -Bindungen leicht verlängert (1.425 Å, 1.394 Å), was auf eine Delokalisierung der negativen Ladung hindeutet (s. Abb. 4.27). Insgesamt kann die gute Übereinstimmung der Ergebnisse auf die gleiche Aggregatgröße in der Gasphase sowie im Festkörper und die damit einhergehenden Wechselwirkungen zurückgeführt werden, was verdeutlicht, dass es erstrebenswert ist, möglichst kleine Aggregate im Festkörper zu untersuchen, um eine gute Übereinstimmung mit quantenchemischen Methoden zu erzielen.

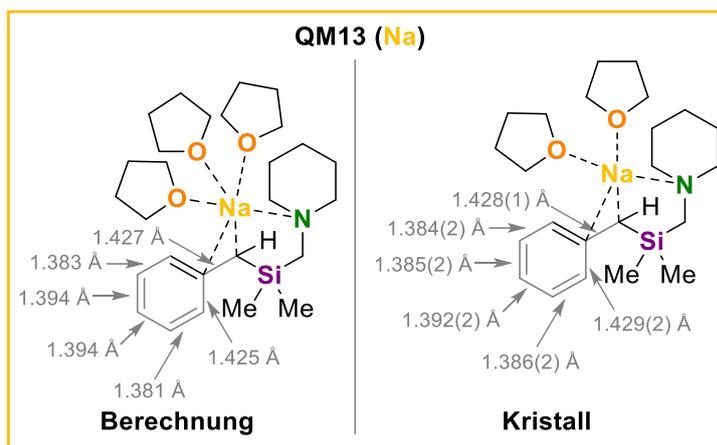


Abb. 4.27: Vergleich der experimentellen und berechneten Bindungslängen des Natrium-Derivats **QM13**; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Beim Übergang von Natrium zu Kalium kann nicht nur in der Festkörperstruktur eine signifikante Veränderung bezüglich der Bindungslängen beobachtet werden, sondern auch in den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen. Am deutlichsten spiegelt sich die Veränderung bei Betrachtung der $C_{\alpha}-C_{ipso}$ -Bindung wider, die sich im Vergleich mit dem Natrium-Derivat **QM13** nochmals verkürzt, was auf eine größere Delokalisation der negativen Ladung hindeutet. Insgesamt stimmen die experimentellen und berechneten Resultate des Kalium-Derivats **QM14** gut überein, jedoch sind etwas größere Unterschiede als bei der entsprechenden Natriumverbindung **QM13** zu erkennen (s. Abb. 4.28). Dies kann auf die unterschiedlichen Aggregate im Festkörper und bei der Gasphasenrechnung zurückgeführt werden, da Packungseffekte im Kristall sowie die Wechselwirkung mit einem weiteren Metall ebenfalls erheblichen Einfluss auf die Bindungslängen und die elektronische Situation im Festkörper nehmen können (s. Kapitel 4.1.2).

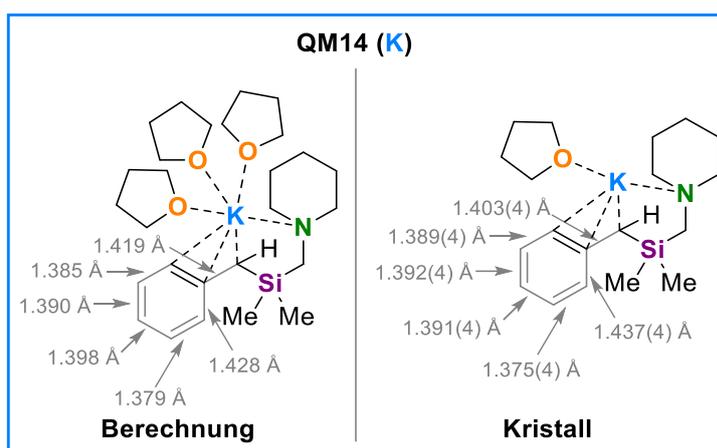


Abb. 4.28: Vergleich der experimentellen und berechneten Bindungslängen des Kalium-Derivats **QM14**; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnung des Rubidium-Derivats **QM15**, die ebenfalls gut mit den experimentell ermittelten Bindungslängen der Einkristallröntgenstrukturanalyse übereinstimmen. Vergleichend mit dem Kalium-Derivat **QM14** liegt

die $C_{\alpha}-C_{ipso}$ -Bindung nochmals verkürzt vor und verdeutlicht eine noch bessere Delokalisation der negativen Ladung über das aromatische System. Weiterhin kongruieren auch die Bindungslängenveränderungen des Phenylrings mit den Resultaten der Molekülstruktur im Festkörper. Obgleich unterschiedliche Aggregate im festen Zustand sowie in der Gasphase betrachtet werden, so korrespondieren die entsprechenden Bindungslängen. Schlussfolgernd spielen Packungseffekte oder die Wechselwirkung des Benzylanions mit einem zweiten Metall im Vergleich mit der Kaliumverbindung **QM14** eine untergeordnete Rolle, obwohl im Kristall eine isostrukturelle Verbindung aufgebaut wird.

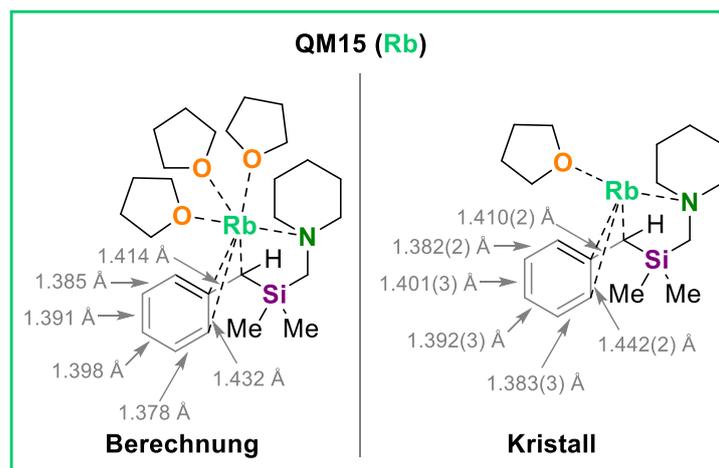


Abb. 4.29: Vergleich der experimentellen und berechneten Bindungslängen des Rubidium-Derivats **QM15**; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

In einem nächsten Schritt sollten zusätzlich die NBO-Ladungen der optimierten Verbindungen im Hinblick auf weitere Hinweise zur Delokalisation der negativen Ladung berechnet werden. Unter der Annahme, dass die negative Ladung in Anwesenheit schwererer Alkalimetalle immer stärker delokalisiert vorliegt, sollten sich vor allem die NBO-Ladungen in benzyllischer, in *ortho*- sowie in der *para*-Position des Aromaten signifikant verändern. Die nicht-metallierte Verbindung **QM16** zeigt im Aromaten keine signifikanten Ladungsunterschiede für die *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position, die aufgrund der elektropositiveren gebundenen Wasserstoffatome Werte von -0.200 bis -0.231 aufweisen. Für die benzyllische Position kann ein Wert von -0.893 beobachtet werden, der sich aus den Kontakten zu drei elektropositiveren Partnern (H, H, Si) ergibt. Das *ipso*-Kohlenstoffzentrum hingegen trägt aufgrund der reinen Kohlenstoffsubstituenten keine Ladung (-0.013). Das Siliciumzentrum mit vier elektronegativeren organischen Resten weist eine NBO-Ladung von 1.713 auf, was den Erwartungen entspricht.

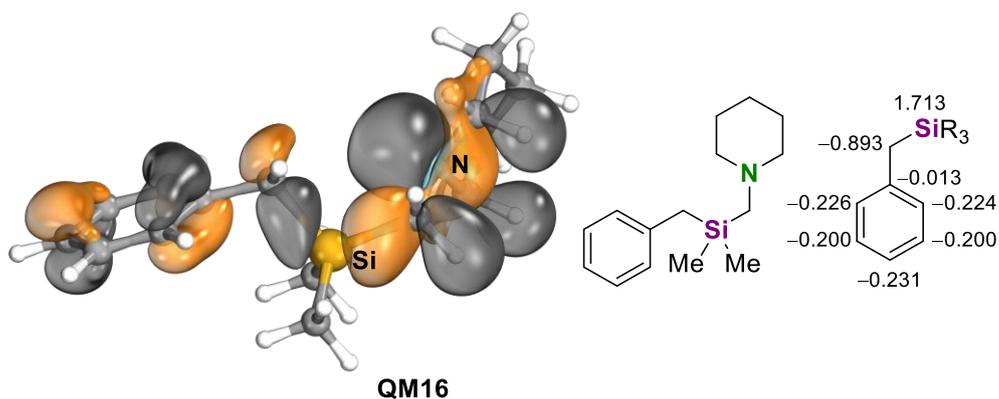


Abb. 4.30: Darstellung des HOMO, der berechneten Verbindung **QM16** sowie der NBO-Ladungen für das Benzylfragment.

Im Lithium-Derivat **QM12** weisen die Kohlenstoffzentren des Benzylfragments deutlich mehr Ladung auf, was aufgrund des vorliegenden Anions den Erwartungen entspricht. Besonders die benzyliche sowie die *ortho*- und *para*-Positionen des Benzylanions tragen mehr Ladung, wohingegen die Ladung an den *meta*-Kohlenstoffzentren nahezu identisch verbleibt. Diese Ergebnisse deuten auf eine leichte Delokalisation der negativen Ladung in das aromatische System hin. Damit einhergehend nimmt die negative Ladung am Siliciumzentrum zu, da die negative Ladung in α -Position infolge des α -Effekts in das antibindendes σ^* -Orbital des Siliciums verschoben wird.

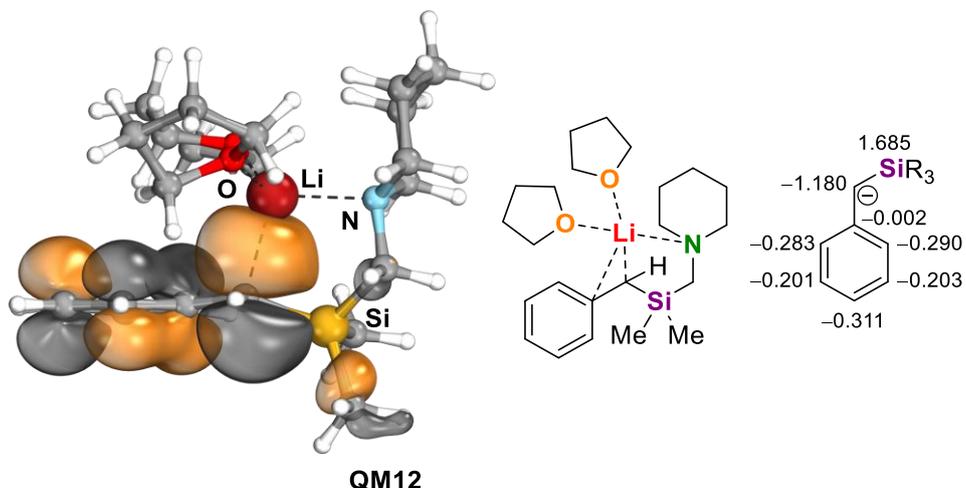


Abb. 4.31: Darstellung des HOMO, der berechneten Verbindung **QM12** sowie der NBO-Ladungen für das Benzylsilylcarbanion.

Die NBO-Ladungen für das Natrium-Derivat **QM13** weisen an benzylicher Position einen Wert von -1.122 auf und sind im Aromaten, im Vergleich zur *meta*-Position, an den *ortho*- sowie an der *para*-Position mit Werten von -0.303 / -0.288 und -0.331 etwas erhöht. Bei vergleichenden Betrachtungen mit der nicht-metallierten Verbindung **QM16** wird umso deutlicher, dass die Ladungsdichte an benzylicher Position, aufgrund der Deprotonierung, und im Aromaten an *ortho*- sowie *para*-Position, anlässlich der Ladungsdelokalisation, ansteigt. Im Gegensatz zur Lithiumverbindung **QM12** wird mehr Elektronendichte in das aromatische System verschoben, da an

benzylischer Position die Ladung abnimmt (Li: -1.180 , Na: -1.122) und insbesondere in der *para*-Position zunimmt (Li: -0.311 , Na: -0.331).

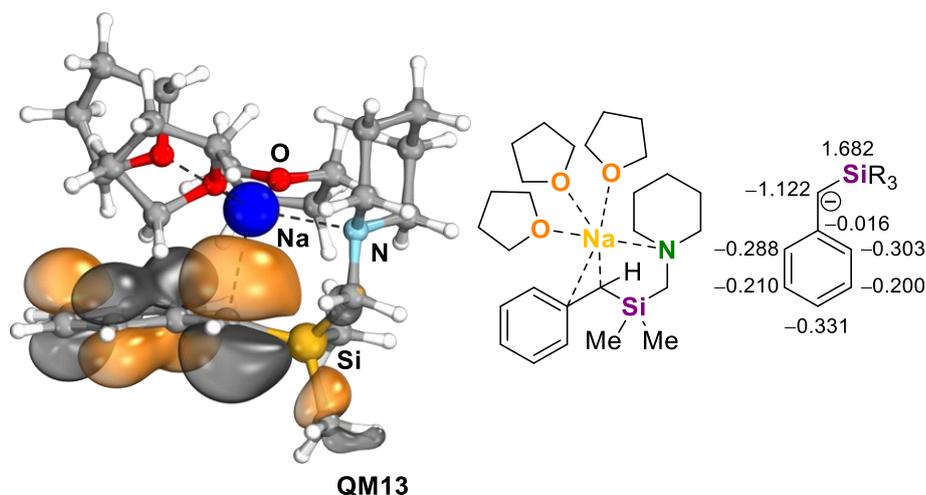


Abb. 4.32: Darstellung des HOMO, der berechneten Verbindung **QM13** sowie der NBO-Ladungen für das Benzylsilylcarbanion.

Für das entsprechende Kalium-Derivat **QM14** kann der Trend aus den Ergebnissen der Festkörperanalyse und vorherigen quantenchemischen Berechnungen weiter unterstrichen werden. Im Vergleich mit der Natriumverbindung **QM13** wird weniger Elektronendichte in benzylicher, jedoch mehr in *ortho*- und *para*-Position beobachtet. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen vorheriger Untersuchungen, in denen eine erhöhte Ladungsdelokalisierung für die schweren Alkalimetalle beobachtet werden konnte. Weiterhin offenbart die NBO-Berechnung eine asymmetrische Ladungsverteilung zwischen beiden *ortho*-Kohlenstoffzentren, was auf einen kurzen Metall-*C_{ortho}*-Kontakt zurückzuführen ist, der nicht nur in der quantenchemischen Berechnung, sondern bereits in der Molekülstruktur im Kristall identifiziert werden konnte. Folglich wird die negative Ladung in diese Position verschoben, sodass eine hohe elektrostatische Wechselwirkung in der Verbindung erreicht wird. Außerdem nimmt die berechnete NBO-Ladung am Silicium leicht zu, was auf eine stärkere Planarisierung des carbanionischen Kohlenstoffzentrums und damit höherem p-Charakter des *lone-pair*-Orbitals hindeuten könnte. So kann beispielsweise die stärker delokalisierte negative Ladung über den Aromaten erklärt werden, aber auch die höhere negative Ladung am Siliciumatom, da durch eine bessere Überlappung des p_z -Orbitals mit dem antibindenden σ^* -Orbital des Siliciums mehr Elektronendichte in dieses verschoben werden kann.

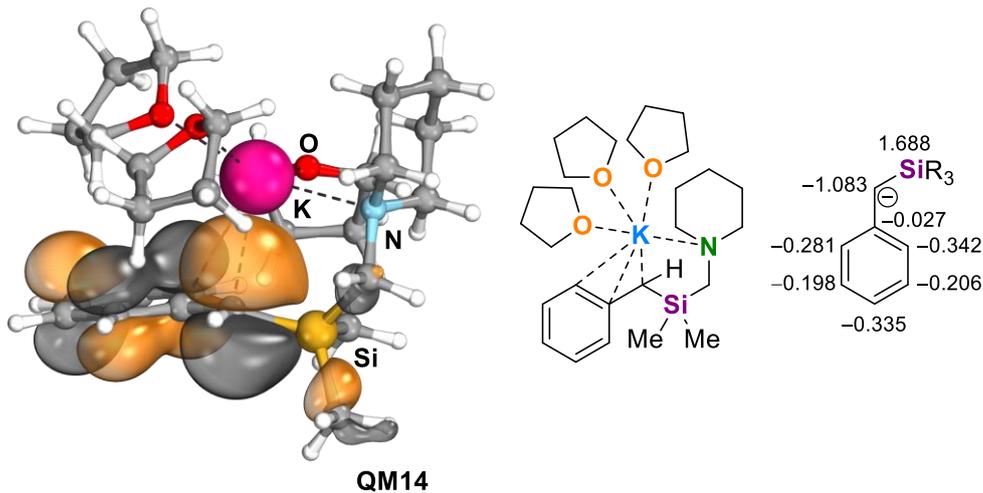


Abb. 4.33: Darstellung des HOMO, der berechneten Verbindung **QM14** sowie der NBO-Ladungen für das Benzylsilylcarbanion.

In gleicher Weise können auch die NBO-Ladungsveränderungen für das Rubidium-Derivat **QM15** erklärt werden. Auffällig ist, dass im Vergleich mit der Kaliumverbindung **QM14** die Ladung an den *ortho*- sowie *para*-Positionen erhöht ist, was auf eine noch stärkere Ladungsdelokalisation verweist. Unterstützend ist die Ladung am benzylicen Kohlenstoffzentrum leicht verringert und die des Siliciumzentrums leicht erhöht. Infolgedessen und in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Molekülstruktur im Festkörper, liegt das carbanionische Kohlenstoffzentrum am stärksten planarisiert vor, sodass die Verschiebung der Elektronendichte in den Aromaten sowie in das antibindende Orbital des Siliciumatoms begünstigt wird. Wie auch in der Kaliumverbindung **QM14** weist eine *ortho*-Position, im Gegensatz zur anderen, eine besonders hohe Ladungsdichte auf, welche mit Hilfe eines kurzen Kontakts zum elektropositiven Metallzentrum erklärt werden kann. Einhergehend mit den Beobachtungen aus dem Festkörper scheint das Metallzentrum im Fall der Derivate von Kalium **QM14** und Rubidium **QM15** in den Koordinationspolymeren nicht ausreichend abgesättigt zu sein, sodass ein kurzer Kontakt zu einem der *ortho*-Kohlenstoffzentren ausgebildet wird, was eine asymmetrische Ladungsverteilung im Aromaten zur Folge hat.

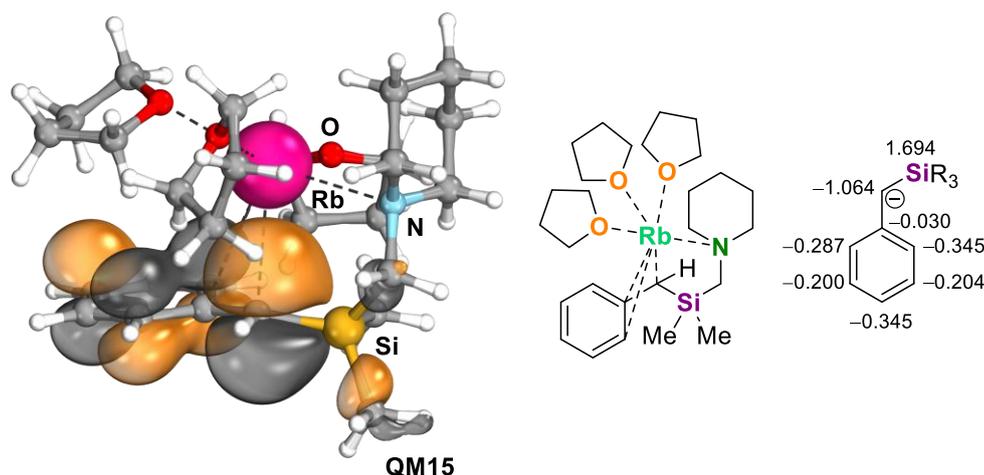


Abb. 4.34: Darstellung des HOMO, der berechneten Verbindung **QM15** sowie der NBO-Ladungen für das Benzylsilylcarbanion.

Anschließend wurden weitere Berechnungen zur Bestätigung der elektronischen Struktur der Verbindungen aus den Gasphasenberechnungen umgesetzt. Dazu wurde die chemische Verschiebung der monomeren Modelle berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen, um zu verifizieren, dass die angenommenen monomeren Modelle sinnvoll sind und die elektronische Struktur auch in Lösung angemessen wiedergegeben werden kann. Die Berechnung der NMR-Verschiebungen für den ^{13}C - sowie ^{29}Si -Kern erfolgte auf dem HF/def2tzvpp-Theorieniveau und wurde sowohl für die nicht-metallierte Verbindung **QM16** als auch für die metallierten Li- bis Rb-Verbindungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die beobachteten Trends der experimentellen Ergebnisse auch anhand der berechneten chemischen Verschiebungen verdeutlicht werden. Zunächst ist die große Diskrepanz zwischen der Übereinstimmung der Kohlenstoffzentren, die von der Metallierung und Veränderung der elektronischen Struktur beeinflusst werden, und den weniger beeinflussten Kohlenstoffzentren, im Vergleich mit den Literaturwerten, auffällig (s. Tabelle 4.8). Während der Unterschied zwischen Literatur- und berechneten Werten an *ipso*- und *meta*-Position groß ist, werden die chemischen Verschiebungen an benzylicher, *ortho*- sowie *para*-Position exakter beschrieben. Anhand dieser Ergebnisse wird ebenso die höhere Delokalisation der negativen Ladung in Abhängigkeit der verschiedenen Alkalimetalle deutlich. Im Einklang mit einer Verschiebung der Ladungsdichte in den Aromaten und einer einhergehenden Entschirmung der benzylichen Position zeigen die berechneten Werte eine Tieffeldverschiebung von Lithium hin zu Rubidium. Weiterhin weisen die *ortho*- und *para*-Position Hochfeldverschiebungen, im Vergleich zur nicht-metallierten Spezies, aber auch untereinander auf. Darüber hinaus kann sogar die asymmetrische Ladungsverteilung im Aromaten, die sich in den experimentellen NMR-spektroskopischen Untersuchungen und berechneten NBO-Ladungen zeigt, anhand unterschiedlicher Verschiebungen der *ortho*-Kohlenstoffzentren beobachtet werden. Die Ergebnisse der berechneten ^{29}Si -NMR Verschiebung stehen gleichermaßen im Einklang mit dem Experiment. Die nicht-metallierte Verbindung **QM16** weist im Experiment, wie auch in der Berechnung eine Verschiebung von -1.0 ppm auf. Mit der Deprotonierung des α -ständigen benzylichen Kohlenstoffzentrums wird das Signal des Siliciums ins Hochfeld verschoben, was auf eine höhere

Abschirmung zurückzuführen ist und sowohl im Experiment als in der Gasphasenberechnung beobachtet werden kann. Mit steigendem Ionenradius des Metalls wird das ^{29}Si -NMR-Signal immer weiter ins Hochfeld verschoben. Auch hier kann auf einen höheren p-Charakter des *lone-pair*-Orbitals und eine stärkere Verschiebung der Elektronendichte in das σ^* -Orbital des Siliciums geschlossen werden.

Tabelle 4.8: Berechnete chemische Verschiebungen der modellierten, monomeren Benzylsilylmetall-Modelle **QM12**, **QM13**, **QM15** und **QM16** im Vergleich mit der nicht-metallierten Verbindung **QM16**.

	QM16	QM12	QM13	QM14	QM15
<i>alpha</i>	21.6	26.7	33.4	37.9	41.6
<i>ipso</i>	150.7	174.1	176.1	175.5	174.9
<i>ortho</i>	134.3	120.7, 123.9	117.7, 123.4	112.3, 122.6	111.4, 122.6
<i>meta</i>	136.4	139.8	139.7	141.9	142.5
<i>para</i>	124.8	109.6	106.7	105.2	104.4
Si	-0.7	-12.1	-13.7	-13.9	-14.8

Fazit: Die negative Ladung in silyl-stabilisierten Benzylanionen ist deutlich stärker an der *alpha*-Position lokalisiert, dennoch kann, wie in reinen Benzylanionen, eine starke Abhängigkeit der Natur des Benzylsilylcarbanions von den eingesetzten Kationen beobachtet werden. Einvernehmlich kann in den Festkörperstrukturen, den Ergebnissen aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie quantenchemischen Betrachtungen eine klare Aussage getroffen werden: Mit größerem Ionenradius des Alkalimetalls wird mehr Elektronendichte in den Aromaten verschoben, auch wenn dieser Effekt nicht ganz so stark ausgeprägt ist wie bei den reinen Benzylanionen.

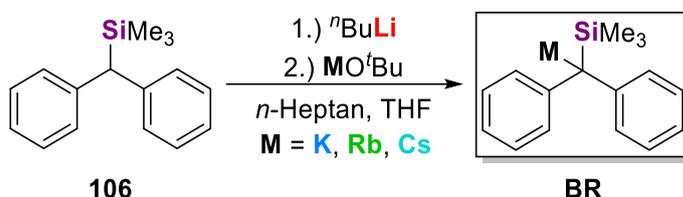
Tabelle 4.9: Kristallographische Daten der Verbindungen **104** und **105**.

Verbindung	104	105
Empirische Formel	C ₂₃ H ₄₀ NNaO ₂ Si	C ₁₉ H ₃₂ NORbSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	413.64	404.01
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.4159(6)	10.8475(10)
<i>b</i> [Å]	9.7596(6)	10.9716(9)
<i>c</i> [Å]	17.2086(10)	17.6101(14)
α [°]	84.890(2)	90
β [°]	85.248(2)	95.499(5)
γ [°]	73.269(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	1505.71(16)	2086.2(3)
Z	2	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.912	1.286
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.106	2.435
<i>F</i> (000)	452.0	848.0
Kristallgröße [mm ³]	0.66 × 0.447 × 0.112	0.452 × 0.33 × 0.154
Messbereich 2 θ [°]	4.526 bis 57.998	4.236 bis 61.418
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	45159	71697
Unabhängige Reflexe	7932 [<i>R</i> _{int} = 0.0364, <i>R</i> _{sigma} = 0.0240]	6427 [<i>R</i> _{int} = 0.0584, <i>R</i> _{sigma} = 0.0253]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	7932/6/306	6427/6/336
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.054	1.062
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0416, <i>wR</i> ₂ = 0.1153	<i>R</i> ₁ = 0.0300, <i>wR</i> ₂ = 0.0733
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0485, <i>wR</i> ₂ = 0.1206	<i>R</i> ₁ = 0.0356, <i>wR</i> ₂ = 0.0764
Flack-Parameter	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.35/–0.27	0.93/–0.46

4.4.1 Stabilisierungseffekt eines weiteren Phenylsubstituenten einer metallierten Benzylsilylverbindung

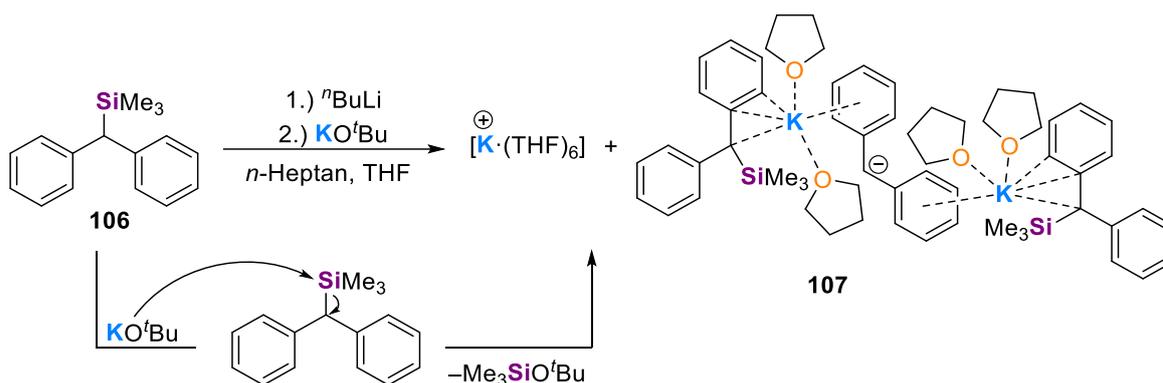
In der eigenen Masterarbeit konnte bereits durch quantenchemische Berechnungen freier Anionen sowie Untersuchungen im Festkörper gezeigt werden, inwiefern Substituenten in Kombination mit verschiedenen Alkalimetallen einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Anions ausüben.^[178] In diesem Zusammenhang sollten im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchungen auf weitere Alkalimetalle ausgedehnt, Reaktionen mit Elektrophilen durchgeführt und die Regioselektivität der Funktionalisierung überprüft werden.

Nachdem in den eigenen Vorarbeiten vorrangig die Verwendung von Natrium zum Erfolg führte, sollten folgend Kalium, Rubidium und Cäsium im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen. Als einfach zugängliches Substrat der Studien diene Diphenyl(trimethylsilyl)methan (**106**), das durch Deprotonierung mit einer Lochmann-Schlosser-Basenmischung die entsprechende schwere Organoalkalimetallspezies bildet.



Schema 4.7: Allgemeine Darstellung der Deprotonierungsreaktion von Diphenyl(trimethylsilyl)methan (**106**) durch eine Lochmann-Schlosser-Base.

Vorab sollten die entsprechenden metallierten Verbindungen synthetisiert, isoliert und falls möglich charakterisiert werden, um im Anschluss die Reaktion mit entsprechenden Elektrophilen besser verstehen zu können. Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen sollten so Rückschlüsse auf die Regioselektivität der Reaktionen erhalten werden. Die Umsetzung von **106** mit *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat resultierte in einer roten Lösung, in der sich nach Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle in Form gelber Blöcke absetzten. Eine Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um eine gemischt-anionische Verbindung handelt, die sowohl Kontaktionenpaare als auch solvens-separierte Ionenpaare aufweist. Die Verbindung **107** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Heptan/THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des gesamten Moleküls $\{[\text{Ph}_2\text{CKSiMe}_3\cdot(\text{THF})_2]_2\text{Ph}_2\text{CH}^- \cdot [\text{K}\cdot(\text{THF})_6]^+\}$ (**107**) (s. Abb. 4.35).



Schema 4.8: Reaktion von Diphenyl(trimethylsilyl)methan (**106**) mit der Lochmann-Schlosser-Base und der Spaltung des Edukts durch das eingesetzte Alkoxid unter Bildung von potassiertem Diphenylmethan.

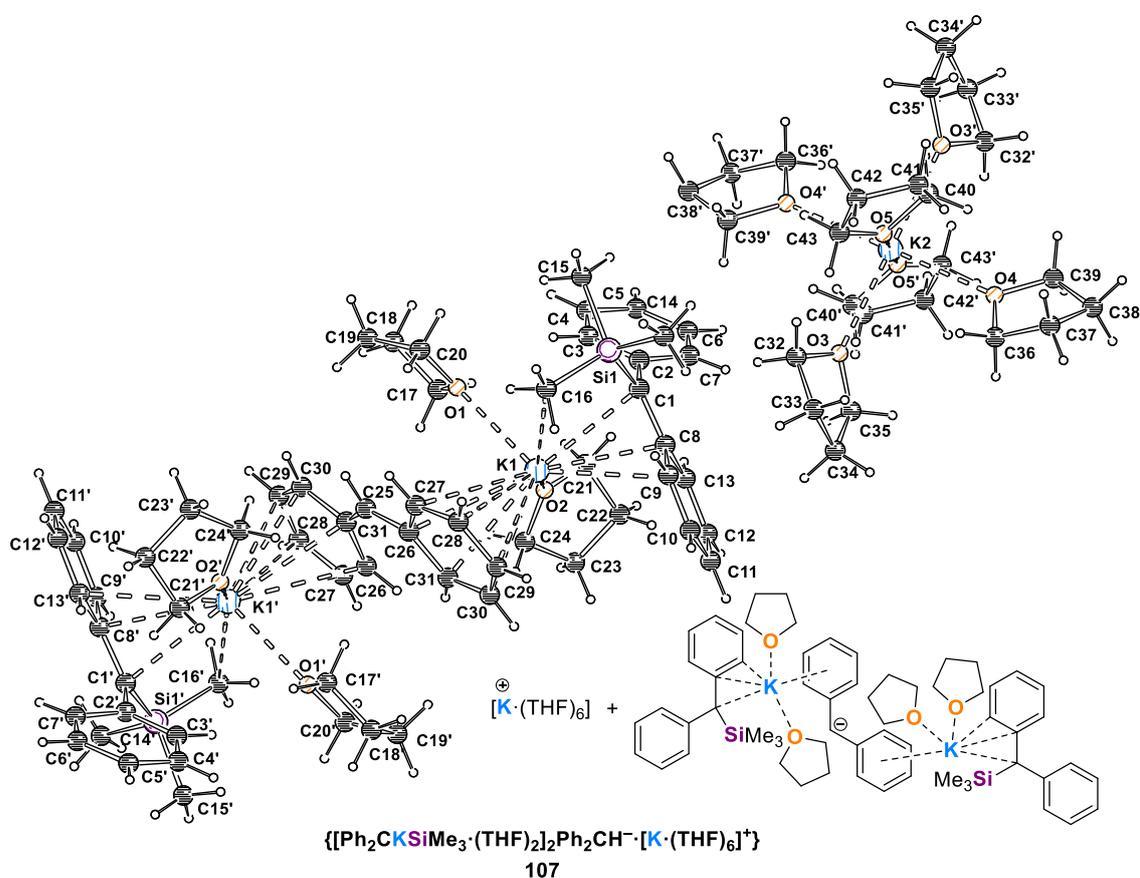


Abb. 4.35: Molekülstruktur von $\{[\text{Ph}_2\text{CKSiMe}_3(\text{THF})_2]_2\text{Ph}_2\text{CH}^-[\text{K}(\text{THF})_6]^+\}$ im Festkörper (**107**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1: $-x, 2-y, 1-z$; 2#1: $-x, 1-y, 2-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.715(1), K1–C1 3.061(1), K1–C8 3.066(1), Si1–C1 1.844(1), Si1–C14 1.893(1), C1–C2 1.477(2), C1–C8 1.439(1), C8–C9 1.434(2), C8–C13 1.434(2), C9–C10 1.385(2), C10–C11 1.393(2), C11–C12 1.393(2), C12–C13 1.386(2); C8–C1–K1–76.6(1), C9–C8–C1–122.6(1), C13–C8–C1 123.9(1), C13–C8–C9 113.3(1), C10–C9–C8 123.0(1), C9–C10–C11 121.8(1), C12–C11–C10 117.2(1), C13–C12–C11 121.8(1), C12–C13–C8 123.0(1).

Die Verbindung bildet im Festkörper entgegen der Erwartung eine molekulare, gemischt-anionische Verbindung, die einerseits zwei Kontaktpaare und andererseits ein solvens-separiertes

Ionenpaar aufweist. Die Kaliumzentren K1 und K1' sind Teil der Kontaktionenpaare und werden jeweils mittels η^2 -Koordination von einem Diphenyl(trimethylsilyl)methanid koordiniert. Zwischen beiden Kontaktionenpaaren liegt ein vom Kation separiertes Diphenylmethanid vor, das als verbrückendes Fragment betrachtet werden kann und durch eine Si–C-Bindungsspaltung, initiiert durch einen Überschuss des Kaliumalkoholats, gebildet wurde. Dieses wechselwirkt mit je einem der Phenylsubstituenten über einen η^5 -Kontakt mit beiden Kaliumkationen. Abgesättigt wird die Koordinationssphäre durch die Koordination zweier THF-Moleküle. Darüber hinaus liegt ein komplett solvatisiertes Kaliumkation vor, das von sechs THF-Molekülen umgeben ist, die die Koordinationssphäre des Metalls absättigen. Ein vollständig THF-solvatisiertes, abgelöstes Kaliumkation stellt kein unbekanntes strukturelles Merkmal dar, konnte jedoch bisher nur in 75 weiteren Beispielen ebenfalls beobachtet werden, die zum größten Teil in den letzten 20 Jahren veröffentlicht wurden. Das separierte Diphenylmethanid liegt stark fehlgeordnet vor, sodass ausschließlich die Konnektivität diskutiert werden kann. Dementgegen wird hinsichtlich der Kontaktionenpaare deutlich, inwiefern die negative Ladung im Diphenyl(trimethylsilyl)methanid stabilisiert wird. Anhand eines Vergleichs der Bindungslängen wird ersichtlich, dass nur einer der beiden aromatischen Reste signifikant an der Ladungsstabilisierung beteiligt ist. Der Phenylring C8–C13 weist typische Deformationsmerkmale für ein formales Benzylanion auf, wie beispielsweise eine leicht verkürzte C_{α} – C_{ipso} - oder C_{ortho} – C_{meta} -Bindung [C1–C8 1.439(1) Å, C9–C10 1.385(2) Å]. Dementsprechend weisen die anderen Bindungen, wie die C_{ipso} – C_{ortho} - sowie die C_{meta} – C_{para} -Bindungen, eine leichte Verlängerung auf [1.434(2) Å, 1.393(2) Å]. Dahingegen sind die Bindungslängen des zweiten Phenylrings C2–C7 weniger deformiert, was allein an der längeren C_{α} – C_{ipso} -Bindung [C1–C2 1.477(2) Å] deutlich wird. Weiterhin weist auch die Si– C_{α} -Bindung eine leichte Verkürzung gegenüber den anderen Si–C-Bindungen auf [Si1–C1 1.844(1) Å vs. Si1–C14 1.893(1) Å], was auf eine Beteiligung zur Stabilisierung der negativen Ladung hindeutet. Im Gegensatz zu den bereits erläuterten metallierten Benzylsilylverbindungen in Kapitel 4.4 lässt sich festhalten, dass die Deformation der Bindungen, aufgrund der negativen Ladung, weniger stark ausgeprägt ist. Dies ist vor allem auf die Anwesenheit des zweiten Phenylsubstituenten zurückzuführen, der, wenn auch nur zu einem kleinen Teil, ebenfalls zur Stabilisierung der negativen Ladung beiträgt, sodass diese unter allen Substituenten am carbanionischen Zentrum aufgeteilt wird. Wie schon die Berechnungen im Rahmen der eigenen Masterarbeit zeigten, ist der anteilige Beitrag zur Stabilisierung der energetisch günstigste Zustand.

Des Weiteren wurde die Reaktion mit Rubidium durchgeführt. Dazu wurde **106** mit *n*-Butyllithium und Rubidium-*tert*-butanolat umgesetzt und die entstandene rote Lösung bei –80 °C gelagert. Nach wenigen Tagen konnten orangefarbene, blockförmige Kristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle erwiesen sich als Rubidiumdiphenyl(trimethylsilyl)methan-THF-Solvat (**108**). Die Verbindung **108** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Heptan/THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Fragment $[\text{Ph}_2\text{CRbSiMe}_3 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ (**108**), das ein kettenförmiges 1D-Koordinationspolymer aufbaut (s. Abb. 4.36).

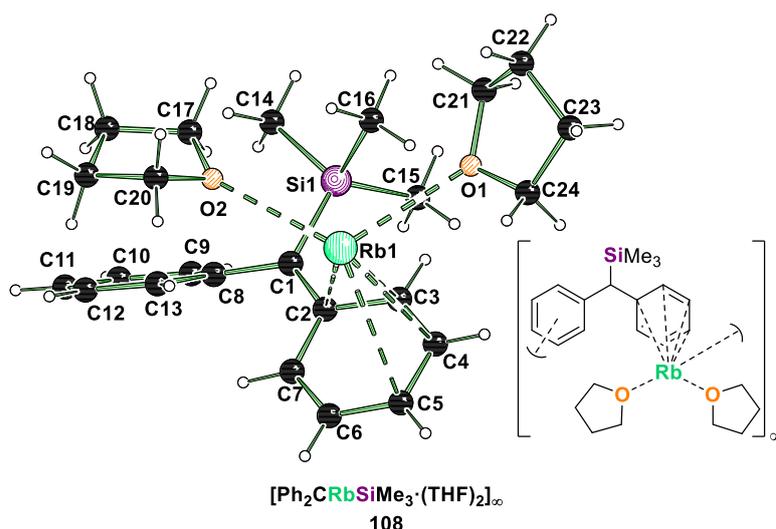


Abb. 4.36: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{CRbSiMe}_3 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ (**108**) im Festkörper. Gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Die Koordinationsumgebung des Rubidiumzentrums ist durch die angegebene Strukturformel angedeutet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rb1–O1 2.818(4), Rb1–O2 2.873(1), Rb1–C1' 3.295(1), Rb1–C2' 3.3700(1), Rb1–C2 3.557(1), Rb1–C3'–3.472(1), Rb1–C4 3.622(1), Rb1–C5 3.421(1), Rb1–C6 3.249(1), Rb1–C7 3.304(1), Rb1–C8' 3.387(1), Si1–C1 1.849(1), Si1–C14 1.883(1), C1–C2 1.431(1), C1–C8 1.478(1), C2–C3 1.438(1), C2–C7 1.438(1), C3–C4 1.389(1), C4–C5 1.396(1), C5–C6 1.399(1), C6–C7 1.385(1); C1–C2–C3 124.8(1), C1–C2–C7 121.7(1), C3–C2–C7 113.4(1), C4–C3–C2 122.5(1), C3–C4–C5 122.1(1), C4–C–C6 117.3(1), C7–C6–C5 121.4(1), C6–C7–C2 123.3(1).

In der Verbindung **108** setzt sich die Koordinationssphäre des Metalls aus den folgenden Kontakten zusammen: Einerseits wechselwirkt das Carbanion mit dem Phenylsubstituenten C2–C7 über einen η^4 -Kontakt mit dem Metall, andererseits wechselwirkt ein benachbartes Anion mit dem benzyliischen (C1) sowie den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffzentren C8 und C9 über einen η^3 -Kontakt mit diesem. Die Koordination zweier THF-Moleküle sättigt die Koordinationsumgebung ab. Die Wechselwirkung der Phenylsubstituenten mit benachbarten Metallzentren baut das kettenförmige eindimensionale Koordinationspolymer in beide Richtungen entlang der *b*-Achse auf. Wie in Verbindung **107** weist auch die Rubidiumverbindung **108** eine unterschiedliche Deformation der zwei Phenylsubstituenten auf. Die C_α – C_{ipso} -Bindung des Phenylrings C2–C7 ist im Vergleich deutlich verkürzt [C1–C2 1.431(1) Å vs. C1–C8 1.478(1) Å]. Folglich tragen die Phenylsubstituenten unterschiedlich zur Ladungsstabilisierung bei, was auch der geometrischen Anordnung geschuldet ist. Der Phenylsubstituent C2–C7 liegt fast in einer Ebene mit der Si–C-Bindung, sodass eine große Überlappung des p_z -Orbitals mit dem π -System des Aromaten gewährleistet wird, während der Phenylring C8–C13 aus dieser Ebene herausgedreht ist. Daraus resultieren eine geringere Stabilisierung und Deformation des Rings. Weiterhin ist die Si– C_α -Bindung, im Einklang mit den vorherigen Ergebnissen der Kaliumverbindung **107**, verkürzt und deutet auf eine Beteiligung des Heteroatoms bei der Ladungsstabilisierung hin [Si1–C1 1.849(1) Å vs. Si1–C1 1.883(1) Å].

Bei näherer Betrachtung des Carbanions fällt auf, dass es mit zwei Phenylsubstituenten sowie einer sperrigen Trimethylsilyl-Gruppe sterisch anspruchsvoll aufgebaut ist. Mit Hilfe des Phenylsubstituenten wird die Ladung vor allem auf die *para*-Position des Aromaten verschoben, was

synthetisch ausgenutzt werden könnte. Eine Visualisierung der Conolly-Oberfläche zeigt, inwieweit sich ein Testkörper mit einem festgelegten Radius der Rubidiumverbindung **108** nähern kann. Der Radius wurde bei dieser Berechnung auf 6 Å festgelegt. Auf diese Oberfläche wurde anschließend das elektrostatische Potential gelegt, wodurch ersichtlich wird mit welchen Positionen die Interaktion eines Elektrophils besonders begünstigt ist. Die rotgefärbten Bereiche sind solche mit hoher Ladungsdichte, während blaue auf eine geringe Ladungsdichte hinweisen. Abb. 4.37 verdeutlicht, dass insbesondere die benzyliche Position sowie ein Phenylring deutlich mehr Ladung tragen und außerdem für Elektrophile gut erreichbar sind, sodass eine Substitution mit einem geeigneten Elektrophil entweder an benzylicher Position oder am Aromaten erfolgt.

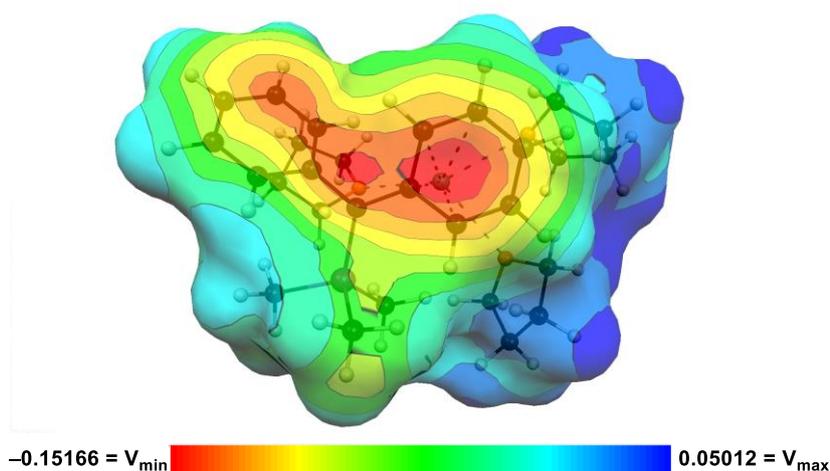
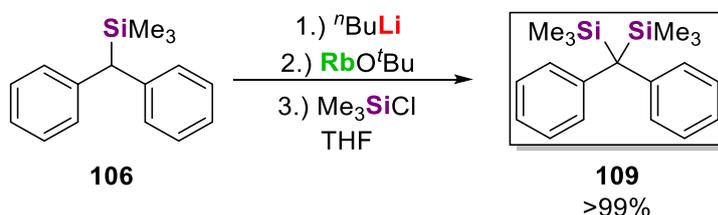


Abb. 4.37: Conolly-Oberfläche mit elektrostatischem Potential der Rubidiumverbindung **108**, berechnet mit einem Testkörperradius von 6 Å, zur Verdeutlichung einer möglichen Reaktion mit einem Elektrophil.

Auf Grundlage der vorherigen Ergebnisse zur stärkeren Ladungsdelokalisierung bei Verwendung schwerer Alkalimetalle, insbesondere von Kalium und Rubidium, sollte in einem weiterführenden Schritt die Möglichkeit einer regioselektiven Funktionalisierung in *para*-Position überprüft werden. Infolgedessen wurde die metallierte Verbindung **108** mit zwei verschiedenen großen Elektrophilen umgesetzt und das Reaktionsprodukt via GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie charakterisiert.



Schema 4.9: Substitutionsreaktion von **106** mit Me_3SiCl unter Bildung des Produkts **109**.

In Analogie zu den Kristallisationsstudien wurde **106** mit einem Lochmann-Schlosser-Basengemisch aus *n*-Butyllithium und Rubidium-*tert*-butanolat in THF umgesetzt. Durch Zugabe von Chlor(trimethyl)silan wurde die metallierte Spezies, trotz Ladungsdelokalisation, in benzylicher Position funktionalisiert, was unter Verwendung von GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert werden konnte. Das Produkt **109** konnte in quantitativer Ausbeute in Form farbloser Blöcke, nach

Umkristallisation in Diethylether, erhalten werden. Die Verbindung **109** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Aea*2. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls.

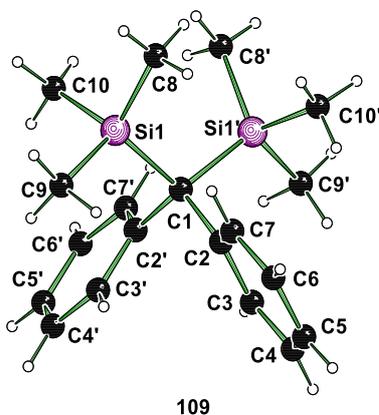
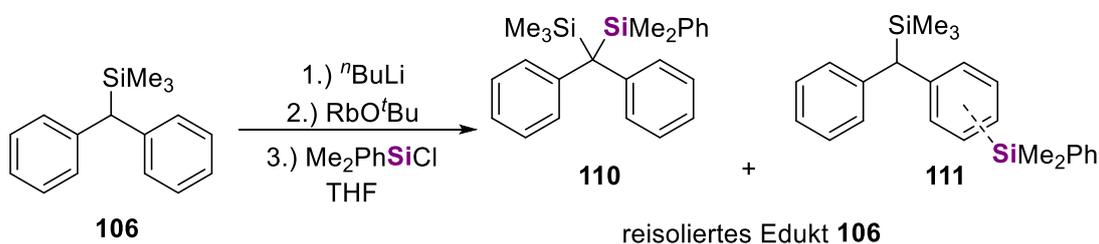


Abb. 4.38: Molekülstruktur von **109** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C11 1.938(1), Si1–C8 1.886(1), Si1–C9 1.882(1), Si1–C10 1.881(1), C1–C2 1.535(1), C2–C3 1.409(1), C2–C7 1.404(1), C3–C4 1.396(1), C4–C5 1.396(1), C5–C6 1.393(1), C6–C7 1.400(1); C2–C1–Si1 114.6(1), C21–C1–C2 110.5(1), C3–C2–C1 119.5(1), C7–C2–C1 123.4(1), C7–C2–C3 117.1(1), C4–C3–C2 121.6(1), C5–C4–C3 120.4(1), C6–C5–C4 119.1(1), C7–C6–C5 120.4(1), C6–C7–C2 121.5(1), Si1–C1–Si1' 111.2(1), C2'–C1–Si1' 114.6(1), C2–C1–Si1' 103.3(1).

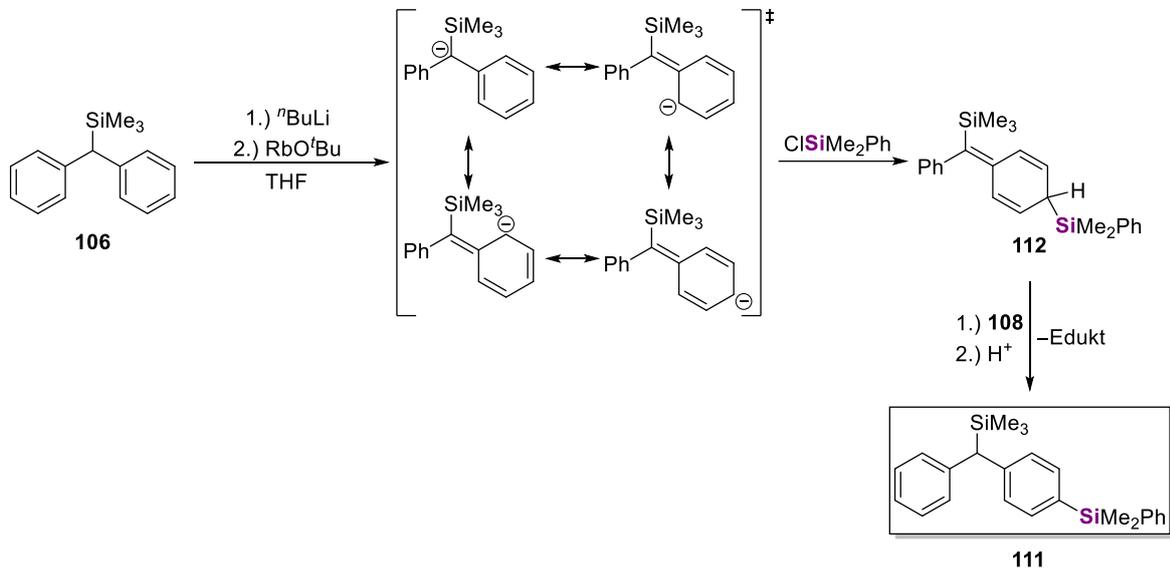
Die Kristalle der Verbindung **109** wiesen eine besonders hohe Qualität auf, weshalb eine nahezu hochaufgelöste Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Diese Methode bietet den Vorteil, dass Bindungslängen sehr genau und mit geringen Standardabweichungen bestimmt und im Folgenden diskutiert werden können. Auffällig bei dieser Verbindung ist die lange Si1–C1-Bindung mit 1.938(1) Å im Vergleich mit den restlichen Si–C-Bindungen im Molekül [1.886(1) Å]. Die Abweichung von knapp 0.05 Å ist auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten am C1-Kohlenstoffzentrum zurückzuführen, die sich gegenseitig stark abstoßen sollten. Folglich sollte die Verwendung größerer Elektrophile eine Substitution in *para*-Position bevorzugen. Daher sollte im nächsten Schritt eine Funktionalisierung mit Chlor(dimethyl)phenylsilan durchgeführt werden.



Schema 4.10: Substitutionsreaktion von **106** Me₂PhSiCl unter Bildung der Produkte **110** und **111**.

Nach erfolgter Metallierung und Funktionalisierung konnte ein Produktgemisch erhalten werden, das mit Hilfe von GC/EI-MS charakterisiert werden konnte. Zum einen konnte das benzyl-substituierte Produkt **110** in Mindermengen und andererseits das aryl-substituierte Produkt **111** als Hauptprodukt erhalten werden. Unglücklicherweise konnte das Produktgemisch nicht aufgetrennt werden, sodass eine weitere Charakterisierung sowie die Position der Funktionalisierung nicht bestimmt werden

konnte. Neben den beiden Produkten konnte auch reisoliertes Edukt beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass die Funktionalisierung durch das sterisch anspruchsvolle Elektrophil kinetisch gehemmt oder die am Aromaten funktionalisierte Verbindung durch das metallierte Edukt erneut deprotoniert wurde, um die Aromatizität zu gewährleisten.



Schema 4.11: Deprotonierung von **106** und anschließende Funktionalisierung am Aromaten, die unter Gewährleistung der Aromatizität des Produkts **111** zur Bildung des Edukts führt.

Trotzdem macht dieses Beispiel deutlich, dass ein Zusammenspiel des Alkalimetalls und eines geeigneten Elektrophils die Regioselektivität entscheidend beeinflussen kann.

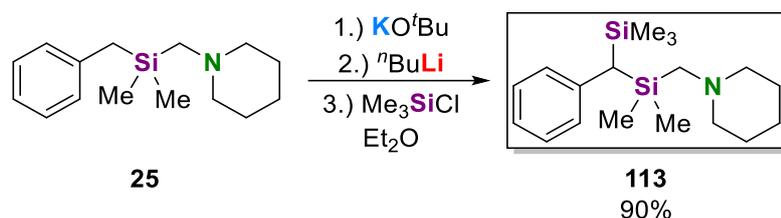
Fazit: Ein zweiter Phenylsubstituent hat zwei entscheidende Einflüsse auf das gebildete Carbanion nach der Metallierung. Zum einen trägt ein Phenylsubstituent deutlich mehr zur Ladungsstabilisierung bei als der andere, wobei angemerkt werden muss, dass beide an der Ladungsstabilisierung beteiligt sind. Aufgrund dessen ist Delokalisation und Deformation weniger stark ausgeprägt als bei Benzylsilylcarbanionen. Zum anderen kann die sterische Abschirmung des Carbanions synthetisch ausgenutzt werden, um eine Substitution des Aromaten, anstatt der Benzylposition, zu bevorzugen. Hierzu ist jedoch das Zusammenspiel von Alkalimetall und passendem Elektrophil vonnöten.

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten der metallierten Verbindungen **107** und **108** sowie des benzyl-substituierten Produkts **109**.

Verbindung	107	108	109
Empirische Formel	C ₈₅ H ₁₂₉ K ₃ O ₁₀ Si ₂	C ₂₄ H ₃₅ O ₂ RbSi	C ₁₉ H ₂₈ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1484.35	469.10	312.61
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>Pbca</i>	<i>Aea</i> 2
<i>a</i> [Å]	10.7036(7)	18.0369(4)	15.6681(12)
<i>b</i> [Å]	13.0931(9)	13.5353(4)	8.5449(6)
<i>c</i> [Å]	16.0502(10)	19.1720(6)	14.3436(10)
α [°]	99.081(2)	90	90
β [°]	109.195(2)	90	90
γ [°]	90.280(3)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2093.8(2)	4680.6(2)	1920.4(2)
Z	1	8	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.177	1.331	1.081
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.246	2.183	0.178
<i>F</i> (000)	804.0	1962.6	680.8
Kristallgröße [mm ³]	0.727 × 0.501 × 0.354	0.343 × 0.303 × 0.264	0.475 × 0.264 × 0.081
Messbereich 2 θ [°]	4.506 bis 61.112	4.32 bis 90.62	5.2 bis 97.82
Indexbereiche	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	102991	586672	219014
Unabhängige Reflexe	12782 [<i>R</i> _{int} = 0.0386, <i>R</i> _{sigma} = 0.0231]	19608 [<i>R</i> _{int} = 0.0455, <i>R</i> _{sigma} = 0.0129]	9603 [<i>R</i> _{int} = 0.0405, <i>R</i> _{sigma} = 0.0111]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²		
Daten / Restraints / Parameter	12782/57/572	19608/0/568	9603/1/222
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.023	1.008	1.136
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0446, <i>wR</i> ₂ = 0.1097	<i>R</i> ₁ = 0.0190, <i>wR</i> ₂ = 0.0342	<i>R</i> ₁ = 0.0170, <i>wR</i> ₂ = 0.0337
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0569, <i>wR</i> ₂ = 0.1195	<i>R</i> ₁ = 0.0316, <i>wR</i> ₂ = 0.0375	<i>R</i> ₁ = 0.0193, <i>wR</i> ₂ = 0.0346
Flack-Parameter	–	–	-0.014(9)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.85/–0.41	0.99/–0.82	0.17/–0.17

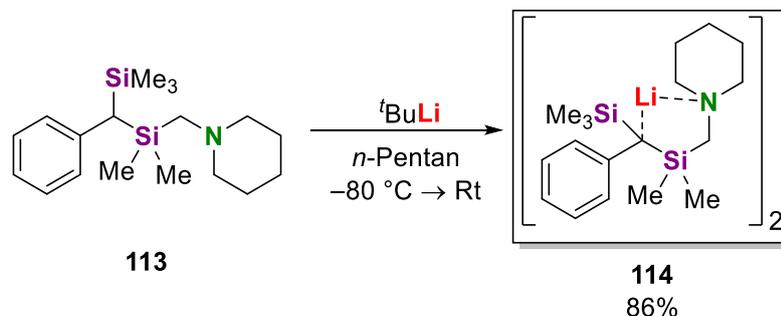
4.4.2 Stabilisierungseffekt eines zweiten Silylsubstituenten einer metallierten Benzylsilylverbindung

Im Unterschied zu den Studien der Masterarbeit wurde im Rahmen dieser Dissertation nicht nur der Effekt eines zweiten Phenylsubstituenten, sondern auch der Stabilisierungseffekt eines zweiten Silylsubstituenten untersucht. In diesem Kontext sollte die Frage überprüft werden, ob die negative Ladung, trotz zweifacher Stabilisierung in α -Position zu den Siliciumzentren, delokalisiert und damit in den Aromaten verschoben wird. Dazu wurde zunächst, ausgehend von Benzyl(piperidinomethyl)-dimethylsilan (**25**), ein zweiter Silylsubstituent eingeführt.



Schema 4.12: Deprotonierung von **25** mit der Lochmann-Schlosser-Base und Funktionalisierung mit Me_3SiCl unter Ausbildung des Produkts **113**.

Die Umsetzung von **25** mit dem Lochmann-Schlosser-Basengemisch *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat und die anschließende Zugabe von Chlor(trimethyl)silan als Elektrophil resultieren in der Bildung des Produkts **113**, das mit einer Ausbeute von 90% erhalten werden konnte. Die Lochmann-Schlosser-Base wurde gewählt um eine definierte Regiochemie der Deprotonierung und einen hohen Umsatz, auch bei niedrigeren Temperaturen, zu gewährleisten und die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen *tert*-Butyllithium kommt es zu einer selektiven Deprotonierung der Methylgruppe, wie es in Kapitel 2.2.3.1 beschrieben ist,^[97] wohingegen ein alleiniger Einsatz von *n*-Butyllithium eine SiC-Bindungsspaltung initiiert.^[180] Die Verbindung **113** konnte mittels GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden. Das Produkt **113** ist in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie *n*-Heptan oder *n*-Pentan, aber auch in polareren, aprotischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF löslich. In Wasser löst sich die Verbindung nicht.



Schema 4.13: Deprotonierung von **113** mit *tert*-Butyllithium.

Wird **113** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *n*-Pentan mit *tert*-Butyllithium versetzt, so entsteht eine blassgelbe Lösung, die mit steigender Temperatur eine immer intensivere Farbe aufweist. Über Nacht bei Raumtemperatur bildeten sich Einkristalle in Form gelber Blöcke mit einer Ausbeute von 86%, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Verbindung **114** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ und die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des dimeren Strukturmotivs.

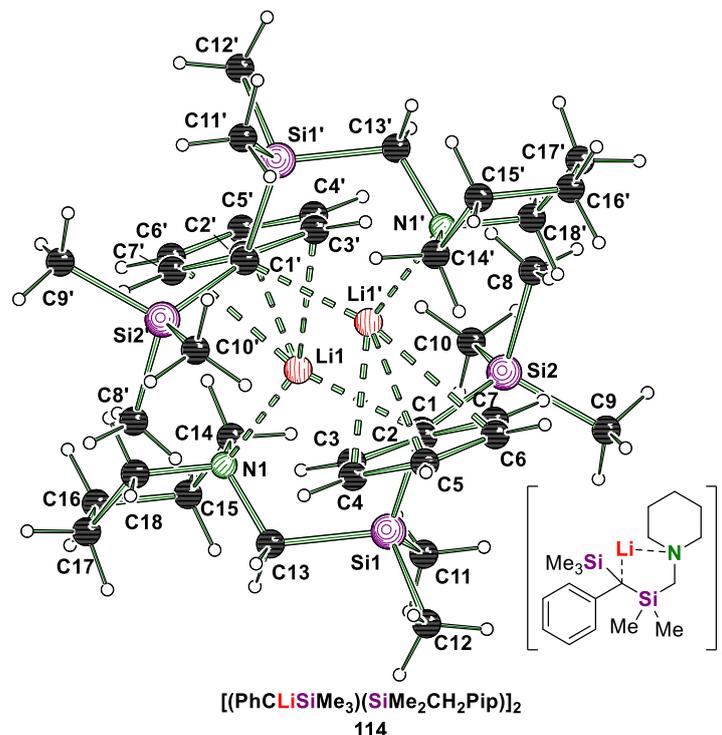


Abb. 4.39: Molekülstruktur von $[(\text{PhCLiSiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})]_2$ im Festkörper (**114**, Fehlorderungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Lithiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x$, $1-y$, $1-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.845(1), Si1–C11 1.887(1), Si2–C1 1.842(1), N1–Li1 2.123(1), C1–Li1 2.228(1), C2–Li1 2.775(1), C1–C2 1.469(1), C2–C3 1.426(1), C2–C7 1.424(1), C3–C4 1.396(1), C4–C5 1.394(1), C5–C6 1.399(1), C6–C7 1.391(1); Si2–C1–Si1 118.0(1), C2–C1–Si1 110.4(1), C2–C1–Si2 119.3(1), C3–C2–C1 121.7(1), C7–C2–C1 124.3(1), C7–C2–C3 114.0(1), C4–C3–C2 123.3(1), C5–C4–C3 120.7(1), C6–C5–C4 117.9(1), C7–C6–C5 121.4(1), C6–C7–C2 122.7(1).

Die Lithiumverbindung $[(\text{PhCLiSiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})]_2$ (**114**) bildet im Festkörper ein Dimer aus, in dem die Metallzentren eine Koordinationszahl von sechs aufweisen. Intramolekular wird das Lithiumzentrum Li1 durch das Stickstoffatom des Piperidin-Henkels sowie durch das benzyliche Kohlenstoffzentrum C1 koordiniert. Weiterhin interagiert das benachbarte Carbanion mit Hilfe des Phenyrrings über eine η^4 -Wechselwirkung ebenfalls mit dem Lithiumkation, um die Koordinationsumgebung abzusättigen. Das carbanionische Zentrum C1 ist mit einer Winkelsumme von $\sum^{\circ}_{(\text{C}1)} = 347.7^{\circ}$ stark pyramidalisiert. Der Benzylrest ist mit einem Torsionswinkel von ca. 44° zur Li–C-Bindungsebene herausgedreht. Im Vergleich mit der einfach silylsubstituierten, lithiierten Verbindung (s. Kapitel 4.4) [1.453(4) Å] ist die C_{α} – C_{ipso} -Bindung mit 1.469(1) Å etwas verlängert, ist

jedoch hinsichtlich einer üblichen Alkyl-Aryl-Bindung immer noch verkürzt. Weiterhin sind beide Si-C-Bindungen zum metallierten Kohlenstoffzentrum leicht verkürzt [C1–Si1 1.845(1) Å, C1–Si2 1.842(1) Å vs. C11–Si1 1.887(1) Å]. Demgegenüber stehen die Bindungslängen innerhalb des Aromaten, die kaum deformiert sind. Im Vergleich mit einfach silylsubstituierten, lithiierten Verbindung weisen die $C_{\text{ipso}}\text{--}C_{\text{ortho}}$ -Bindungen zwar ähnliche Werte auf [114: C2–C3 1.426(1) Å vs. 1.427(4) Å], jedoch sind die $C_{\text{ortho}}\text{--}C_{\text{meta}}$ - und $C_{\text{meta}}\text{--}C_{\text{para}}$ -Bindungen signifikant weniger deformiert [114: C3–C4 1.396(1) Å, C4–C5 1.394(1) Å vs. 1.381(4) Å, 1.379(5) Å]. Die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass durch die Einführung eines zweiten Silylsubstituenten die negative Ladung deutlich stärker in der α -Position verbleibt. Vor allem die $C_{\alpha}\text{--}C_{\text{ipso}}$ -Bindung weist eher einen Einfachbindungs- als einen Doppelbindungscharakter auf, was im Einklang mit der pyramidalen geometrischen Struktur steht. Deshalb ist eine Überlappung des *lone-pair*-Orbitals mit den p_z -Orbitalen des aromatischen Systems ungünstig und eine Delokalisation der negativen Ladung wird verhindert. Dies wird weiterhin durch die kurzen Si–C-Bindungen verdeutlicht, auch wenn diese nicht so stark verkürzt sind wie in der einfach silylsubstituierten, lithiierten Verbindung [Si–C $_{\alpha}$ 1.821(3) Å]. Das heißt, dass beide Siliciumzentren gleichermaßen an der Ladungsstabilisierung beteiligt sind und der Beitrag des Aromaten verhältnismäßig gering ist.

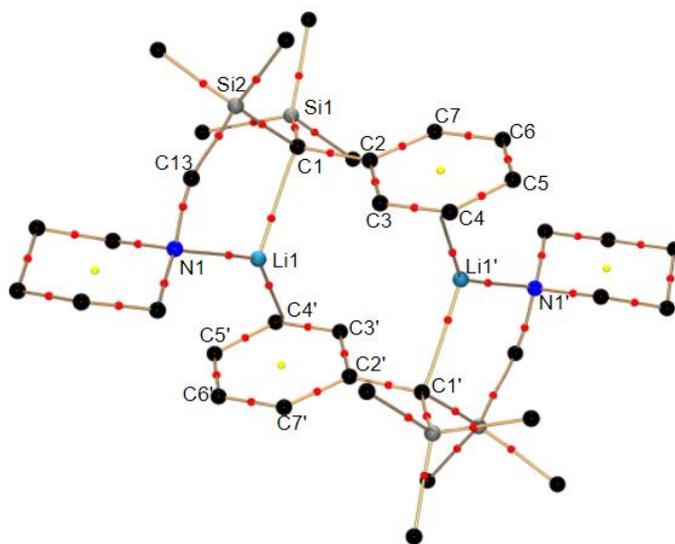


Abb. 4.40: Molekulare Darstellung von 114. Die Bindungspfade sind in gold, bindungskritische Punkte (BCP) in rot und ringkritische Punkte (RCP) in gelb dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Bindungspfade und kritische Punkte abgebildet.

In Kooperation mit Frau *Annika Münch* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Dietmar Stalke* an der Georg-August-Universität Göttingen konnten insgesamt drei hochaufgelöste Röntgenstrukturdatensätze aufgenommen und ausgewertet werden. Mit Hilfe der durchgeführten Elektronendichteanalyse sollte anhand experimenteller Daten eine detaillierte Aussage über den elektronischen Einfluss der Substituenten getroffen und Hinweise auf mögliche Stabilisierungseffekte gefestigt werden. Eine ausführliche und finale Datenvalidierung konnte aufgrund von

Zeitmangel nicht abgeschlossen werden, jedoch konnte basierend auf den ausgewerteten Daten eine vorläufige Elektronendichteanalyse durchgeführt werden, sodass ein Einblick in die Ladungsverteilung erhalten werden konnte. Die Wechselwirkung des Phenylrestes mit dem Lithiumkation Li1/Li1' konnte durch zwei verknüpfende Bindungspfade mit bindungskritischen Punkten (BCPs) von Li1/Li1' zu dem benachbarten Kohlenstoffzentrum der Benzyleinheit (C4'/C4) bestätigt werden. Mit gemittelten Werten der Elektronendichte (ED) von $0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und der Laplacefunktion von $2.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ kann auf eine schwache ionische Wechselwirkung geschlossen werden. Weiterhin sind die BCPs der Li-C - sowie der Li-N -Bindung zum elektropositiveren Metallkation verschoben. Der Wert der ED am BCP ist im Mittel $0.125 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und für die Laplacefunktion kann ein positiver Wert erhalten werden. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für Li-C/N -Bindungen in dimeren Lithiumaggregaten.^[21] Folglich liegt in beiden Fällen eine überwiegend ionische Wechselwirkung vor, obschon die ED des koordinierenden Atoms (C1/N1) nicht in die Richtung des Lithiumzentrums polarisiert ist.^[21] Schlussfolgernd zeigen diese Werte, dass die negative Ladung des Carbanions schwach in den Li-C -Bereich polarisiert und mehr am Kohlenstoffzentrum selbst lokalisiert ist, was insbesondere durch die Analyse der Laplacefunktion im Bereich des carbanionischen Kohlenstoffzentrums C1 bestätigt wird.

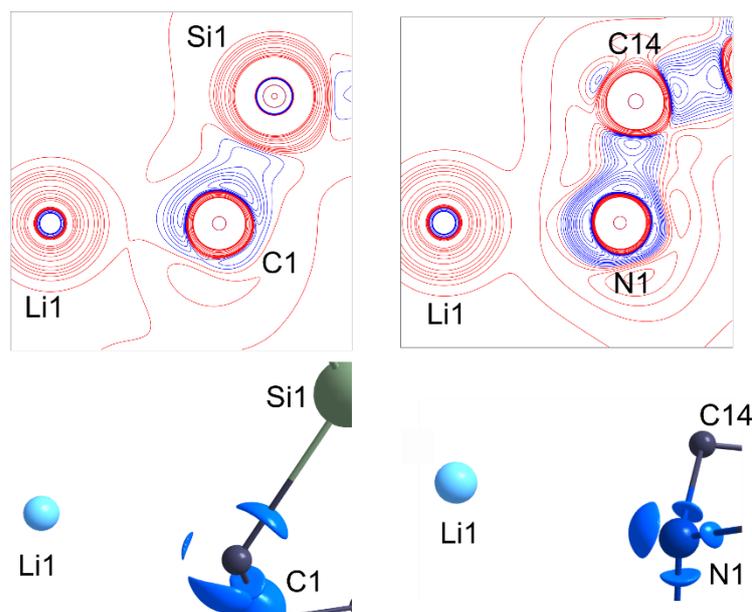


Abb. 4.41: Oben: Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der Li1-C1-Si1 -Ebene (links) sowie in der Li1-N1-C14 -Ebene (rechts). Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsarmut ab. Konturlinien $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Unten: Darstellung der Laplacefunktion am Isowert $-12 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für das C1 (links) und $-40 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für N1 (rechts).

Sowohl für C1 als auch für N1 kann eine deutliche Ladungskonzentration (VSCC) beobachtet werden. Diese kann als freies Elektronenpaar interpretiert werden. Das Maximum der Ladungskonzentration $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{max}} = 13 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ am metallierten Kohlenstoffzentrum in Verbindung **114** ist niedriger als bei vergleichbaren silyl-stabilisierten Benzylanionen [$-\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{max}} = 17 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$].^[19] Dies deutet in erster Linie auf eine elektronische Veränderung der ED durch die Substituenten hin. Die

BCPs der Substituenten wurden zwecks weiterführender Untersuchungen näherbetrachtet und in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Im Phenylrest können anhand charakteristischer Kenngrößen am BCP Unterschiede zwischen den Kohlenstoffzentren festgemacht werden. Die $C_{ipso}-C_{ortho}$ -Bindungen zeigen kleinere Werte für die ED und die Laplacefunktion, wohingegen die $C_{ortho}-C_{meta}$ - und $C_{meta}-C_{para}$ -Bindungen größere Werte aufweisen. Die Si- C_{α} -Bindungen weisen keine Unterschiede hinsichtlich der ED und der Laplacefunktion auf. Für die Si-C1-Bindung kann ein ED-Wert von $0.94 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und ein Wert von $-2.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für die Laplacefunktion beobachtet werden, die für eine sehr stark polarisierte Bindung sprechen, was auch durch die Lage des BCPs auf der Si-C-Bindung widergespiegelt wird.

Tabelle 4.11: Ausgewählte topologische Parameter am BCP. $\rho(r_{\text{BCP}})$: ED am BCP, $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Laplacefunktion am BCP, d_{BP} : Bindungspfadlänge, $d1/2_{\text{BCP}}$: Abstand des Atoms $\frac{1}{2}$ zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet.

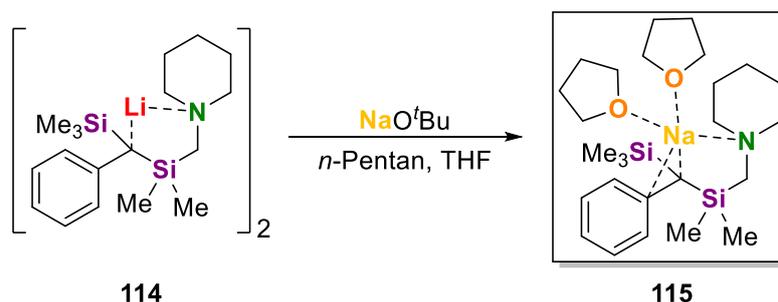
Bindung	$\rho(r_{\text{BCP}}) [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}}) [\text{e}\text{\AA}^{-5}]$	$d_{\text{BP}} [\text{\AA}]$	$d1_{\text{BCP}} [\text{\AA}]$	$d2_{\text{BCP}} [\text{\AA}]$
Li1-N1	0.13	3.6	2.123	0.773	1.350
Li1-C1	0.12	2.6	2.231	0.798	1.433
Si1-C1	0.95	-2.9	1.841	0.784	1.057
Si2-C1	0.93	-2.9	1.845	0.756	1.059
C2-C3	2.02	-17.2	1.426	0.707	0.719
C2-C7	2.03	-17.3	1.424	0.706	0.718
C3-C4	2.15	-19.2	1.396	0.693	0.703
C4-C5	2.16	-18.9	1.394	0.700	0.695
C5-C6	2.13	-18.4	1.399	0.698	0.702
C6-C7	2.16	-19.6	1.391	0.700	0.690

Die weniger starke Beteiligung des Aromaten an der Ladungsstabilisierung macht sich auch bei Betrachtung der lithiierten Verbindung **114** in Lösung bemerkbar. Während für die einfach silylsubstituierte, lithiierte Verbindung noch eine merkliche Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden konnte,^[179] sind die aromatischen Signale in **114** vergleichsweise tieffeldverschoben. Dahingegen ist im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Verschiebung des metallierten Kohlenstoffzentrums ins Tieffeld (**114**: 34.8 ppm vs. 25.8 ppm) zu beobachten, was im Einklang mit den Hinweisen auf eine lokalisierte negative Ladung steht. Außerdem verdeutlichen die Hochfeldverschiebungen der Silicium-Signale im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (**114**: -11.2 ppm, -9.9 ppm vs. -14.1 ppm) eine starke Beteiligung beider Siliciumzentren an der Ladungsstabilisierung, was gleichzeitig auch erklärt, warum die Verschiebung, vergleichend mit der einfach silylsubstituierten, lithiierten Verbindung, insgesamt nicht so stark ausgeprägt ist.

Tabelle 4.12: Vergleich der chemischen Verschiebungen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von der einfach silylsubstituierten, lithiierten Verbindung und **114**.

Verbindung	Li ^[179]	114
Kern	¹ H; ¹³ C;	¹ H; ¹³ C;
<i>alpha</i>	2.10; 25.8	–; 34.8
<i>ipso</i>	–; 155.2	–; 157.4
<i>ortho</i>	6.30-6.70.; 119.3	7.02; 125.4
<i>meta</i>	6.95-7.25; 136.2	7.17; 130.4
<i>para</i>	6.30-6.70; 109.9	6.63; 114.5
²⁹ Si	–14.1	–11.2, –9.9

Um zu überprüfen, ob ein anderes Alkalimetall einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Anions besitzt, wurde eine Transmetallierung von **114** in THF unter Einsatz verschiedener Metall-*tert*-butanolate (M = Na, K, Rb, Cs) durchgeführt. Zielführend war in diesem Zusammenhang die Umsetzung der lithiierten Verbindung **114** mit Natrium-*tert*-butanolat, die zunächst in einer orangefarbenen Lösung und nach Lagerung bei –80 °C in der Bildung von farblosen Plättchen resultierte. Eine anschließende Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich um das Natriumkongener der Lithiumverbindung handelte. Die Verbindung **115** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2₁/c*. Die asymmetrische Einheit beinhaltet das vollständige Molekül, das als monomere Verbindung im Festkörper vorliegt.



Schema 4.14: Synthese von **115** mit Hilfe einer Transmetallierungsreaktion von **114** durch Natrium-*tert*-butanolat.

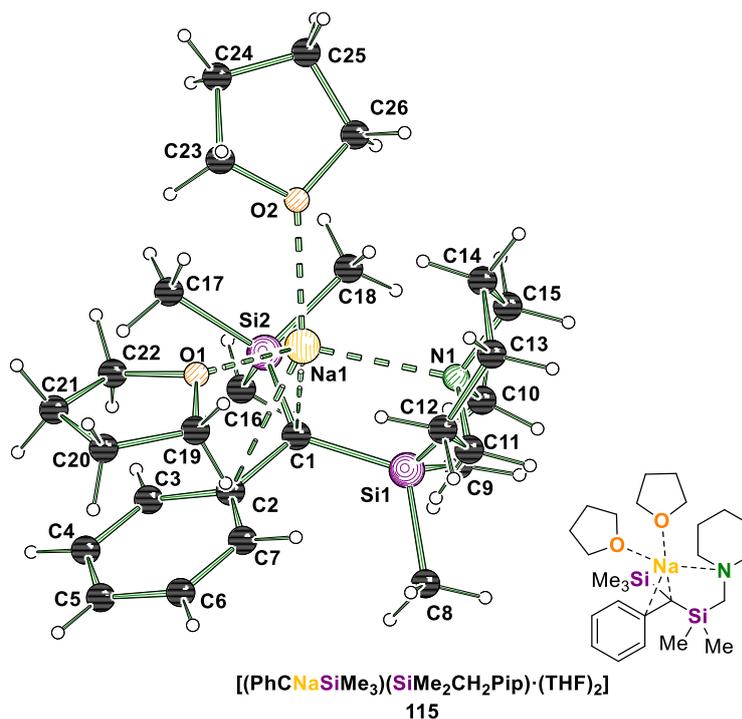


Abb. 4.42: Molekülstruktur von $[(\text{PhCNaSiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{THF})_2]$ im Festkörper (**115**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.828(2), Si1–C8 1.888(2), Si2–C1 1.832(2), Na1–O1 2.327(1), Na1–N1 2.481(2), Na1–C1 2.619(2), Na1–C2 3.062(2), C1–C2 1.469(2), C2–C3 1.417(3), C2–C7 1.421(2), C3–C4 1.390(3), C4–C5 1.382(3), C5–C6 1.390(3), C6–C7 1.387(3); Si1–C1–Si2 117.9(1), C2–C1–Si1 120.0(1), C2–C1–Si2 118.4(1), C3–C2–C1 123.7(2), C3–C2–C7 113.7(2), C7–C2–C1 122.5(2), C4–C3–C2 123.2(2), C5–C4–C3 121.0(2), C4–C5–C6 118.0(2), C7–C6–C5 121.0(2), C6–C7–C2 123.1(2).

Die Natriumverbindung $[(\text{PhCNaSiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{THF})_2]$ (**115**) erwies sich im Kristall als monomeres THF-Solvat, indem das Natrium einerseits intramolekulare mit dem Stickstoffzentrum des Piperidyl-Henkels sowie dem Benzylsilylcarbanion und andererseits intermolekular mit zwei THF-Molekülen wechselwirkt. Insgesamt beziffert sich die Koordinationszahl des Metalls auf fünf. Das Benzylsilylcarbanion interagiert über einen η^2 -Kontakt mit Na1. Das carbanionische Zentrum C1 liegt mit einer Winkelsumme von $\sum_{(C1)} = 356.3^\circ$ planarisiert vor, was eine Ladungsdelokalisierung in den Aromaten begünstigt. Dementsprechend sollte die $C_{\alpha}\text{--}C_{\text{ipso}}$ -Bindung einen deutlich höheren Doppelbindungscharakter durch eine verkürzte Bindungslänge, im Vergleich mit der lithiierten Verbindung **114**, aufweisen. Überraschenderweise sind die entsprechenden Bindungslängen nahezu identisch [**115**: 1.469(2) Å; **114**: 1.469(1) Å], was gegen eine delokalisierte negative Ladung spricht. Bei Betrachtung der Si–C-Bindungen fällt hingegen auf, dass diese deutlich verkürzt vorliegen [Si1–C1 1.828(2) Å, Si2–C1 1.832(2) Å] und somit deutlich kürzer als in der Lithiumverbindung sind [C1–Si1 1.845(1) Å, C1–Si2 1.842(1) Å]. Dies deutet auf eine beträchtliche Beteiligung der Siliciumzentren zur Ladungsstabilisierung hin, die durch eine bessere Überlappung des *lone-pair*-Orbitals mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der Siliciumatome Si1 und Si2 erklärt werden kann. Darüber hinaus weist der Phenylring nur eine geringe Deformation der Bindungslängen auf, die vergleichbar mit der Deformation in der lithiierten Festkörperstruktur **114** ist.

Fazit: Die Einführung eines zweiten Silylsubstituenten in Benzylsilylcarbanionen hat einen merklichen Einfluss auf die elektronische Struktur des Systems. Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen, NMR-spektroskopische Untersuchungen und die Elektronendichteanalyse einer hochaufgelösten Röntgenstrukturanalyse konnten detaillierte Einblicke in die Stabilisierungseffekte der Substituenten erhalten werden. Demnach ist die Ladung, unabhängig vom Alkalimetall Lithium oder Natrium, stark am carbanionischen Kohlenstoffzentrum lokalisiert und wird hauptsächlich durch die Siliciumzentren und deren α -Effekt stabilisiert. Der Beitrag des Phenylsubstituenten ist verhältnismäßig gering, was durch die gering ausgeprägte Deformation des Aromaten verdeutlicht wird.

Tabelle 4.13: Kristallographische Daten der Verbindungen **114** und **115**.

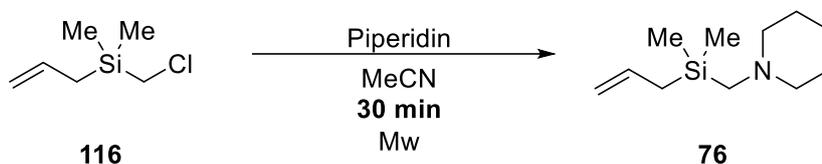
Verbindung	114	115
Empirische Formel	C ₁₈ H ₃₂ LiNSi ₂	C ₂₆ H ₄₈ NNaO ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	325.57	485.82
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	8.7509(4)	11.6561(12)
b [Å]	13.0913(6)	16.6793(15)
c [Å]	16.9316(8)	14.6474(15)
α [°]	90	90
β [°]	92.781(2)	90.402(4)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1937.41(16)	2847.6(5)
Z	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.116	1.133
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.179	0.161
F(000)	712.8	1064.0
Kristallgröße [mm ³]	0.542 × 0.478 × 0.245	0.343 × 0.19 × 0.168
Messbereich 2 θ [°]	3.94 bis 125.76	4.45 bis 58
Indexbereiche	-21 ≤ h ≤ 21, -32 ≤ k ≤ 32, -42 ≤ l ≤ 42	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	1321976	41876
Unabhängige Reflexe	31848 [$R_{\text{int}} = 0.0404$, $R_{\text{sigma}} = 0.0071$]	7545 [$R_{\text{int}} = 0.0380$, $R_{\text{sigma}} = 0.0298$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	31848/0/515	7545/24/340
Goodness-of-fit an F ²	1.268	1.048
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0186$, $wR_2 = 0.0413$	$R_1 = 0.0488$, $wR_2 = 0.1235$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0239$, $wR_2 = 0.0427$	$R_1 = 0.0636$, $wR_2 = 0.1328$
Flack-Parameter	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.57/–0.43	0.67/–0.48

4.5 Untersuchungen zum Einfluss des Alkalimetalls auf die Regio- und Stereoselektivität der Funktionalisierung von Allylsilanen

Vorherige Studien der eigenen Masterarbeit zeigten bereits, dass es möglich ist, die Regio- sowie Stereoselektivität der Funktionalisierung von Allylsilanen in Abhängigkeit des Alkalimetalls zu beeinflussen. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte ein sodiiertes Allylsilan erhalten werden, das zur Erklärung der Reaktivität beitragen konnte. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollten daher im Rahmen dieser Arbeit die Metallierungsreaktionen des getesteten Allylsilans auf die höheren Alkalimetalle ausgeweitet werden. Des Weiteren sollte versucht werden, neben der sodiierten Spezies weitere metallierte Verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren, um ein besseres Verständnis der Reaktivität dieser Verbindungen zu erhalten.

4.5.1 Neuartige Synthese des Allylsilans **76** und Darstellung metallierter Derivate

Die Synthese des zu untersuchenden Allylsilans **76** erfolgte ausgehend von Allyl(chlormethyl)dimethylsilan (**116**) mittels nukleophiler Substitution durch Piperidin. Im Gegensatz zur üblichen Vorgehensweise, die das Erhitzen der Reaktionslösung in Toluol für 20 h unter Rückfluss beinhaltetete, wurde die Substitutionsreaktion in der Mikrowelle innerhalb von 30 Minuten durchgeführt. Weiterhin konnte die Ausbeute von 70% auf 84% erhöht werden.



Schema 4.15: Synthese von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**).

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte via GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse, um Nebenprodukte und Unreinheiten ausschließen zu können.

Im Folgenden wurde die Metallierung des Allylsilans **76** erneut mit Natrium durchgeführt, da die Qualität der aufgenommenen röntgenkristallographischen Daten innerhalb der Masterarbeit zwar gut, dennoch verbesserungswürdig erschien. Dazu wurde **76** mit einem Gemisch aus *n*-Butyllithium und Natrium-*tert*-butanolat umgesetzt und zu Kristallisationszwecken bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es bildeten sich gelbe Blöcke der Verbindung **117**, die via Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Verbindung **117** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Fragment der polymeren Struktur im Festkörper.

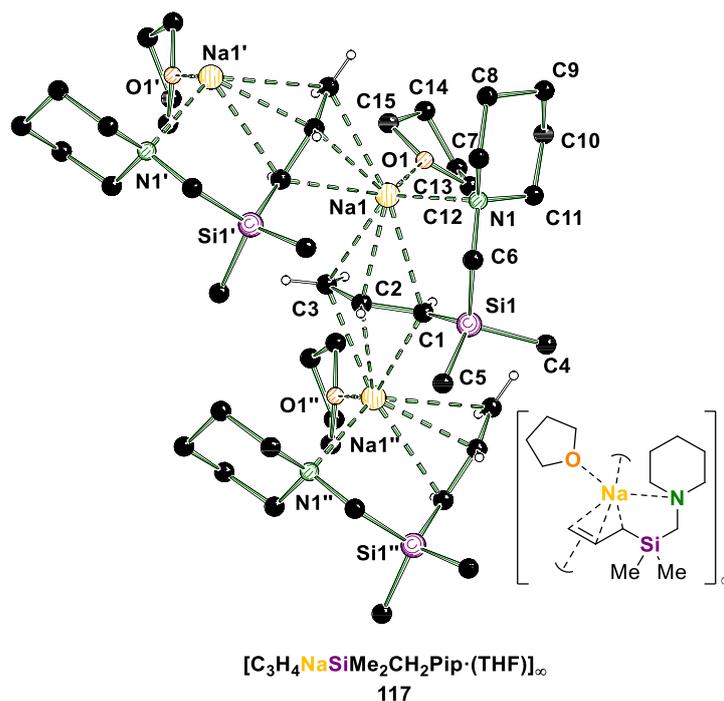


Abb. 4.43: Molekülstruktur von $[C_3H_4NaSiMe_2CH_2Pip \cdot (THF)]_\infty$ im Festkörper (**117**, Fehlordnungen, einige Wasserstoffatome und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Natriumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': $x, 3/2-y, 1/2+z$; #2'': $x, 3/2-y, -1/2+z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1A 1.812(2), Na1–O1 2.361(1), Na1–N1 2.543(1), Na1–C1A 2.892(1), Na1–C2A' 2.730(2), Na1–C2A 2.643(2), Na1–C3 2.975(2), Na1–C3' 2.887(2), C1A–C2A 1.412(2), C2A–C3 1.367(2); C2A–C1A–Si1 126.4(1), C1A–C2A–Na1 85.3(1), C3–C2A–C1A 128.7(2).

Die sodiierte Verbindung **117** bildet ein eindimensionales Zick-Zack-Koordinationspolymer entlang der *c*-Achse aus. Überraschenderweise weist die Verbindung zwar das gleiche Strukturmotiv wie die isolierte Verbindung in der Masterarbeit auf, jedoch unterscheiden sich die Zellparameter, das Volumen der Elementarzelle, die Orientierung des Koordinationspolymers im Raum sowie das Kristallsystem und damit die Raumgruppe deutlich voneinander. Dementsprechend konnte die Verbindung aus der Masterarbeit zwar nicht reproduziert, jedoch eine weitere Modifikation der Verbindung **117** erhalten werden. Darüber hinaus können auch strukturelle Differenzen beobachtet werden. Zum einen ist das Natriumzentrum deutlich zentraler über dem Allylanion positioniert, was anhand der längeren C_α -Metall-Bindung und kürzeren C_β -Metall-Bindung deutlich wird [Na1–C1A 2.892(1) Å vs. 2.804(1) Å; Na1–C2A 2.643(2) Å vs. 2.693(1) Å]. Zum anderen weist das Allylanion eine exo-endo Positionsfehlordnung auf, die mit Hilfe freier Variablen verfeinert werden konnte. Nach erfolgter Konvergenz resultierte die Besetzung der zwei Positionen des Allylanions in einem Verhältnis von 92:8. Folglich interagiert das Metallkation mit allen Kohlenstoffzentren des Allylanions über eine η^3 -Wechselwirkung und wird zusätzlich intramolekular durch das Stickstoffatom des Piperidyl-Henkels koordiniert. Weiterhin liegen zwei weitere intermolekulare Kontakte zu einem benachbarten Allylsilylanion und einem THF-Molekül vor, das die Koordinationssphäre des Natriumzentrums absättigt. Der Kontakt zu dem benachbarten Allylanion-Fragment erfolgt ebenfalls über eine η^3 -Wechselwirkung. Die Winkelsumme am carbanionischen Kohlenstoffzentrum C1

beträgt $\sum_{(C_1)} = 360.0^\circ$, sodass es eine planare Geometrie aufweist. Die C1–C2-Bindung weist mit einer Bindungslänge von 1.412(2) Å einen deutlichen Doppelbindungscharakter auf, was auf eine Beteiligung des π -Systems an der Ladungsstabilisierung hindeutet. Außerdem ist die Si1–C1-Bindung ebenfalls typischerweise verkürzt [1.812(2) Å], sodass eine Beteiligung an der Ladungsstabilisierung durch den α -Effekt konstatiert werden kann.

In weiterführenden Kristallisationsstudien wurde die Deprotonierung des Allylsilans **76** mit *n*-Butyllithium in Kombination mit den entsprechenden Alkalimetall-*tert*-butanolaten (K, Rb, Cs) durchgeführt. Die metallierten Lösungen wurden in Analogie zur Metallierung mit Natrium bei -80°C gelagert, sodass sich nach kurzer Zeit, im Fall des Kaliums, farblose Blöcke der Verbindung **118** bildeten. Die Verbindung **118** kristallisiert ebenfalls aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/THF, jedoch im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei interagierende Moleküle der metallierten Verbindung, die das Koordinationspolymer im Kristall aufbauen.

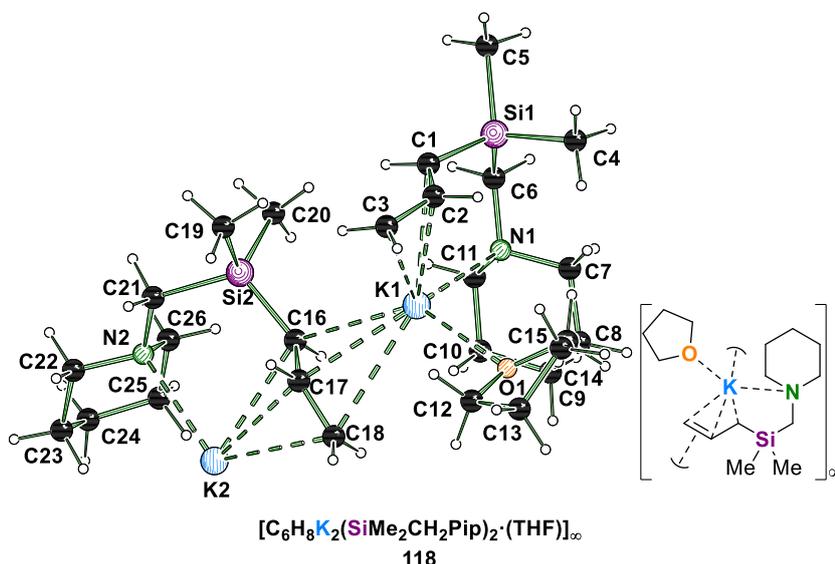


Abb. 4.44: Molekülstruktur von $[\text{C}_6\text{H}_8\text{K}_2(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})_2 \cdot (\text{THF})]_\infty$ im Festkörper (**118**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.683(2), K1–N1 2.874(2), K1–C1 2.970(2), K1–C2 2.978(2), K1–C3 3.223(2), K1–C16 3.029(2), K1–C17 2.893(2), K1–C18 3.176(3), K2–C12 3.000(2), K2–C22 2.951(2), K2–C32 3.109(2), K2–C33 3.246(2), K2–C16 3.003(2), K2–C17 2.890(2), K2–C18 3.105(2), Si1–C1 1.811(2), C1–C2 1.397(3), C2–C3 1.377(3), C16–C17 1.412(3), C17–C18 1.357(3); C2–C1–Si1 126.9(2), C3–C2–C1 130.0(2), C18–C17–C16 129.8(2), C17–C16–Si2 126.1(2).

Die potassierte Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_8\text{K}_2(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})_2 \cdot (\text{THF})]_\infty$ (**118**) bildet im Festkörper ein zweidimensionales Koordinationspolymer aus. Dieses wird in einer ersten Dimension mittels η^3 -Kontakten der Allylanionen zu den Metallzentren K1 bzw. K2 und des Weiteren über η^1 -Wechselwirkungen des γ -Kohlenstoffzentrums C3 zu benachbarten K2-Metallzentren aufgebaut. So interagiert jedes C3-Kohlenstoffzentrum im Kristall mit insgesamt drei Kaliumzentren. In diesem Kontext unterscheidet sich auch die Koordinationssphäre der Kaliumzentren voneinander. Während K1 zwei η^3 -Kontakte zu intramolekular oder intermolekular koordinierenden Allylanionen ausbildet, wird die Koordinationssphäre durch die Koordination eines THF-Moleküls sowie des

Stickstoffzentrums abgesättigt. Metallzentrum K2 hingegen weist statt der THF-Koordination, wie bereits erwähnt, einen weiteren Kontakt zu einem benachbarten Allylanion auf. Infolgedessen bilden sich rautenförmige, dimere Strukturmodule, die aus je zwei Allylanionen und Kaliumzentren bestehen (s. Abb. 4.45).

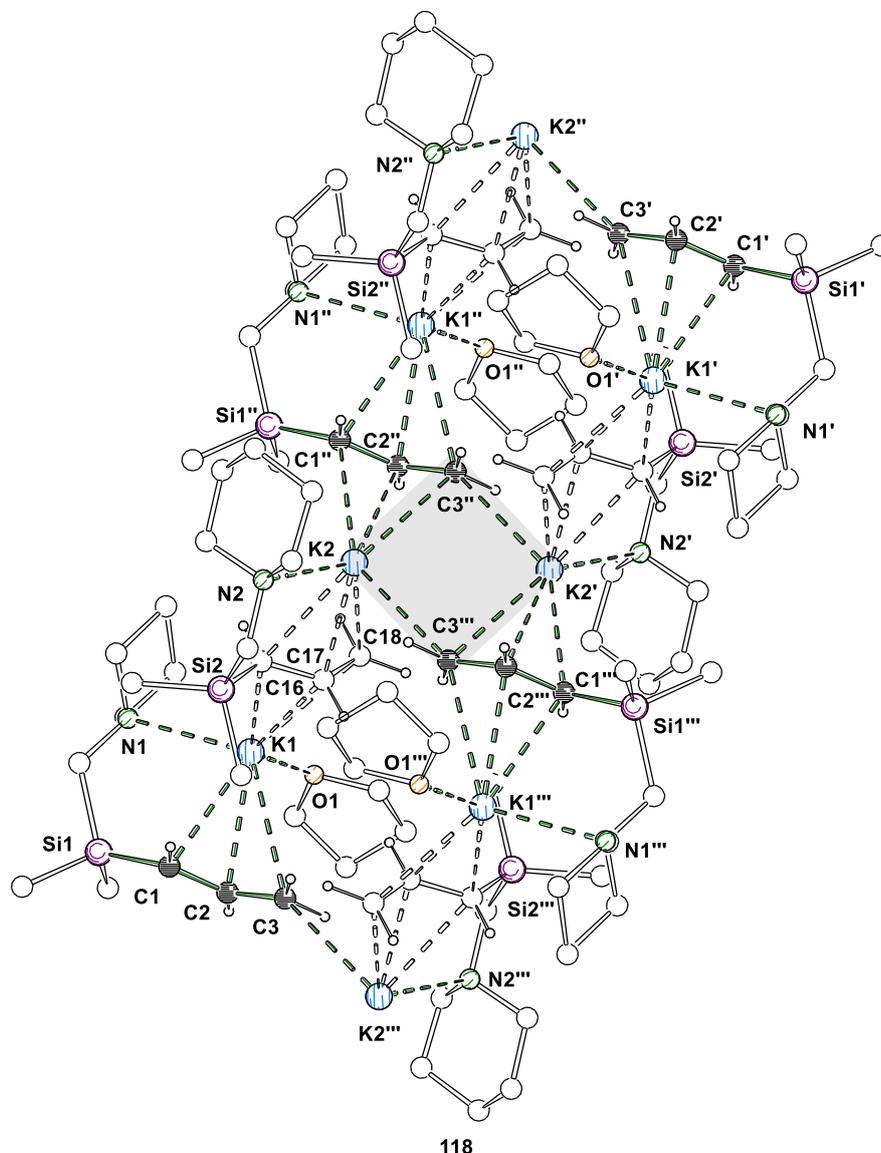


Abb. 4.45: Darstellung der Koordinationsumgebung der Kaliumzentren in Verbindung **118** unter Ausbildung eines 2D-Koordinationspolymers. Symmetrieäquivalente Positionen (#1': $-x, 1-y, 1-z$; #2'': $-1+x, y, z$; #3''': $1-x, 1-y, 1-z$).

Die Winkelsumme am carbanionischen Kohlenstoffzentrum C1 [$\sum_{(C1)}^\circ = 359.0$] weist auf eine planare Geometrie hin, sodass eine Delokalisation der negativen Ladung in das π -System des Allylrestes möglich sein sollte. Diese Annahme wird durch eine verkürzte $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung [1.397(3) Å] und eine leicht verlängerte $C_\beta-C_\gamma$ -Bindung [1.377(3) Å] unterstützt. Für die Si1–C1-Bindung kann ebenfalls eine leichte Verkürzung [1.811(2) Å] beobachtet werden, die auf eine Beteiligung des Siliciumzentrums zur Ladungsstabilisierung hindeutet. K1 ist leicht in Richtung der $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung verschoben, wohingegen K2 zentral über dem Allylanion positioniert ist, was anhand der

Bindungslängen zu C1 bzw. C2 [K1–C1 2.970(2) Å, K1–C2 2.978(2) Å] und C16 bzw. C17 [K2–C16 3.003(2) Å, K2–C17 2.890(2) Å] verdeutlicht wird. Gegensätzlich zur sodiierten Verbindung **117** weist das Allylanion keine Positionsfehlordnung auf, was jedoch auch auf die Ausbildung eines 2D-Koordinationspolymers und die damit einhergehende starre Einbettung in den Kristall zurückzuführen sein könnte. Im Hinblick auf Folgereaktionen mit geeigneten Elektrophilen können schon erste Annahmen hinsichtlich der Selektivität gemacht werden. Begründet in der leichten Fehlordnung des Allylanions in der Natriumverbindung **117** sollte die Stereoselektivität des gebildeten Produktes, sofern das γ -Produkt entsteht, geringer als bei Verwendung des Kalium-Derivats **118** sein, das keine Fehlordnung aufweist.

Infolge der Isolation und Charakterisierung im Festkörper sollten auch Untersuchungen der metallierten Verbindungen **117** und **118** in Lösung durchgeführt werden. Daher wurden die Kristalle von der Mutterlauge separiert und in THF- d_8 aufgenommen. Für beide Verbindungen konnte jeweils ein Signalsatz beobachtet werden, der auf eine symmetrische Umgebung der Allylanionen in den vorliegenden Aggregaten in Lösung verweist. In beiden Verbindungen sind typische chemische Verschiebungen in den NMR-Spektren zu beobachten, die für eine Ladungsstabilisierung sowohl durch den Allylrest als auch durch das Siliciumzentrum sprechen. Die Protonen des α - sowie des β -Kohlenstoffzentrums sind ins Tieffeld verschoben (Na: 1.73 ppm/6.61 ppm, K: 2.08 ppm/6.39 ppm), wohingegen die Protonen des γ -Kohlenstoffzentrums stark ins Hochfeld verschoben sind (Na: 2.64 ppm/3.26 ppm, K: 2.75 ppm/3.11 ppm). Die gleichen Trends können auch für die entsprechenden Kohlenstoffzentren in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet werden. Eine Bestätigung der Ladungsstabilisierung durch die Siliciumzentren bieten die ^{29}Si -NMR-Spektren der Verbindungen **117** und **118**, die eine starke Hochfeldverschiebung (Na: -10.6 ppm, K: -16.2 ppm) aufweisen.

Tabelle 4.14: Vergleich der chemischen Verschiebungen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung **117** und **118**.

Kern	Verbindung	117	118
^1H ; ^{13}C ;	α -Position	1.73; 56.8	2.08; 52.0
^1H ; ^{13}C ;	β -Position	6.61; 148.2	6.39; 148.3
^1H ; ^{13}C ;	γ -Position	2.64, 3.26; 66.1	2.75, 3.11; 66.5
^{29}Si	–	-10.6	-16.2

Tabelle 4.15: Kristallographische Daten der Verbindungen **117** und **118**.

Verbindung	117	118
Empirische Formel	C ₁₅ H ₃₀ NNaOSi	C ₂₆ H ₅₂ K ₂ N ₂ OSi ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	291.48	543.07
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> [Å]	10.4652(8)	9.699(3)
<i>b</i> [Å]	19.6052(17)	11.774(4)
<i>c</i> [Å]	9.2491(9)	14.134(6)
α [°]	90	93.635(10)
β [°]	110.470(3)	101.871(9)
γ [°]	90	94.070(10)
Zellvolumen [Å ³]	1777.8(3)	1570.5(10)
Z	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.089	1.148
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.151	0.398
<i>F</i> (000)	640.0	592.0
Kristallgröße [mm ³]	0.249 × 0.242 × 0.144	0.177 × 0.172 × 0.077
Messbereich 2 θ [°]	4.154 bis 59.998	4.308 bis 56.704
Indexbereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11,
	-27 ≤ <i>k</i> ≤ 27,	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	51925	28975
Unabhängige Reflexe	5176 [<i>R</i> _{int} = 0.0517, <i>R</i> _{sigma} = 0.0280]	7822 [<i>R</i> _{int} = 0.0489, <i>R</i> _{sigma} = 0.0545]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	5176/0/181	7822/0/334
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.029	1.019
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0447, <i>wR</i> ₂ = 0.1063	<i>R</i> ₁ = 0.0435, <i>wR</i> ₂ = 0.0871
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0664, <i>wR</i> ₂ = 0.1193	<i>R</i> ₁ = 0.0777, <i>wR</i> ₂ = 0.0994
Flack-Parameter	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.40/–0.27	0.38/–0.41

4.5.2 Reaktivität *in situ* metallierter Allylsilane mit ausgewählten Elektrophilen

Abgeleitet von vorherigen Untersuchungen lithierter Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilane der eigenen Arbeitsgruppe mit verschiedenen Elektrophilen in unterschiedlichen Lösungsmitteln^[101] sollte auch im Rahmen dieser Arbeit eine Studie zur Regio- und Stereoselektivität erfolgen. Wie bereits anhand der Positionen des Allylanions in den Festkörperstrukturen zu erahnen ist, könnten in Abhängigkeit des Metalls merkliche Unterschiede beobachtet werden, auch wenn in Lösung andere Aggregate und dynamischere Gleichgewichte vorliegen sollten.

Analog zu den Kristallisationsstudien mit Natrium und Kalium wurde **76** mit einem bimetalischen Gemisch aus *tert*-Butyllithium und einem entsprechenden Metall-*tert*-butanolat ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Anschließend wurde die *in situ* gebildete metallierte Spezies mit dem Elektrophil Me_3SiCl versetzt und die Reaktionsprodukte via GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie untersucht.



Schema 4.16: Deprotonierung des Allylsilans **76** mittels Lochmann-Schlosser-Base und anschließender Funktionalisierung mit Me_3SiCl .

Die Reaktion des Allylsilans **76** mit der Lochmann-Schlosser-Base und die anschließende Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan erfolgen äußerst regioselektiv unter Bildung des γ -funktionalisierten Produktes. Hinsichtlich der Stereoselektivität kann jedoch eine Metallabhängigkeit festgestellt werden. Während die schweren Alkalimetalle Kalium bis Cäsium eine hohe *E*-Selektivität bei der Produktbildung aufweisen (*E/Z*: 94:6–97:3), ist die Reaktion unter Verwendung der natriumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base weniger selektiv und weist lediglich ein *E/Z*-Verhältnis von 74:26 auf. Das Verhältnis wurde anhand charakteristischer Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt, die für das *E*-konfigurierte Produkt eine Kopplungskonstante von 18 Hz und für das *Z*-konfigurierte Produkt eine Kopplungskonstante von 14 Hz aufweisen. Darüber hinaus können die Signale aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Verschiebungen klar voneinander getrennt werden.

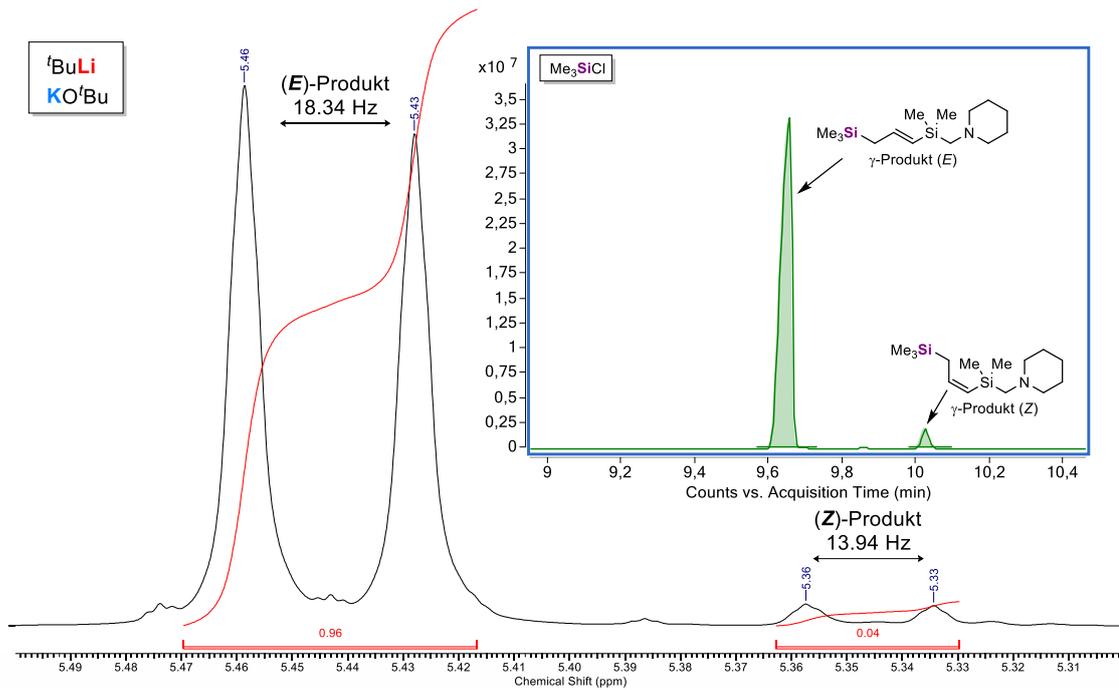


Abb. 4.46: Ausschnitte des Gaschromatogramms und ^1H -NMR-Spektrums der Funktionalisierung von Verbindung **76** mit Me_3SiCl unter Verwendung einer kaliumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base.

Der Deprotonierung mit einem bimetalischen System sollte die Metallierung mit Hilfe eines monometalischen Systems gegenübergestellt und der Einfluss auf die Folgereaktion mit einem Elektrophil überprüft werden. Hierfür wurden die erstmals in Kapitel 4.1 vorgestellten THF-löslichen reinen Alkalimetallbenzylverbindungen verwendet. Die Reaktion erfolgte analog zur Metallierung mit der Lochmann-Schlosser-Base und wurde im Anschluss durch Zugabe des Elektrophils Chlor(trimethyl)silan beendet.



Schema 4.17: Deprotonierung des Allylsilans **76** mittels THF-solvatisierter Alkalimetallbenzylverbindungen und anschließender Funktionalisierung mit Me_3SiCl .

Die Verwendung der THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen und eine anschließende Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan resultieren, wie bei Verwendung des bimetalischen Metallierungsreagenzes, in einer hohen Regioselektivität unter Bildung des γ -funktionalisierten Produktes. Erfreulicherweise kann auch hier, unter Einsatz der schweren Alkalimetalle Kalium bis Cäsium, eine hohe Stereoselektivität, mit bevorzugter Bildung des *E*-konfigurierten Produktes, beobachtet werden (*E/Z*: 93:7–96:4). Der größte Unterschied fällt jedoch bei Betrachtung der Reaktion mit Natrium auf, die überraschenderweise ein ähnlich hohes Konfigurationsverhältnis der Doppelbindung aufweist (*E/Z*: 95:5). Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte via GC/EI-MS und

NMR-Spektroskopie, mit der auch die *E/Z*-Verhältnisse, durch Vergleich der Integrationsflächen, bestimmt werden konnten.

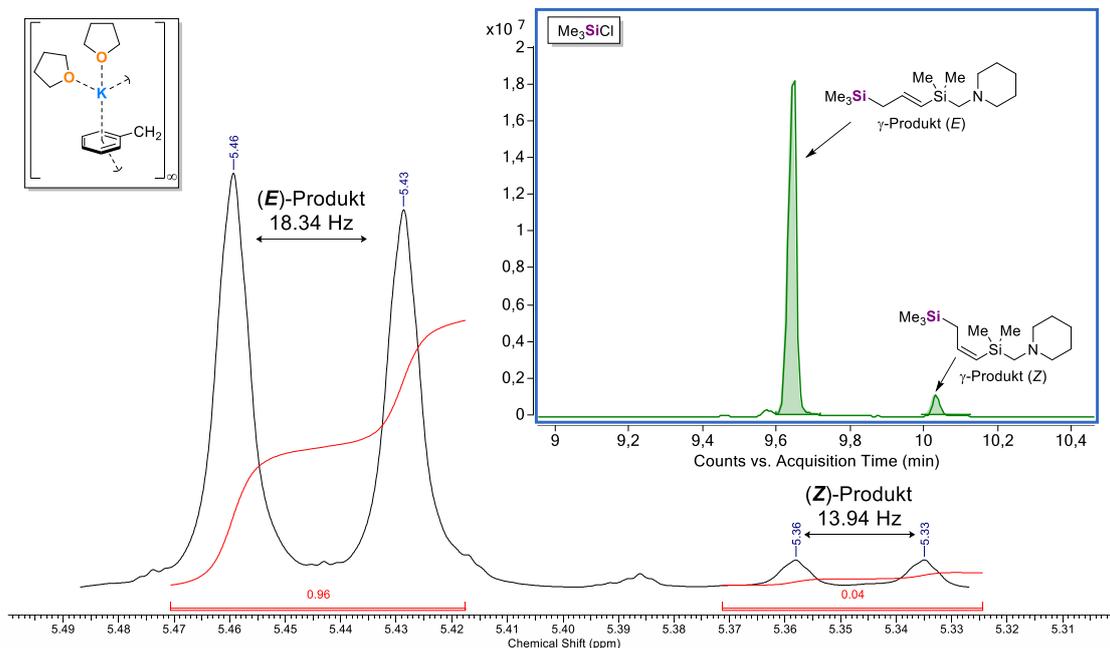


Abb. 4.47: Ausschnitte des Gaschromatogramms und ^1H -NMR-Spektrums der Funktionalisierung der Verbindung **76** mit Me_3SiCl unter Verwendung der THF-solvatisierten Benzylkaliumverbindung **75**.

Folglich scheint der Einsatz des monometallischen Systems insbesondere bei Verwendung des Metalls Natrium einen erheblichen Einfluss auf die Stereoselektivität der Funktionalisierung zu haben. Demnach ist davon auszugehen, dass sich insbesondere die zweite Komponente des bimetalischen Basengemisches, das Natriumalkoholat, negativ auf das Konfigurationsverhältnis der Doppelbindung auswirkt.

Tabelle 4.16: Beobachtete *E/Z*-Verhältnisse in Abhängigkeit des eingesetzten Metallierungsreagenzes und Alkalimetalls.

Reagenz	Na	K	Rb	Cs
Lochmann-Schlosser-Base	74:26	96:4	97:3	94:6
THF-solvatisierte Benzylverbindung	95:5	96:4	93:7	95:5

Um dies unter Beweis zu stellen, wurden in einem nächsten Schritt die Kristalle des sodiierten Allylsilans **117** isoliert, in frischem THF aufgenommen und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Chlor(trimethyl)silan versetzt. Unter der Annahme, dass die Anwesenheit von Natrium-*tert*-butanolat in der Lösung einen Einfluss auf die Stereoselektivität der Funktionalisierung ausübt, sollte diese Reaktion mit einer hohen Stereoselektivität der Doppelbindung ablaufen.



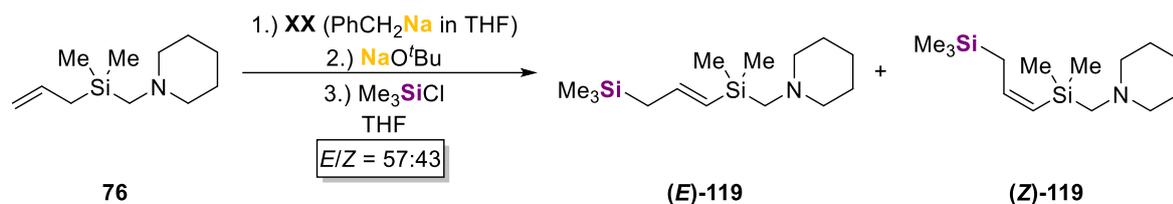
Schema 4.18: Funktionalisierung des sodiierten Allylsilans **117** mit Me_3SiCl .

Erwartungsgemäß erwies sich die Reaktion mit der sodiierten Verbindung **117** als äußerst selektiv, sowohl hinsichtlich der Regio- als auch der Stereoselektivität. Die Funktionalisierung resultiert ausschließlich im γ -Produkt und weist mit einem Verhältnis von 94:6 hauptsächlich das *E*-konfigurierte Produkt auf, das mittels NMR-Spektroskopie und GC/EI-MS bestätigt werden konnte. Eine entsprechende Reaktion wurde außerdem mit dem Kalium-Derivat **118** durchgeführt. Dazu wurde die kristalline Verbindung isoliert, ebenfalls in frischem THF aufgenommen und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Chlor(trimethyl)silan umgesetzt.



Schema 4.19: Funktionalisierung des potassierten Allylsilans **118** mit Me_3SiCl .

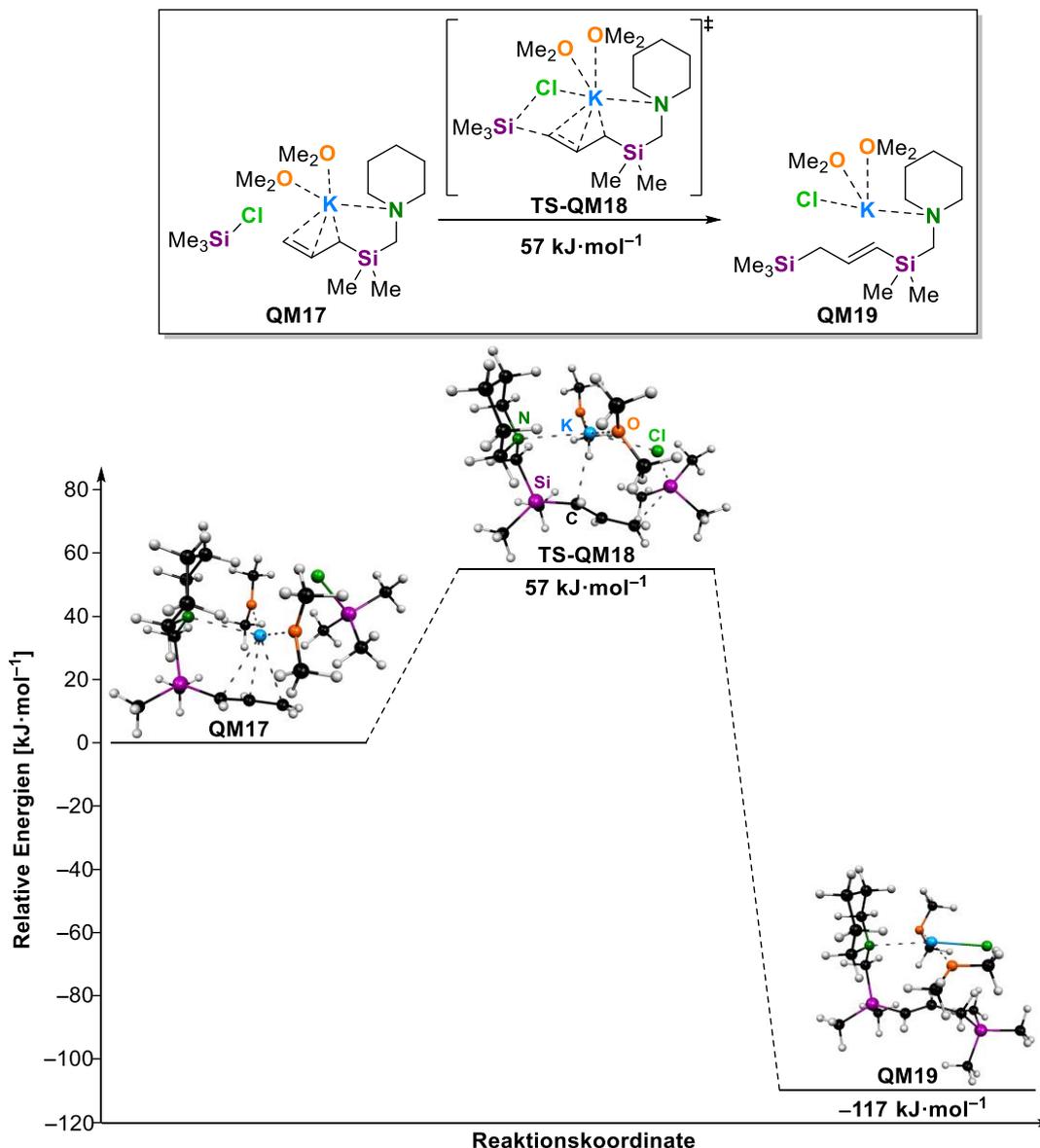
Gleichermaßen kann auch für die Funktionalisierung der potassierten Spezies **118** mit Chlor(trimethyl)silan eine hohe Regio- sowie Stereoselektivität beobachtet werden. Die Reaktion ergibt ausschließlich das γ -funktionalisierte Produkt mit einem überwiegenden Anteil des *E*-konfigurierten Produkts (*E/Z*: 97:3). Abgeleitet von den vorherigen und bestätigt durch die Reaktionen der isolierten metallierten Verbindungen kann geschlussfolgert werden, dass die Verwendung der Alkalimetalle Kalium bis Cäsium, unabhängig vom eingesetzten Metallierungsreagenz, eine hohe Stereoselektivität der Doppelbindungskonfiguration zusichern. Dementgegen kann für Natrium eine solche Schlussfolgerung nicht getroffen werden. Zwar weist auch die Reaktion mit Natrium eine hohe Regioselektivität auf, jedoch wird die Stereoselektivität bei Verwendung der Lochmann-Schlosser-Base von in Lösung anwesenden Komponenten beeinflusst. Um abschließend zu klären, ob es sich bei der problematischen Komponente um das im Überschuss eingesetzte Natrium-*tert*-butanolat handelt, wurde eine Testreaktion durchgeführt. Das Allylsilan **76** wurde zunächst mit der THF-solvatisierten Benzylnatriumverbindung **92** in THF metalliert und anschließend mit einem Äquivalent Natrium-*tert*-butanolat versetzt. Die nachfolgende Reaktion mit Chlor(trimethyl)silan als Elektrophil resultierte in einem Produktgemisch.



Schema 4.20: Reaktion des Allylsilan **76** mit der Benzylnatriumverbindung **92** und abschließender Funktionalisierung durch Me₃SiCl.

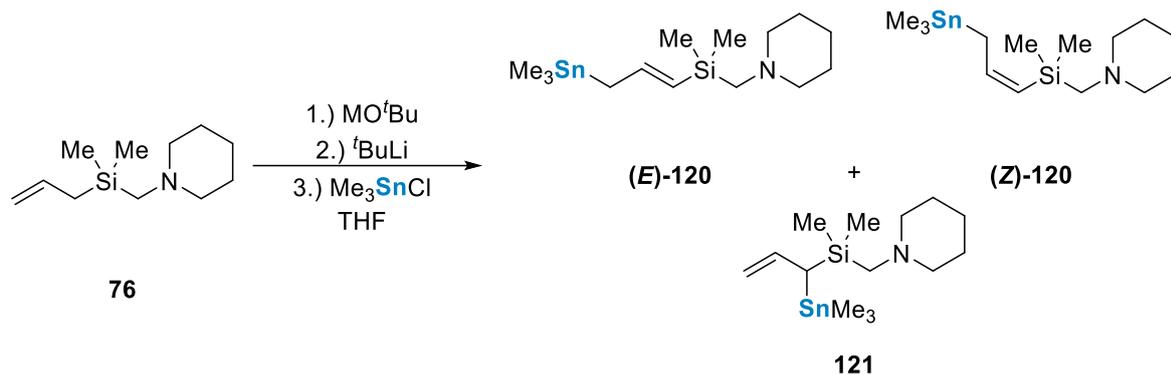
Die Analyse der Produkte mit Hilfe von GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie ergab, dass regioselektiv das γ -funktionalisierte Produkt gebildet wurde. Die Stereoselektivität der Reaktion erwies sich jedoch als gering und konnte lediglich mit einem Konfigurationsverhältnis der Doppelbindung von 57:43 bestimmt werden, was in einem starken Kontrast mit den bisherigen Reaktionen unter Verwendung von Natrium steht. Dennoch war dieses Ergebnis insofern erfreulich, als dass das Natrium-*tert*-butanolat als problematische Komponente hinsichtlich der Stereoselektivität identifiziert werden konnte. Während die Reaktion mit der Benzylnatriumverbindung **92** ein *E/Z*-Verhältnis von 95:5 ergibt, verhindert die Zugabe des Alkoholats eine selektive Bildung eines der Doppelbindungsisomere während der Substitutionsreaktion.

Um zu erklären, warum die Substitutionsreaktion selektiv in der γ -Position erfolgt, wurden quantenchemische Berechnungen auf dem M062X/6-31+G(d)-Theorieniveau durchgeführt. Ausgehend von der potassierten Verbindung **118** wurde ein Modellsystem entworfen, in dem das Metallzentrum durch die Wechselwirkungen mit dem Stickstoffzentrum, dem Allylanion und zwei DME-Molekülen abgesättigt wird. In die relative Nähe der metallierten Verbindung wurde das Elektrophil, Chlor(trimethyl)silan, modelliert. In einem ersten Schritt erfolgt die Koordination des Elektrophils an das Metall, sodass der Trimethylsilylrest in die relative Nähe des γ -Kohlenstoffzentrums gebracht wird. Durch die negative Ladung in γ -Position wird ebenfalls ein erster Kontakt zum Siliciumzentrum des Elektrophils ausgebildet, sodass insgesamt ein sechsgliedriger Übergangszustand ausgebildet wird. Die berechnete Barriere für die Addition des Elektrophils und Ausbildung des Übergangszustandes beträgt 57 kJ·mol⁻¹. Die Ausbildung des γ -funktionalisierten Produkts geht mit einem Energiegewinn von 117 kJ·mol⁻¹ einher und unterstreicht die Stabilität des Produkts, die vor allem durch die Bildung von Kaliumchlorid thermodynamisch günstig sein sollte. Ausgehend von der *exo*-ständigen Doppelbindung in der metallierten Verbindung entsteht nach der Substitutionsreaktion das *E*-konfigurierte Produkt.



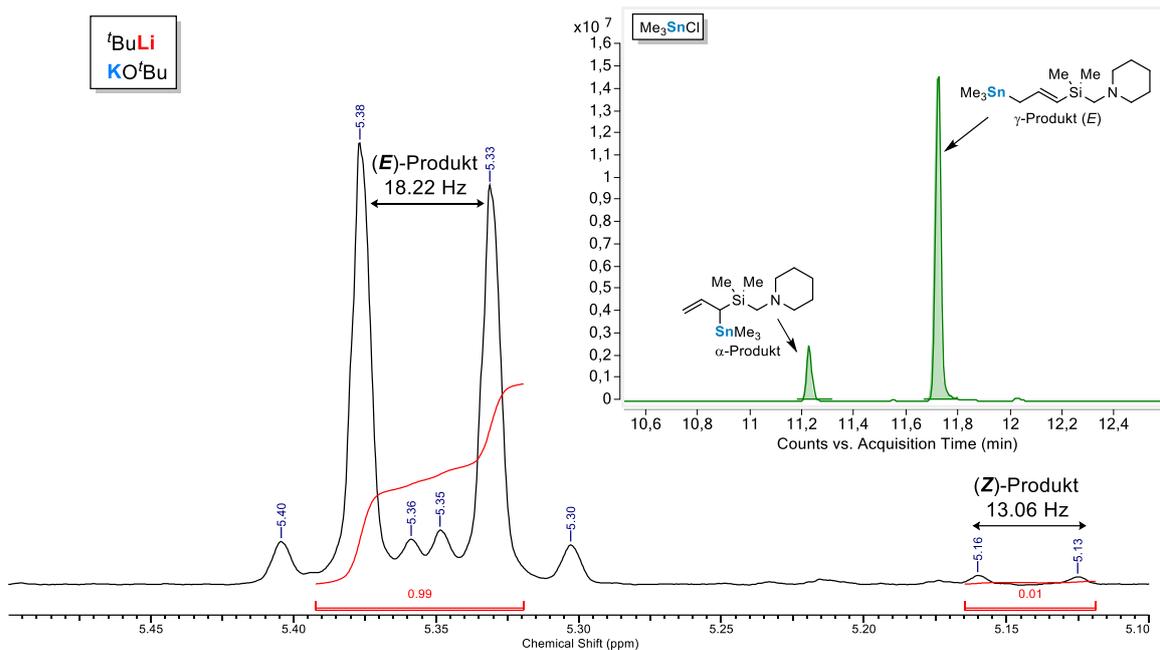
Schema 4.21: Mechanistischer Reaktionsverlauf der Substitutionsreaktion des potassierten Allylsilans mit Me₃SiCl; Theorieniveau M062X/6-31+G(d).

In einer weiteren Versuchsreihe sollte ein weiteres Elektrophil hinsichtlich der Regio- sowie Stereoselektivität in der Substitutionsreaktion metallierter Allylsilane untersucht werden. In Analogie zur Verwendung von Chlor(trimethyl)silan wurden die Reaktionen mit dem Zinn-Kongener durchgeführt. Nach erfolgter Metallierung mit einem bimetalischen Gemisch aus *tert*-Butyllithium und verschiedenen Metall-*tert*-butanolaten (M = Na, K, Rb, Cs) in THF bei -80 °C wurde die Reaktion mit dem Elektrophil Chlor(trimethyl)stannan versetzt. Die entstandenen Produkte konnten mit Hilfe von GC/EI-MS sowie NMR-Spektroskopie analysiert und charakterisiert werden.



Schema 4.22: Funktionalisierung des Allylsilans **76** mit Me_3SnCl .

Bei allen betrachteten Reaktionen entstand ein Produktgemisch aus mindestens zwei Produkten, die jedoch einwandfrei zugeordnet werden konnten. Insgesamt zeigt sich, nach erfolgter Metallierung durch die Lochmann-Schlosser-Base, ein ähnliches Bild wie bei der Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan. Bei Verwendung der höheren Alkalimetalle Kalium bis Cäsium ist zwar die Stereoselektivität der Doppelbindungskonfiguration höher als beim silylbasierten Elektrophil (E/Z : 99:1), doch die Regioselektivität ist mit dem zinnbasierten Elektrophil niedriger. In geringen Mengen entsteht, neben dem E -konfigurierten γ -Produkt, auch das α -funktionalisierte Produkt in Ausbeuten von 14–16%. Im Fall von Natrium fällt auf, dass die Stereoselektivität der Doppelbindungskonfiguration im Vergleich zur Reaktion mit Chlor(trimethyl)silan deutlich höher ist (E/Z : 92:8), dennoch kann auch hier das α -funktionalisierte Produkt, wenn auch in geringerer Ausbeute von 11%, beobachtet werden. Mit Blick auf die Ausbeute des Produktgemisches lässt sich außerdem festhalten, dass die Reaktion mit Chlor(trimethyl)stannan zu einer deutlich höheren Produktbildung führt, was mit Hilfe der reaktiveren Sn–Cl-Bindung, im Vergleich mit der Si–Cl-Bindung, erklärt werden kann. Schlussendlich hat die Verwendung der Lochmann-Schlosser-Base und die damit einhergehende Anwesenheit von Alkalimetallalkoholaten in Lösung, in Kombination mit zinnbasierten Elektrophilen, bezüglich der gebildeten Natriumverbindung einen geringeren Einfluss auf die Stereoselektivität der Doppelbindungskonfiguration. Nichtsdestotrotz führt die Verwendung des Zinnelektrophils zu einer verringerten Regioselektivität, was die Bildung des α -Produkts verdeutlicht.



Schema 4.23: Ausschnitte des Gaschromatogramms und NMR-Spektrums der Funktionalisierung der Verbindung **76** mit Me_3SnCl unter Verwendung einer kaliumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base.

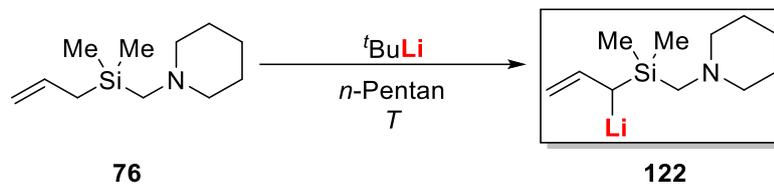
4.5.3 Kinetikstudien zur Lithiierung des Allylsilans **76** mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie

Die Metallierung von Allylsilanen ist ein wichtiges Werkzeug in der organischen Synthesechemie, um verschiedenste Moleküle aufbauen zu können. Zwar können die gebildeten Reaktionsprodukte isoliert und charakterisiert werden, dennoch stellen sich in Bezug auf die Metallierungsreaktion einige Fragen, auch wenn entsprechende Verbindungen schon in früheren Untersuchungen Aufschluss über ihre Chemie geben konnten:

- i) Wenn möglich, erfolgt eine Vorkoordination des Metallierungsreagenzes?
- ii) Nach welcher Reaktionsordnung erfolgt die Deprotonierungsreaktion?
- iii) Kann eine experimentelle Deprotonierungsbarriere für diese Reaktion bestimmt werden?

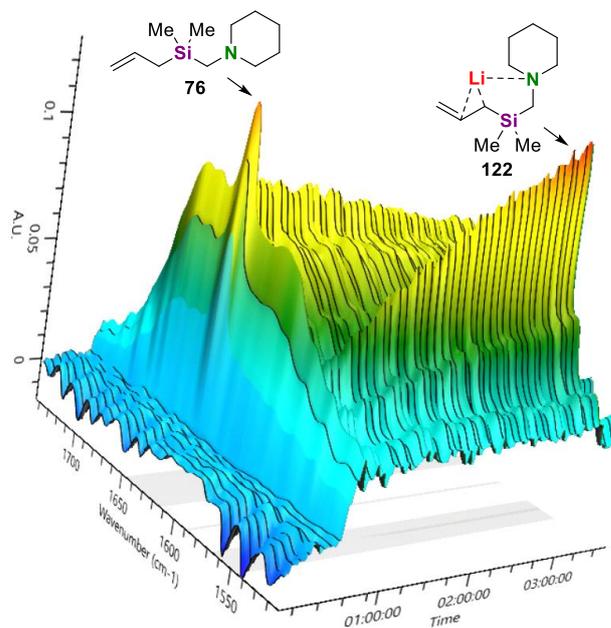
Um Licht ins Dunkle dieser Fragestellungen zu bringen, sollte das bereits betrachtete Allylsilan **76** als Modellsystem für die Kinetikuntersuchungen verwendet werden. Aufgrund der vorhandenen Doppelbindung und ihrer charakteristischen Schwingungseigenschaften fiel die Wahl der Analytikmethode auf die IR-Spektroskopie. Deshalb wurden im Folgenden die Reaktionen der Metallierung des Allylsilans bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe einer *in situ* FT-IR-Sonde untersucht. Um eine konstante Temperatur während der Deprotonierungsreaktion zu gewährleisten, wurde die Reaktion in einem Kryostatschlenkgefäß durchgeführt. Zunächst wurde die FT-IR-Sonde im Kryostatschlenkgefäß platziert und *n*-Pentan sowie das Allylsilan **76** hinzugegeben. Nachdem die Temperatur der Reaktionslösung eine konstante Temperatur erreicht hatte, wurde das Lithierungs-

reagenz, *tert*-Butyllithium, zugegeben und der Konzentrationsverlauf des Edukts **76** sowie der metallierten Spezies mit Hilfe der FT-IR-Sonde verfolgt.



Schema 4.24: Zugrundeliegende Deprotonierungsreaktion der Kinetikuntersuchungen.

Die Aufnahme des Konzentrationsverlaufes wurde nach einem schlagartigen Abfall der Konzentration der metallierten Spezies gestoppt, die aufgrund der hohen Konzentration aus der Lösung ausfiel. Die Reaktion wurde insgesamt bei drei verschiedenen Temperaturen, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, durchgeführt. Einen ersten Hinweis auf die Reaktionsgeschwindigkeit liefern die Reaktionszeiten bis zum Ausfall der lithiierten Spezies aus der Reaktionslösung. Während die vollständige Metallierung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 195 Minuten dauert, ist eine vollständige Deprotonierung des Allylsilans **76** bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bereits nach 140 Minuten und bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 90 Minuten zu beobachten.



METTLER TOLEDO

Abb. 4.48: 3D-Oberfläche des Intensität-Zeitverlaufes einer *in situ* FT-IR-Studie der Deprotonierungsreaktion bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

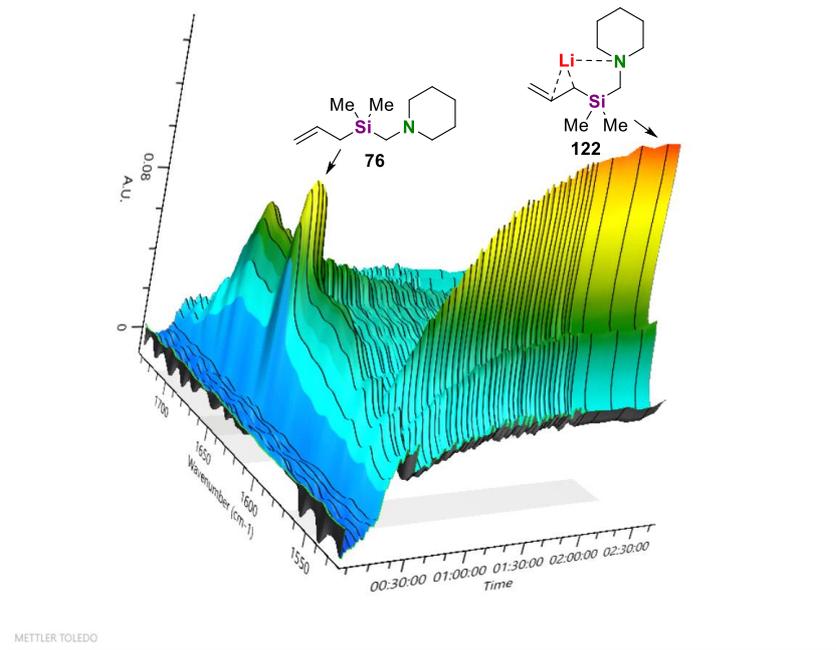


Abb. 4.49: 3D-Oberfläche des Intensität-Zeitverlaufs einer *in situ* FT-IR-Studie der Deprotonierungsreaktion bei 0 °C.

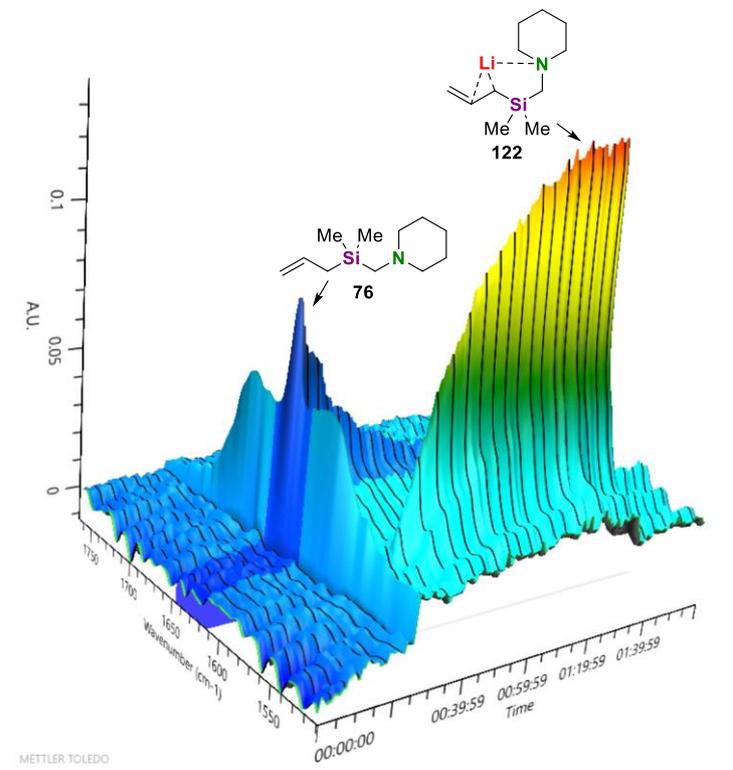


Abb. 4.50: 3D-Oberfläche des Intensität-Zeitverlaufs einer *in situ* FT-IR-Studie der Deprotonierungsreaktion bei 10 °C.

Nach Zugabe von *tert*-Butyllithium verringert sich die Signalhöhe des Edukts **76** um ein Viertel der Signalgesamthöhe, was für eine Vorkoordination des Metallierungsreagenzes durch das Stickstoffzentrum des Piperidyl-Henkels spricht. Dementsprechend erfolgt die anschließende Deprotonierung ausgehend von einem Prälithierungs-komplex unter Bildung der metallierten Verbindung **122**, sodass von einer Reaktion 1. Ordnung ausgegangen werden kann. Auf Grundlage dieser Annahme wurden die Konzentrations-Zeitverläufe analysiert. Für die Berechnung des Konzentrationsverlaufes wurde die Anfangskonzentration des Eduktes bei der Zugabe mit der Fläche unterhalb des entsprechenden Signals multipliziert, sodass sich der Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Zeit ergab. Anschließend konnte der natürliche Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit aufgetragen werden, um für jede Temperatur eine Geschwindigkeitskonstante k zu erhalten.

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung konnte weiterführend die Aktivierungsenergie E_A der Deprotonierung bestimmt werden. Dazu wurde der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, um eine Gerade zu erhalten. Die Extrapolation der Geraden lieferte die Geradengleichung, deren Steigung den Quotienten aus Aktivierungsenergie E_A und idealer Gaskonstante R beschreibt.

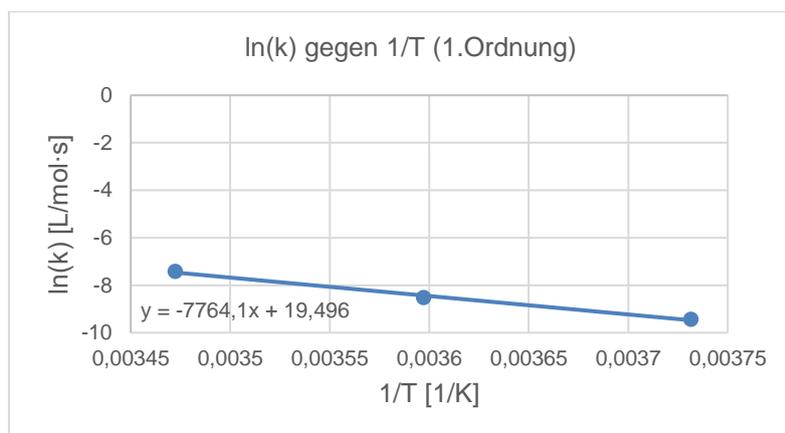


Abb. 4.51: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten aus den Deprotonierungsreaktionen bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Bestimmung der Geradengleichung.

Das Einsetzen der Werte der Geradengleichung in die Arrhenius-Gleichung liefert eine experimentell bestimmte Aktivierungsenergie von $64,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sowie einen Arrhenius-Faktor von $2,9\cdot 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}$. Die gleichen Berechnungen wurden ebenso für die Annahme einer Reaktion 2. Ordnung durchgeführt, die sich von der Reaktion 1. Ordnung insofern unterscheidet, dass zwei Edukte zu einem oder mehreren Produkten reagieren, sodass nicht von einer Vorkoordination des Lithiumreagenzes ausgegangen werden kann. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse nach der Reaktion 2. Ordnung lieferte eine hohe Aktivierungsenergie von $165,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Deprotonierungsreaktion des Allylsilans **76** mit *tert*-Butyllithium. Um die erhaltenen Ergebnisse der experimentell bestimmten Deprotonierungsbarriere besser einschätzen zu können, wurden unterstützende quantenchemische Berechnungen zur Deprotonierung des Allylsilans durchgeführt.

Abgeleitet von der Struktur des *tert*-Butyllithiums in *n*-Pentan und ausgehend von einer Vorkoordination des Piperidyl-Henkels, die bei der Reaktion 1. Ordnung vorausgesetzt wird, wurde ein dimeres *tert*-Butyllithium-Aggregat angenommen, das durch ein Molekül des Allylsilans **76** koordiniert wird. Die quantenchemische Berechnung erfolgte auf dem M062X/6-31+G(d)-Theorieniveau. Unter Annahme der Vorkoordination eines dimeren Lithiumaggregats, der als Nullpunkt gewählt wurde, konnte die Deprotonierungsbarriere mit $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden. Die nachfolgende Produktbildung ist mit einem Energiegewinn von $123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum Edukt besonders begünstigt und stellt damit auch die Triebkraft der Reaktion dar. Zwar stimmen die experimentell bestimmte und theoretische Energiebarriere nicht genau überein, jedoch müssen auch die Fehler berücksichtigt werden, die bei der Durchführung der Reaktion erfolgen können. Insbesondere müssen dabei die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in Betracht gezogen werden, da einerseits Fehler durch eine ungenaue Zugabe des Allylsilans und andererseits durch eine nicht konstante Temperatur während der Reaktionsdurchführung verursacht worden sein können. Beispielsweise konnte nach Zugabe des *tert*-Butyllithiums eine Temperaturerhöhung beobachtet werden.

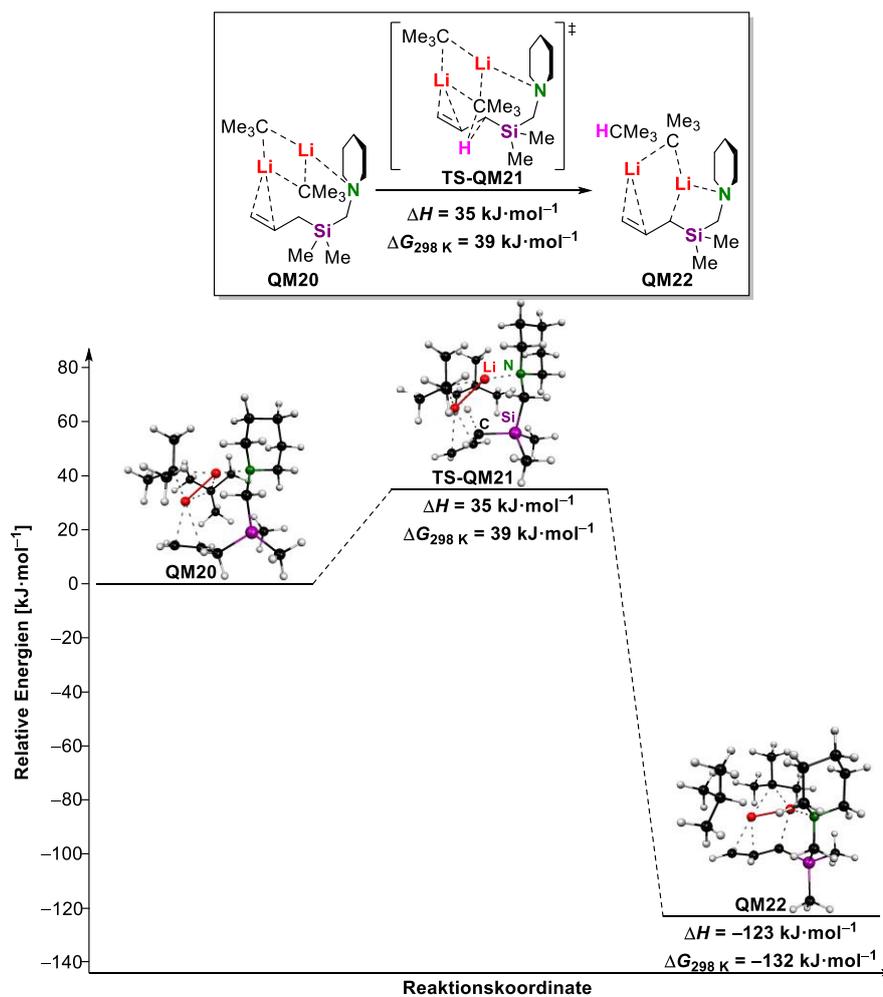


Abb. 4.52: Mechanistischer Reaktionsverlauf der Deprotonierung des Allylsilans mit *tert*-Butyllithium ausgehend von einem dimeren Lithiumaggregat; Theorieniveau M062X/6-31+G(d).

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde neben *n*-Pentan weiterhin versucht, Kinetikstudien in einem koordinierenden und deutlich polarerem Lösungsmittel durchzuführen, wobei die Wahl auf THF fiel. Da die Deprotonierung des Allylsilans **76** selbst bisher nicht untersucht und lediglich Substitutionsreaktionen der lithiierten Spezies in diesem Lösungsmittel untersucht wurden, sollte zunächst die Reaktion bei tiefen Temperaturen unter Beobachtung mittels FT-IR-Sonde durchgeführt werden. Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**) wurde dafür in zwei Äquivalenten THF und *n*-Pentan vorgelegt und die Reaktionslösung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium unter Rühren zugegeben und die Reaktionslösung langsam erwärmt. Während der Zugabe des Metallierungsreagenzes kann innerhalb der Trends ein rapider Abfall des Signals bei 1073 cm^{-1} beobachtet werden, der einer asymmetrischen C–O–C-Valenzschwingung der THF-Moleküle zugordnet werden kann. Daraus lässt sich interpretieren, dass die THF-Moleküle mit ihren Sauerstoffzentren unverzüglich die Lithiumzentren des *tert*-Butyllithiums koordinieren und das tetramere Aggregat aufbrechen. Bei Betrachtung der Doppelbindungsvalenzschwingung bei 1631 cm^{-1} des Allylsilans **76** kann nach Zugabe des Metallierungsreagenzes ebenfalls ein leichter Abfall der Intensität festgestellt werden, der für eine Vorkoordination des bereits aufgebrochenen Lithium-Aggregats spricht und so den Prälithierungskomplex bildet. Wie schon bei der Deprotonierungsreaktion in *n*-Pentan beobachtet, weist die lithiierte Spezies **122** eine Doppelbindungsvalenzschwingung bei 1556 cm^{-1} auf, die auch in diesem Fall auftritt. Demnach beginnt die Deprotonierung des Allylsilans bei ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, läuft dann jedoch mit stetig steigender Temperatur zügig ab, sodass nach einer halben Stunde mit einer einhergehenden Temperatursteigerung von $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Großteil des Allylsilans im Prälithierungskomplex vorliegt oder deprotoniert wurde. Gleichzeitig kann ein Anstieg der Intensität des für THF typischen Signals von 1073 cm^{-1} beobachtet werden, was für eine steigende Konzentration nicht-koordinierender THF-Moleküle spricht, die nach erfolgter Vorkoordination und Deprotonierung freigesetzt werden. Besonders auffällig ist, dass die Intensität der spezifischen Wellenzahl der lithiierten Verbindung nicht konstant ist und mit fortlaufender Reaktion immer weiter abnimmt. Währenddessen kann bei 1579 cm^{-1} ein weiteres Signal beobachtet werden, dessen Intensität im gegensätzlichen Trend zur lithiierten Verbindung immer weiter zunimmt.

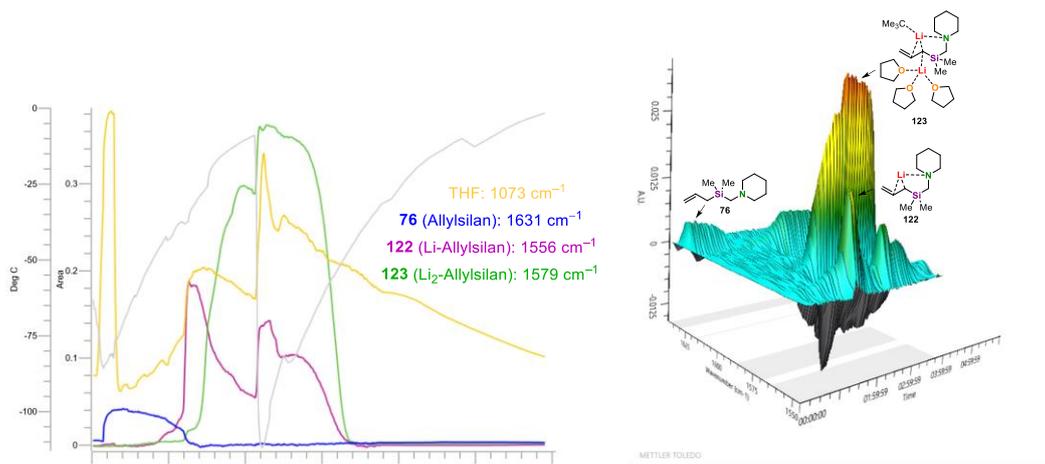


Abb. 4.53: Intensitätsverlauf (links) und 3D-Oberfläche (rechts) der verbindungspezifischen Wellenzahlen aus einer *in situ* FT-IR-Studie der Lithierungsreaktion des Allylsilans **76** mit *tert*-Butyllithium in THF.

Um das auftretende Signal einer Verbindung zuordnen zu können, mussten weitere Experimente durchgeführt werden. Analog zur durchgeführten Deprotonierungsreaktion wurden Kristallisationsstudien mit zwei Äquivalenten THF in *n*-Pentan durchgeführt. Nach Zugabe von *tert*-Butyllithium wurde die metallierte Lösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert und nach zwei Wochen bildeten sich kleine farblose Plättchen, die mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Verbindung **123** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält das gesamte Molekül.

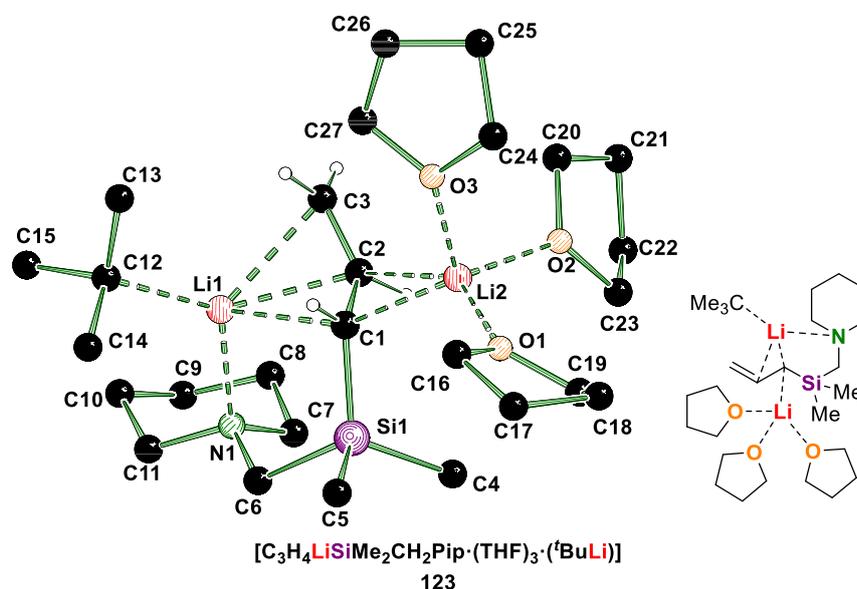
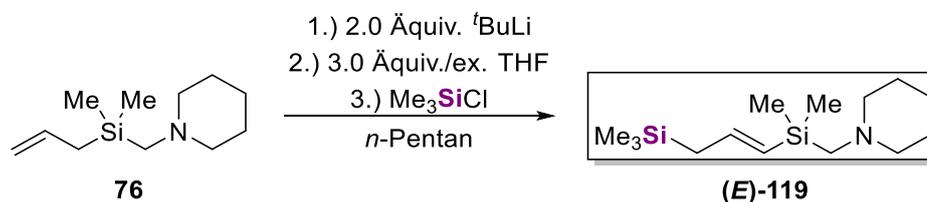


Abb. 4.54: Molekülstruktur von $[\text{C}_3\text{H}_4\text{LiSiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip}\cdot(\text{THF})_3]\cdot(\text{tBuLi})$ im Festkörper (**123**, einige Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.807(4), O1–Li2 1.961(5), N1–Li1 2.114(5), C1–Li1 2.363(5), C1–Li2 2.237(5), C1–C2 1.432(4), C2–C3 1.351(4), C12–Li1 2.127(5); C2–C1–Si1 122.0(2), C2–C1–Li1 68.6(2), C2–C1–Li2 94.8(2), C1–C2–Li1 75.5(2), C1–C2–Li2 54.0(2), C3–C2–C1 129.7(3).

Das lithiierte Allylsilan $[C_3H_4LiMe_2CH_2Pip \cdot (THF)_3 \cdot (tBuLi)]$ (**123**) kristallisiert als THF-Solvat im Festkörper aus und erweist sich als monomere Verbindung. Das Metallzentrum Li₂ wird einerseits intramolekular durch die Kohlenstoffzentren C1 und C2 des Allylanions koordiniert und andererseits durch die intermolekulare Koordination von insgesamt drei THF-Molekülen abgesättigt. Überraschenderweise ist die isolierte Verbindung der Prälithierungs-komplex einer dilithierten Spezies, in dem eine monomere *tert*-Butyllithium-Einheit über die Kohlenstoffzentren des Allylanions sowie das Stickstoffatom des Piperidyl-Restes intramolekular koordiniert wird. Nach heutigem Stand stellt diese Verbindung das erste Beispiel für eine prälithierte Allylsilylverbindung überhaupt dar und trägt somit maßgeblich zum mechanistischen Verständnis der Deprotonierung bei, denn so könnte nicht nur die dilithierte Spezies, sondern auch die monolithiierte Verbindung gebildet werden. Im Vergleich mit den metallierten Allylsilanen **117** und **118** ist die Ladungsdelokalisation über das π -System des Allylanions weniger stark ausgeprägt, was anhand der verhältnismäßig langen C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ - und kurzen C $_{\beta}$ -C $_{\gamma}$ -Bindung [C1-C2 1.432(4) Å, C2-C3 1.351(4) Å] verdeutlicht wird. Darüber hinaus weist die Verbindung eine kürzere Si-C $_{\alpha}$ -Bindung mit Si1-C1 1.807(4) Å auf, die für eine Ladungslokalisierung am carbanionischen Kohlenstoffzentrum C1 spricht, die mit Hilfe des α -Effekts des Siliciums stabilisiert wird. Weiterhin bietet die Isolierung der Verbindung **123** einen ersten Erklärungsansatz für das auftretende Signal bei einer Wellenzahl von 1579 cm⁻¹, wobei es sich auch um die zweifach lithiierte Spezies handeln könnte und nicht um den Prälithierungskomplex. Zur weiteren Verifizierung wurden im Anschluss an die Kristallisationsstudien Substitutionsreaktionen mit der metallierten Reaktionslösung in THF durchgeführt.



Schema 4.25: Reaktion des Allylsilans **76** mit *tert*-Butyllithium und THF in *n*-Pentan sowie der anschließenden Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan.

In einer ersten Reaktionsdurchführung wurde in Analogie zu den IR- und Kristallisationsstudien ein genaues stöchiometrisches Verhältnis zwischen *tert*-Butyllithium und THF gewählt (2:3), um erstens eine vollständige Metallierung des Edukts **76** zu gewährleisten und zweitens ausreichend Metallierungsreagenz zur Verfügung zu stellen, damit der Prälithierungskomplex der dilithierten Spezies **123** gebildet werden kann. Nach erfolgter Reaktion mit dem Elektrophil Chlor(trimethyl)silan erfolgte die Analyse des Rohprodukts aus der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS. Es zeigte sich, dass ausschließlich das monofunktionalisierte γ -Produkt mit *E*-konfigurierter Doppelbindung gebildet wurde, das durch einen Abgleich der Retentionszeiten bestimmt werden konnte. Diesbezüglich musste die Reaktion jedoch während des Metallierungsschritts auf 0 °C erwärmt werden, damit eine Produktbildung beobachtet werden konnte. Eine Metallierung bei lediglich -50 °C war nicht erfolgreich. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Reaktion mit einem Überschuss THF durchgeführt. Auch hier zeigte sich, dass die Reaktionstemperatur während der Metallierung entscheidend ist, damit eine vollständige Metallierung ablaufen kann. Bei -50 °C konnte kein Produkt

beobachtet werden, während bei 0 °C eine vollständige Lithiierung ablief. Die Analyse des Rohprodukts via GC/EI-MS nach erfolgter Reaktion mit Chlor(trimethyl)silan lieferte die Erkenntnis, dass lediglich das einfach substituierte γ -Produkt (**E**-119 mit *E*-konfigurierter Doppelbindung) gebildet wurde. Eine zweifach substituierte Verbindung konnte hingegen nicht beobachtet werden. Dies lässt auf eine hohe Deprotonierungsbarriere, ausgehend vom Prälithierungs-komplex der dilithiierten Verbindung **123**, schließen, die nur bei höheren Reaktionstemperaturen überwunden werden kann. Quantenchemische Untersuchungen der Dilithierung mit dem Prälithierungs-komplex **123** auf einem M062X/6-31+G(d)-Theorieniveau sollten Aufschluss über die genaue Deprotonierungsbarriere geben. Die quantenchemischen Untersuchungen zeigen, dass zur Bildung des Übergangszustands **TS-QM24** eine Aktivierungsenergie von 105 kJ·mol⁻¹ überwunden werden muss. Weiterhin ist das nach der Deprotonierung gebildete Dianion mit 26 kJ·mol⁻¹ energetisch ungünstiger als der Prälithierungs-komplex, sodass die Deprotonierung unter diesen Gesichtspunkten nicht ablaufen sollte, sofern in Lösung nicht ein stabilisiertes Allyldianion vorliegt. Dennoch gestalten sich definitive thermodynamische Aussagen über die Produktstabilität als schwierig, da das gebildete *n*-Butan in den quantenchemischen Berechnungen im Produkt verbleibt und ein nicht-abgesättigtes Lithiumzentrum vorliegt. Unter Freisetzung von *n*-Butan und einer damit einhergehenden Aggregation der dilithiierten Spezies ist es denkbar, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen abläuft. Diese Ergebnisse stehen insofern in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, als dass die Dilithierung in THF bei niedrigeren Temperaturen nicht erfolgreich war. Für die Beobachtungen der *in situ* FT-IR-Studie heißt das, dass das beobachtete Signal bei 1579 cm⁻¹ in der Tat der Prälithierungs-komplex **123** sein könnte, jedoch steht die eindeutige Bestätigung dieser Vermutung noch aus. Nachfolgende Untersuchungen könnten dahingehend den Prälithierungs-komplex **123** erneut kristallisieren, isolieren und die Verbindung mittels *in situ* FT-IR untersuchen. Ein Vergleich der beobachteten Wellenzahl könnte einen endgültigen Aufschluss darüber geben, ob es sich bei der Verbindung um den Prälithierungs-komplex handelt.

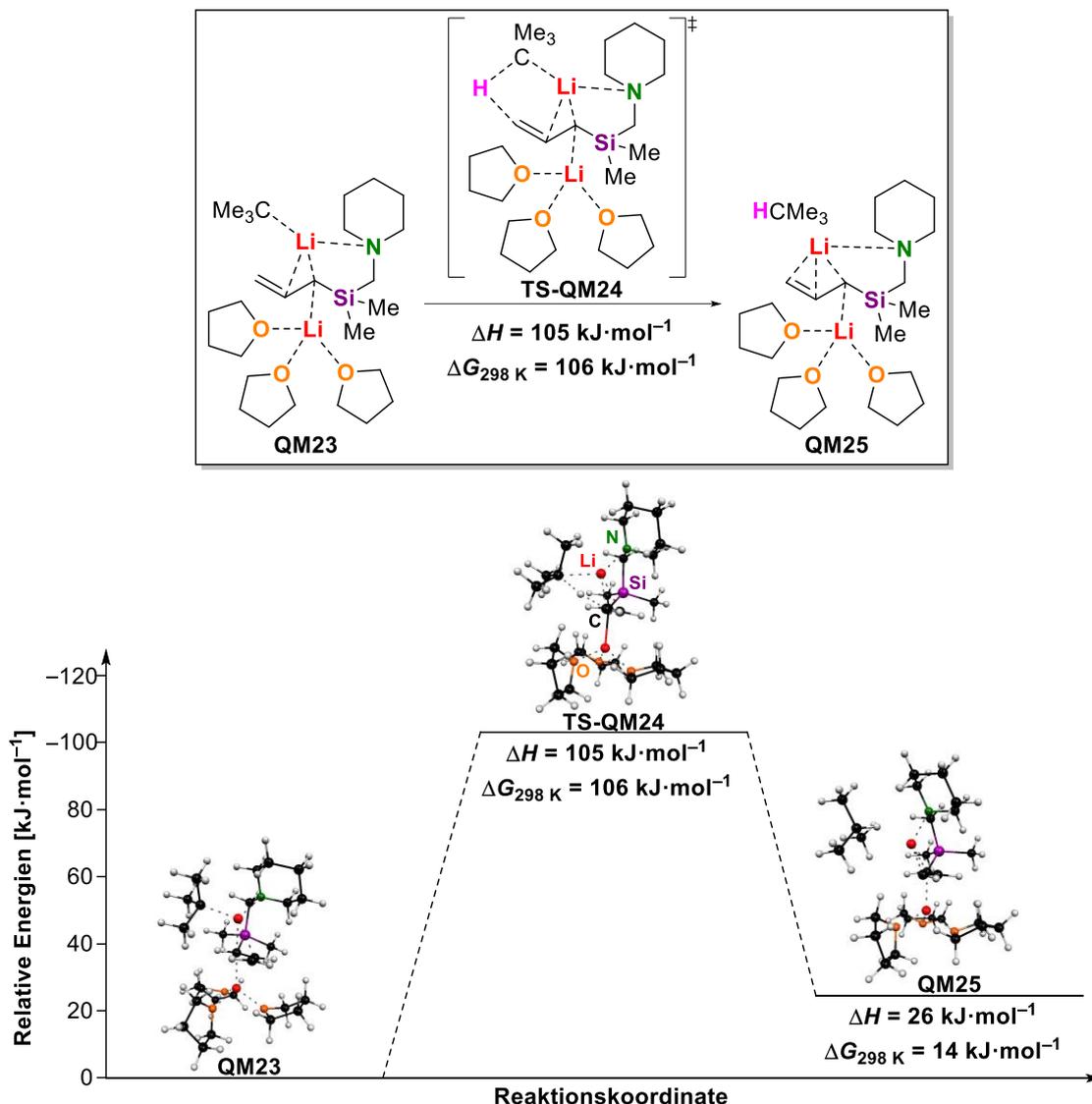
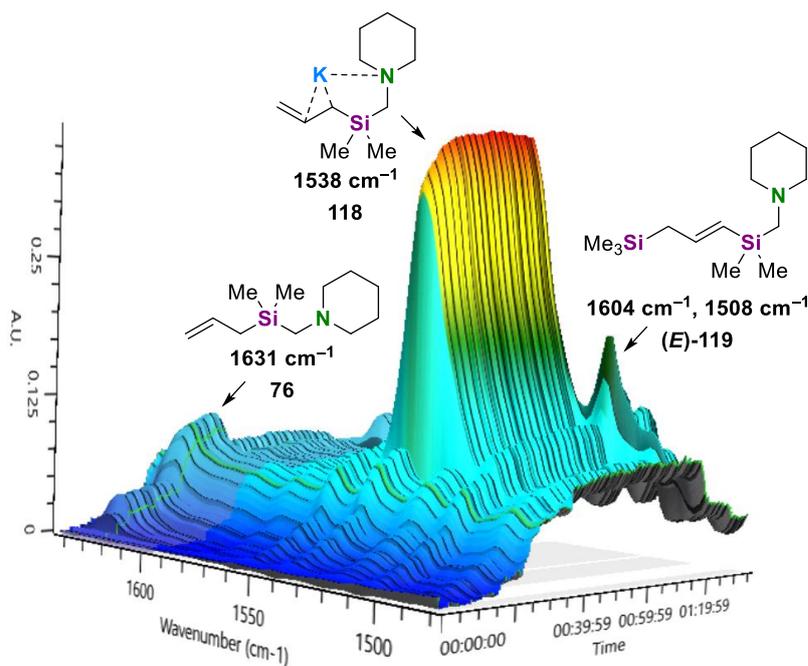


Abb. 4.55: Mechanistischer Reaktionsverlauf der Deprotonierung des Allylsilans mit *tert*-Butyllithium in THF ausgehend von einem, aus der Festkörperstruktur abgeleiteten, Prälithierungskomplex **123**; Theorieniveau M062X/6-31+G(d).

Weiterführende Studien hinsichtlich der Reaktionskinetik der Metallierung des Allylsilans **76** sollten ebenfalls mit den schweren Alkalimetallen erfolgen, da sich die Reaktivitätsuntersuchungen vor allem auf die höheren Alkalimetalle konzentrierten, s. Kapitel 4.5.2. In Analogie zu den Reaktivitätsstudien wurde deshalb die Metallierung mit der typischen Lochmann-Schlosser-Base in THF mit Hilfe der *in situ* FT-IR-Sonde näher untersucht. Dazu wurden zunächst das Allylsilan **76** und Kalium-*tert*-butanolat in THF vorgelegt, bevor *n*-Butyllithium zugegeben wurde. Nach erfolgter Zugabe des Alkylolithiumreagenzes kann eine instantane Veränderung des IR-Spektrums beobachtet werden. Das Doppelbindungssignal bei 1631 cm^{-1} fällt stark ab, während ein Signal bei 1538 cm^{-1} stark ansteigt und der potassierten Verbindung zugeordnet werden kann. Die Metallierung erfolgt bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb weniger Sekunden und verläuft exotherm, was anhand einer ansteigenden Temperatur beobachtet werden kann. Die Intensität des Signals der metallierten Verbindung bleibt nach dem starken Anstieg zu Beginn konstant und fällt erst nach Zugabe des Elektrophils

Chlor(trimethyl)silan ab. Nach Zugabe des Elektrophils kann ein stark ansteigendes Signal bei 1604 cm^{-1} beobachtet werden, das durch die Bestätigung via GC/EI-MS dem *E*-konfigurierten γ -Produkt (**(E)-119**) zugeordnet werden kann. Eine Kinetikstudie erscheint aufgrund der instantanen Metallierung in THF als nicht zielführend. Die Durchführung der Kinetikuntersuchungen in einem unpolaren, nicht-kordinierenden Lösungsmittel kann darüber hinaus nicht realisiert werden, da sich das eingesetzte Alkoholat kaum in reinen Kohlenwasserstoffen löst und das auftretende metallierte Intermediat höchstwahrscheinlich als Polymer aus der Lösung ausfällt, was eine Analyse mit Hilfe der *in situ* FT-IR-Sonde nicht ermöglicht.



METTLER TOLEDO

Abb. 4.56: 3D-Oberfläche des Intensität-Zeitverlaufs einer *in situ* FT-IR-Studie der Reaktion des Allylsilans **76** mit einer typischen Lochmann-Schlosser-Base unter Ausbildung eines reaktiven Intermediates, das durch Chlor(trimethyl)silan substituiert wurde.

Fazit: In Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals mit Natrium und Kalium metallierte Allyl(aminomethyl)silane isoliert und charakterisiert werden, die bereits durch ihre Festkörperstruktur erste Hinweise auf ihre Reaktivität geben konnten. Darauf aufbauend konnten Reaktivitätsstudien in polaren koordinierenden Lösungsmitteln mit koordinierenden Elektrophilen zeigen, dass die Wahl des Metalls, aber auch des Metallierungsreagenzes entscheidend für die Regio- sowie Stereoselektivität der gebildeten Produkte sein kann. Weiterhin war es möglich mit Hilfe einer *in situ* FT-IR-Sonde Kinetikstudien zur Deprotonierungsreaktion eines Allylsilans durchzuführen und eine experimentelle Deprotonierungsbarriere zu bestimmen, die mit übereinstimmenden quantenchemischen Berechnungen verglichen wurde. Eine solche Betrachtung war jedoch nur in unpolaren,

nicht-koordinierenden Lösungsmitteln möglich. Die deutlich schnellere Deprotonierungsreaktion in THF zeigte nach der Bildung einer lithiierten Spezies deren Umwandlung in eine bisher nicht identifizierte Verbindung. Kristallisationsstudien eines Prälithierungskomplexes einer dilithiierten Spezies in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen und Substitutionsreaktionen zeigten, dass eine Dilithierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist und es sich bei der beobachteten Verbindung in der Tat um den gebildeten Prälithierungskomplex handeln könnte. Darüber hinaus ist die Metallierung mit einer Lochmann-Schlosser-Base in THF in wenigen Sekunden beinahe vollständig abgeschlossen und eignet sich deshalb auch nicht für weiterführende Kinetikuntersuchungen.

Tabelle 4.17: Kristallographische Daten der Verbindung **123**.

Verbindung	123
Empirische Formel	C ₂₇ H ₅₅ Li ₂ NO ₃ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	483.69
Temperatur [K]	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	10.070(3)
b [Å]	13.983(4)
c [Å]	21.680(6)
α [°]	90
β [°]	91.154(9)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3052.1(15)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.053
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.102
F(000)	1072.0
Kristallgröße [mm ³]	0.271 × 0.158 × 0.12
Messbereich 2θ [°]	4.426 bis 54
	-12 ≤ h ≤ 12,
Indexbereiche	0 ≤ k ≤ 17,
	0 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	6607
Unabhängige Reflexe	6607 [R _{int} = 0.1104, R _{sigma} = 0.0688]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	6607/0/362
Goodness-of-fit an F ²	1.069
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0854, wR ₂ = 0.2031
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1304, wR ₂ = 0.2219
Flack-Parameter	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.96/–0.38

4.6 Metallierung von β -Pinen zur Synthese potentieller enantiomerenreiner Liganden

Aufbauend auf den Reaktivitätsstudien zur Metallierung des Allylsilans **76** sollte im Rahmen dieses Kapitels die Metallierung eines nicht stabilisierten Allylsystems näher untersucht werden. Im Fokus der Versuchsreihe stand der Naturstoff $(-)\beta$ -Pinen, der zur Familie der Monoterpene gehört und Hauptbestandteil des ätherischen Öls von *Salvia officinalis*, besser bekannt als „Gemeiner Salbei“, ist.^[181]



Abb. 4.57: Darstellung des untersuchten Testsubstrats $(-)\beta$ -Pinen (**124**), das Bestandteil ätherischer Öle des Salbeis ist.^[182]

Die Deprotonierung kann entweder an der terminalen Doppelbindung oder aber in α -Position zur Doppelbindung erfolgen, damit die Ladung über das π -System des Aromaten stabilisiert werden kann, was thermodynamisch bevorzugt ist. Vorarbeiten zur Metallierung von $(-)\beta$ -Pinen (**124**) wurden bereits in der eigenen Arbeitsgruppe von *Unkelbach* durchgeführt, dem die Isolierung sowie Charakterisierung eines THF-solvatisierten sodiierten $(-)\beta$ -Pinsens **125** gelang.

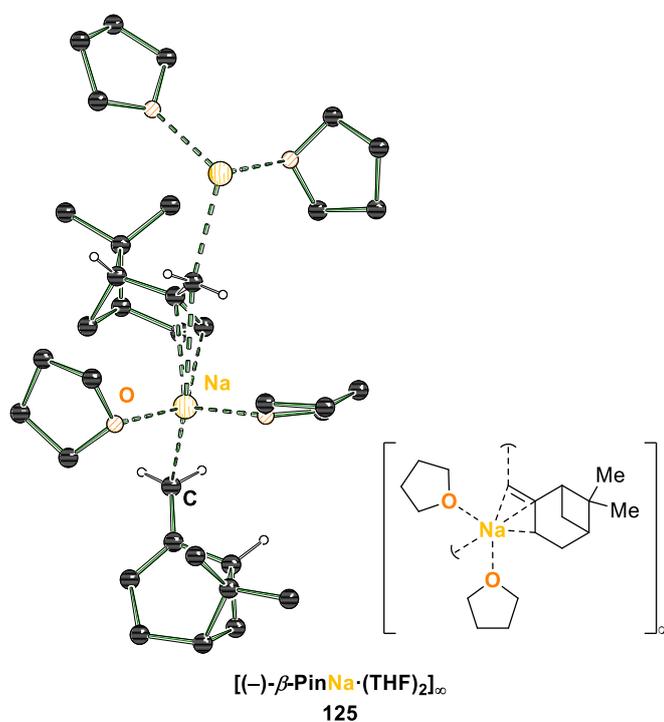
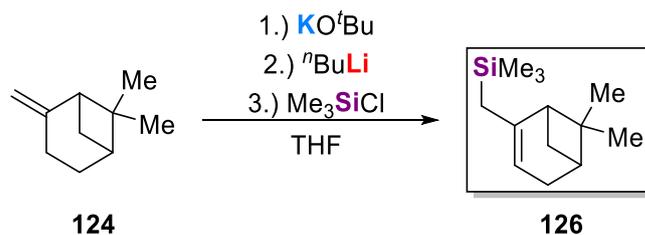


Abb. 4.58: Molekülstruktur von $[(-)\beta\text{-PinNa}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ (**125**) im Festkörper.

Anhand der Verbindung **125** ist ersichtlich, dass die Deprotonierung nicht an der terminalen Doppelbindung, sondern in α -Position stattfindet, sodass eine thermodynamisch begünstigte Delokalisierung der negativen Ladung stattfinden kann. Die für die Ladungsdelokalisierung typischen Deformationen der Bindungslängen sind auch in der Festkörperstruktur ersichtlich, denn die $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung weist mit einer verkürzten Bindungslänge eher einen Doppelbindungscharakter auf, während für die $C_{\beta}-C_{\gamma}$ -Bindung eine Bindungsverlängerung zu beobachten ist. Demnach kann die Funktionalisierung mit koordinierenden Elektrophilen, analog zur Substitution metallierter Allylsilane in Kapitel 4.5.2, in α - oder in γ -Position erfolgen. Des Weiteren ist die Konfiguration der Doppelbindung in γ -funktionalisierten Produkten vorbestimmt, da das cyclische, starre Rückgrat keine Bildung eines *Z*-konfigurierten γ -Produkts ermöglicht. Dementsprechend bietet die Metallierung des (-)- β -Pinen (**124**) einen selektiven Syntheseweg für Liganden mit enantiomerenreinem Rückgrat und definierter Doppelbindungskonfiguration, an der ebenfalls weiter funktionalisiert werden kann.

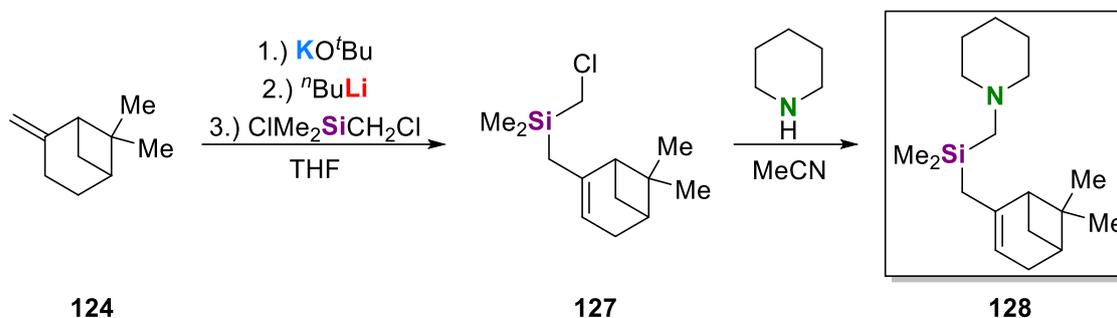
Um zu überprüfen, welche Produkte durch eine Substitutionsreaktion mit koordinierenden Elektrophilen entstehen, wurde die Metallierungsreaktion mit der Lochmann-Schlosser-Base bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF durchgeführt und die metallierte Verbindung mit Chlor(trimethyl)silan funktionalisiert.



Schema 4.26: Deprotonierung von (-)- β -Pinen (**124**) und anschließender Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan.

Das Produkt wurde nach erfolgreicher Reaktion und Aufreinigung mit Hilfe von GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Es zeigte sich, dass ausschließlich das γ -funktionalisierte Produkt mit *E*-konfigurierter Doppelbindung gebildet wurde, das in quantitativer Ausbeute $>99\%$ erhalten werden konnte. Die Aufreinigung der Verbindung erfolgte säulenchromatographisch, da sich (-)- β -Pinen (**124**) unter Einwirkung von Hitze zu Myrcen umwandeln kann. Es konnte zwar keine signifikante Kopplungskonstante von 18 Hz beobachtet werden, da das β -Kohlenstoffzentrum der Doppelbindung in Verbindung **126** kein Wasserstoffatom trägt, jedoch konnte mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden die Lage der Doppelbindung eindeutig aufgeklärt werden. Weiterhin zeigen sich typische Molekül-Fragmente im Massenspektrum, die dem Produkt eindeutig zugeordnet werden konnten. Begründet in der Lage der Doppelbindung stellt die Verbindung **126** ebenfalls eine Allylverbindung dar, die im Vergleich mit dem betrachteten Allylsilan **76** in Kapitel 4.5.2 zwar keine Aminomethyl-Funktionalität aufweist, jedoch ein enantiomerenreines Rückgrat besitzt, das für den Aufbau chiraler Bausteine von großem Nutzen sein könnte. Aufgrund der selektiven und effizienten Reaktion mit Chlor(trimethyl)silan sollte im Folgenden ein weiteres siliciumbasiertes

Elektrophil getestet werden, das die Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung durch beispielsweise Amine bietet, um dem in Kapitel 4.5.2 betrachteten System möglichst nahe zu kommen. Dafür wurde die Metallierung des (-)- β -Pinen (**124**) unter analogen Reaktionsbedingungen mit der Lochmann-Schlosser-Base durchgeführt und mit Chlor(chlormethyl)-dimethylsilan anschließend funktionalisiert. Die Reaktion von **127** mit Piperidin führte anschließend zur Bildung des Produkts **128**.



Schema 4.27: Zweistufige Synthese des aminomethylsilyl-funktionalisierten (-)- β -Pinen **128**.

Die chlormethylfunktionalisierte Verbindung **127** konnte in quantitativer Rohproduktausbeute erhalten werden und wurde ohne weitere Aufreinigungsschritte mit Piperidin umgesetzt. Die nucleophile Substitution des Chlorsubstituenten durch Piperidin erfolgte in einer Ausbeute von 23% bezogen auf (-)- β -Pinen (**124**). Die Produktbildung konnte mit Hilfe von GC/EI-MS, NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Elementaranalyse verifiziert werden. Auch bei dieser Reaktion wurde selektiv das *E*-konfigurierte γ -Produkt gebildet, wodurch die Verbindung **128**, wie auch **76**, ein Allylsilan darstellt und hohe strukturelle Ähnlichkeit zum betrachteten System in Kapitel 4.5.2 besitzt. Wie bereits in dem erwähnten Kapitel gezeigt wurde, können auch solche Allylsilane effizient metalliert und funktionalisiert werden. Im Hinblick auf die Verbindung **128** bietet das enantiomerenreine Rückgrat die Möglichkeit, die Funktionalisierung nun auch asymmetrisch durchzuführen, um für die Synthese von Naturstoffen interessante chirale Bausteine zur Verfügung zu stellen.

Die Anwesenheit der Doppelbindung in (-)- β -Pinen (**124**) macht es ebenfalls zu einem exzellenten Kandidaten für *in situ* FT-IR-Experimente. Um einen detaillierten Einblick in die Metallierung mit der Lochmann-Schlosser-Base zu erhalten, wurde diese Reaktion mit der FT-IR-Sonde hinsichtlich auftretender Spezies näher untersucht. Analog zu der FT-IR-Untersuchung mit Allyl-(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**) (s. Kapitel 4.5.3) wurden (-)- β -Pinen (**124**) und Kalium-*tert*-butanolat in THF vorgelegt und die Reaktionslösung abgekühlt. Nachdem die Reaktionslösung eine konstante Temperatur erreicht hatte, wurde *n*-Butyllithium zugegeben und der Reaktionsverlauf beobachtet. Das nach Zugabe des (-)- β -Pinen (**124**) beobachtete Signal bei 1642 cm^{-1} fällt nach Zugabe von *n*-Butyllithium unmittelbar ab und es kann ein neues Signal mit hoher Intensität bei 1541 cm^{-1} observiert werden, das der potassierten Verbindung zugeordnet werden kann. Die Metallierung verläuft, wie bei dem Allylsilan **76** auch, innerhalb von wenigen Sekunden fast vollständig ab und verbleibt während der gesamten Metallierungsperiode auf dieser hohen Intensität des Signals. Ein weiteres Indiz, dass es sich um die metallierte Verbindung handeln muss, zeigt der

starke Intensitätsabfall nach Zugabe des Elektrophils Chlor(trimethyl)silan. Nach erfolgter Zugabe nimmt das Signal bei 1541 cm^{-1} das Niveau vor der Metallierung an und es können neue Signale bei 1249 cm^{-1} und 1512 cm^{-1} beobachtet werden, die dem γ -funktionalisierten Produkt zugeordnet werden können, was durch eine abschließende Analyse des Rohprodukts mittels GC/EI-MS bestätigt werden konnte. Insgesamt verläuft die Metallierung mit der Lochmann-Schlosser-Base und die anschließende Substitutionsreaktion analog zu der des Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilans (**76**). Dementsprechend ist eine Kinetikuntersuchung nicht möglich, da die Deprotonierungsreaktion in THF zu schnell abläuft und sich unpolare Lösungsmittel aufgrund der geringen Löslichkeit der Alkoholate und metallierten Produkte nicht für *in situ* FT-IR-Studien eignen.

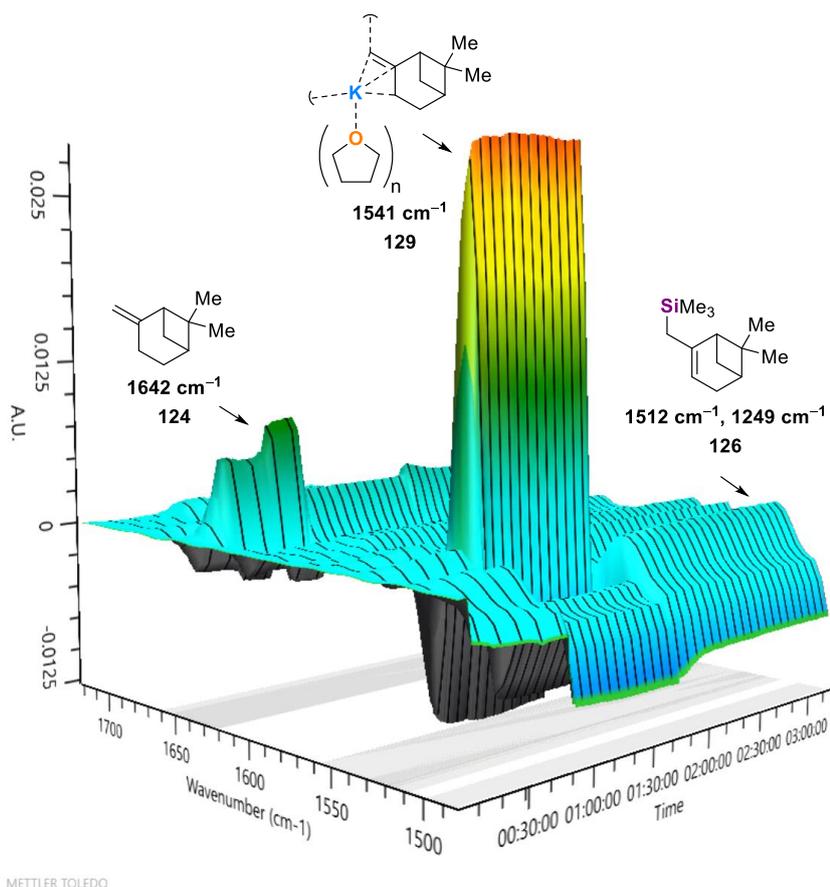
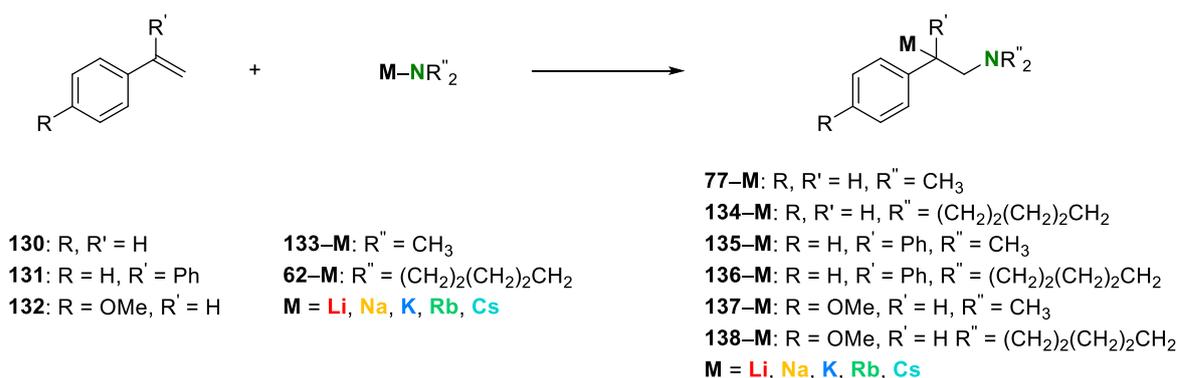


Abb. 4.59: 3D-Oberfläche des Intensität-Zeitverlaufs einer *in situ* FT-IR-Studie der Reaktion von (–)- β -Pinen (**124**) mit der Lochmann-Schlosser-Base unter Ausbildung eines reaktiven Intermediates, das durch Chlor(trimethyl)silan substituiert wurde.

Fazit: In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Deprotonierung von (–)- β -Pinen mit der Lochmann-Schlosser-Base und eine anschließende Substitution mit koordinierenden Elektrophilen selektiv im γ -funktionalisierten Produkt resultiert. Das gebildete Produkt stellt, bei Verwendung von siliciumbasierten Elektrophilen, in Analogie zu Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**) selbst ein Allylsilan dar und kann dementsprechend funktionalisiert werden. Die Besonderheit des Produkts stellt das enantiomerenreine Rückgrat dar, das den Aufbau komplexerer chiraler Bausteine ermöglicht.

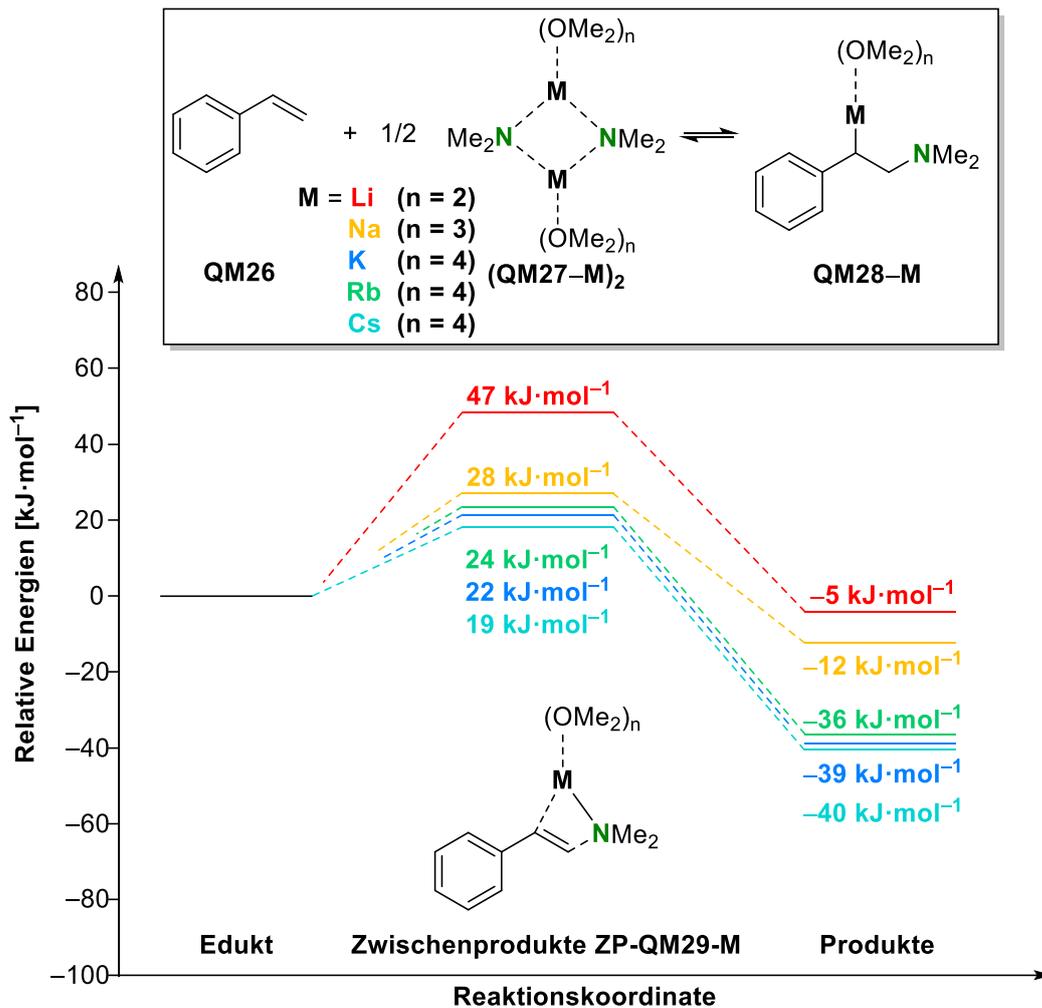
4.7 Über die Stabilität metallierter Phenethylamin-Derivate und die Aminometallierung verschiedener Amine

Kürzlich erzielte Ergebnisse unserer Gruppe beschäftigten sich mit der Fragestellung, inwiefern die Aminometallierung von Styrolderivaten mit Aminen durch eine Alkalimetallvermittlung durchführbar ist. Dabei zeigte sich, dass bei Verwendung gemischter Kalium/Lithiumamide die Aminometallierung und sogar eine anschließende Funktionalisierung der metallierten Verbindung möglich ist.^[52b] Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der alkalimetallvermittelten Aminometallierung durchgeführt werden. Im zentralen Fokus der Studien sollten, im Gegensatz zu den vorherigen Betrachtungen, monometallische Amide stehen, die durch eine Deprotonierung mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen dargestellt werden sollten. Zunächst sollte jedoch die Stabilität der Aminometallierungsprodukte verschiedener Styrolerivate mit den schweren Kongeneren des Lithiums untersucht werden, um bewerten zu können, ob eine anschließende Funktionalisierung überhaupt möglich ist. Dahingehend wurden in einem ersten Schritt quantenchemische Berechnungen durchgeführt und die relativen Energien der verschiedenen Metalle für ein betrachtetes System verglichen.



Schema 4.28: Allgemeines Reaktionsschema der betrachteten Reaktionen zur Abschätzung der Stabilität aminometallierter Produkte in Abhängigkeit des eingesetzten Alkalimetalls. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Lösungsmittelmoleküle zur Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls sowie Zwischenprodukte nicht dargestellt.

Zu Beginn der Untersuchungen sollte die Aminometallierung zwischen Styrol (**130**) und verschiedenen Alkalimetalldimethylamiden (**62-M** und **133-M**) betrachtet werden. In Anlehnung an unsere vorherigen Ergebnisse sollte Lithium, gefolgt von Natrium und Kalium, die höchste Energiebarriere zur Bildung des Zwischenproduktes aufweisen, das anschließend zum gewünschten Aminometallierungsprodukt weiterreagiert. Entsprechend den bisher erzielten Ergebnissen dieser Arbeit sollten die Energiebarrieren für Rubidium und Cäsium im Bereich von Kalium sein, da die größeren und weicheren Metallkationen die negative Ladung der während der Additionsreaktion gebildeten Benzylanionen besser stabilisieren als die kleineren und härteren Metallkationen Lithium und Natrium.^[52]

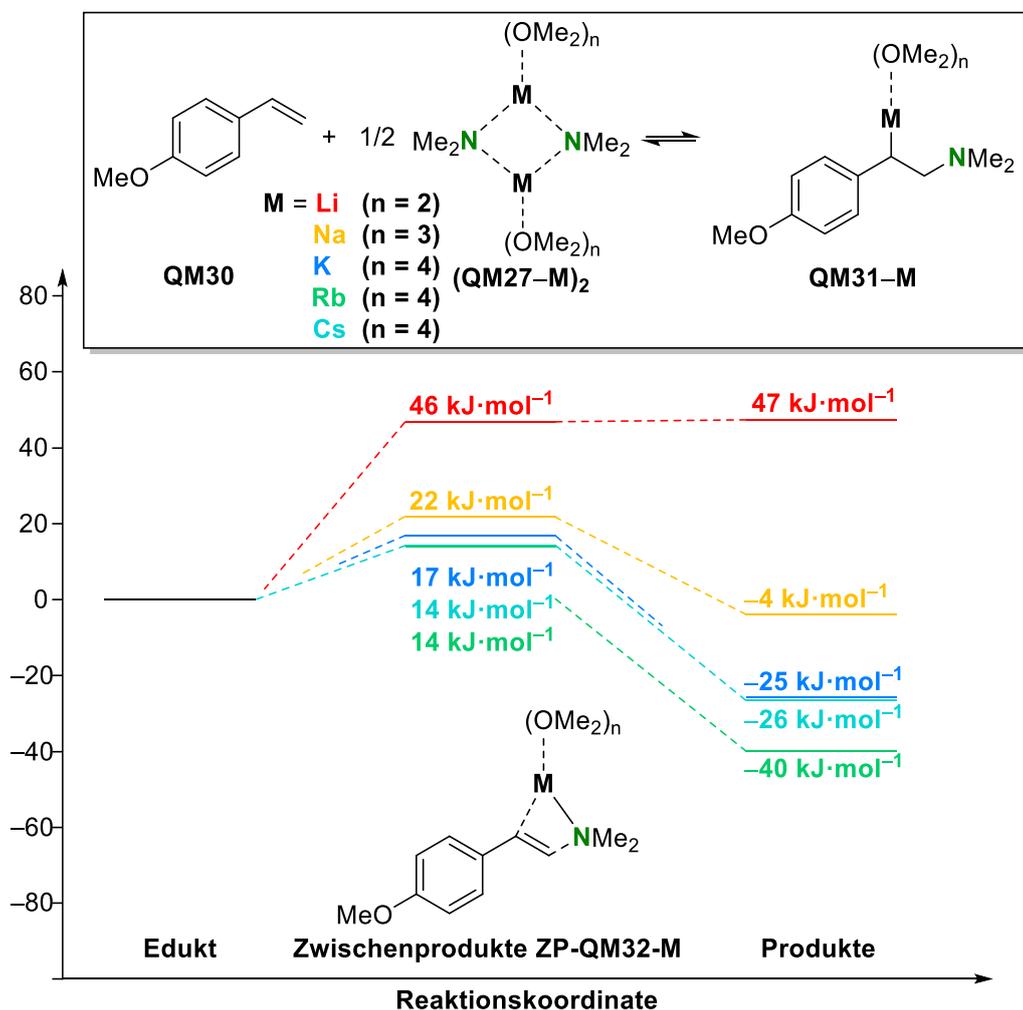


Schema 4.29: Übersicht der quantenchemisch berechneten Aminometallierung von Styrol (**QM26**) mit Dimethylamiden (**QM27-M**); Theorieniveau M062X/def2tzvp.

Dieser Trend kann auch bei der betrachteten Reaktion von Styrol (**QM26**) mit den Dimethylamiden (**QM27-M**) beobachtet werden. Während das Lithiumzwischenprodukt (**ZP-QM29-Li**) die höchste Energiebarriere mit $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist, ist die Energiebarriere des Cäsiumzwischenprodukts (**ZP-QM29-Cs**) mit $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verhältnismäßig gering. Darüber hinaus weisen die gebildeten Aminometallierungsprodukte ebenfalls erhebliche energetische Unterschiede in Abhängigkeit der verschiedenen Alkalimetalle auf, obgleich der Trend fortgesetzt wird. Das Aminometallierungsprodukt des Lithiums (**QM28-Li**) ist mit $-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch lediglich etwas günstiger als Styrol (**QM26**) und Lithiumdimethylamid (**QM27-Li**). Demgegenüber weisen die Aminometallierungsprodukte mit den schweren Alkalimetallen Kalium bis Cäsium eine deutlich höhere Produktstabilität auf. Erwartungsgemäß liegt das Natrium-Aminometallierungsprodukt (**QM28-Na**) mit $-12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen Lithium und Kalium. Dementsprechend führt die Verwendung größerer Alkalimetalle nicht nur zu einer energetischen Absenkung gebildeter Zwischenprodukte, sondern gleichzeitig zu einer erheblichen Absenkung der Aminometallierungsprodukte, sodass diese leichter zu isolieren sein sollten. Dennoch ist nicht allein die Stabilität der Produkte, sondern auch die Instabilität des Metallamids für den erfolgreichen Ablauf der Reaktion entscheidend, was anhand der

Zwischenprodukte verdeutlicht wird. Die Aktivierungsenergie mit Lithium ist deshalb so hoch, da das Lithiumamid thermodynamisch deutlich stabiler ist als das vergleichbare Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumamid.

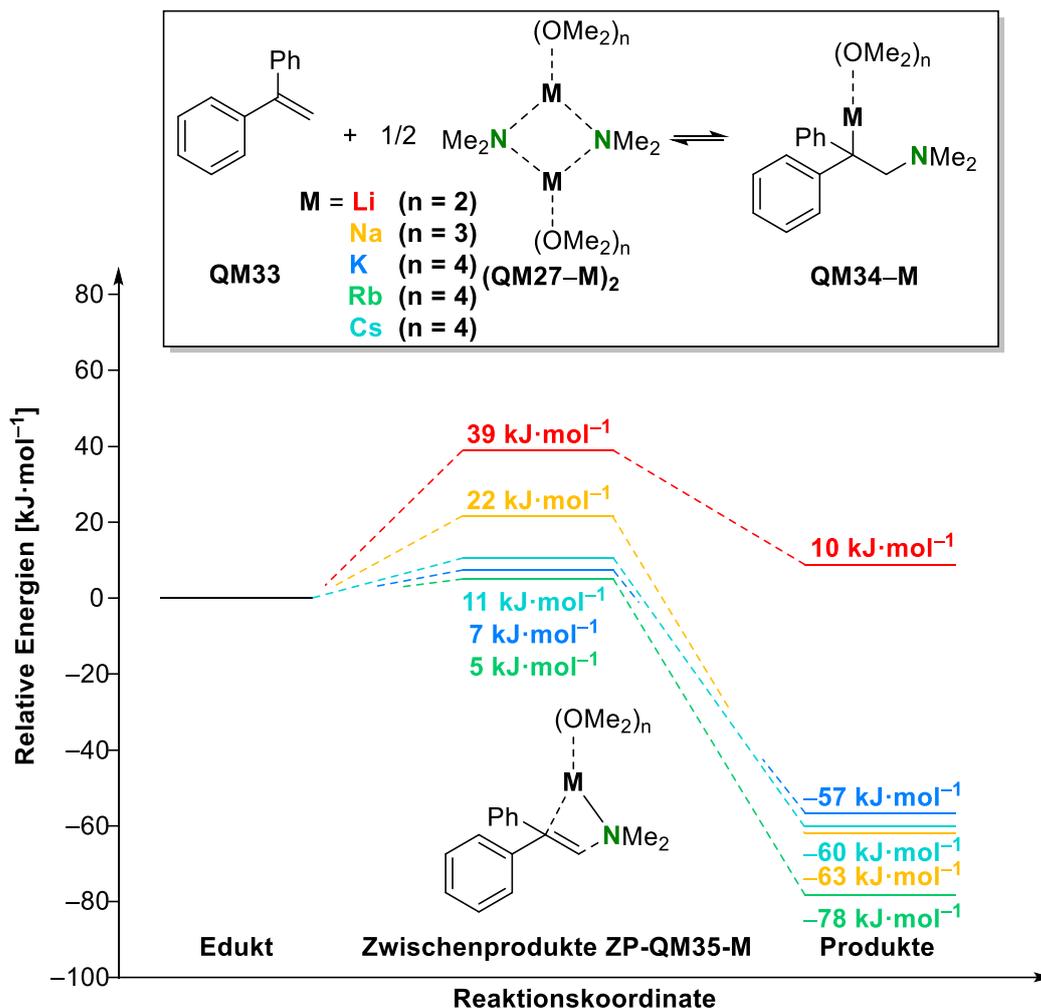
Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollten Styrol-Derivate und damit einhergehende Substituenteneffekte auf die Aminometallierungsreaktion überprüft werden. Hierbei wurde zunächst in *para*-Position zur Vinylgruppe ein Methoxysubstituent eingeführt, um den Einfluss eines +M- und -I-Effekts auf die Stabilität der Zwischen- und Endprodukte zu evaluieren. Aufgrund des +M-Effekts kann Elektronendichte in den Aromaten verschoben und damit die Elektronendichte an der Vinylgruppe erhöht werden, was sich in einer erhöhten Aktivierungsenergie widerspiegeln könnte. Dementgegen sorgt der -I-Effekt für eine bessere Stabilisierung der negativen Ladung im gebildeten Benzylianion, was die Absenkung der Produktenergien zur Folge hätte.



Schema 4.30: Übersicht der quantenchemisch berechneten Aminometallierung von 4-Methoxystyrol (QM30) mit Dimethylamiden (QM27-M); Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Die quantenchemisch berechnete Reaktion von 4-Methoxystyrol (QM30) mit den Alkalimetallamiden (QM27-M) zeigt den erwarteten energetischen Trend der Zwischen- und Endprodukte in Abhängigkeit der Alkalimetalle, jedoch können gegenteilige Trends hinsichtlich des Substituenteneffekts beobachtet werden. Die gebildeten Aminometallierungsprodukte sind, bis auf

das Lithiumprodukt (**QM31-Li**) mit $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, zwar energetisch günstiger als die entsprechenden Edukte, doch im Vergleich mit den Aminometallierungsprodukten des Styrols zeigen sie im Schnitt eine um $10\text{--}15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verringerte energetische Stabilität auf. Demnach beeinflussen die vorab überlegten elektronischen Effekte des Substituenten nicht allein die Stabilität der Zwischen- und Endprodukte. Eine dritte Berechnungsreihe beschäftigt sich mit der Aminometallierung von 1,1-Diphenylethen mit den entsprechenden Alkalimetalldimethylamiden. Aufgrund des größeren π -Systems durch die Einführung eines zweiten Phenylsubstituenten ist eine bessere Stabilisierung der negativen Ladung in den gebildeten Aminometallierungsprodukten denkbar.

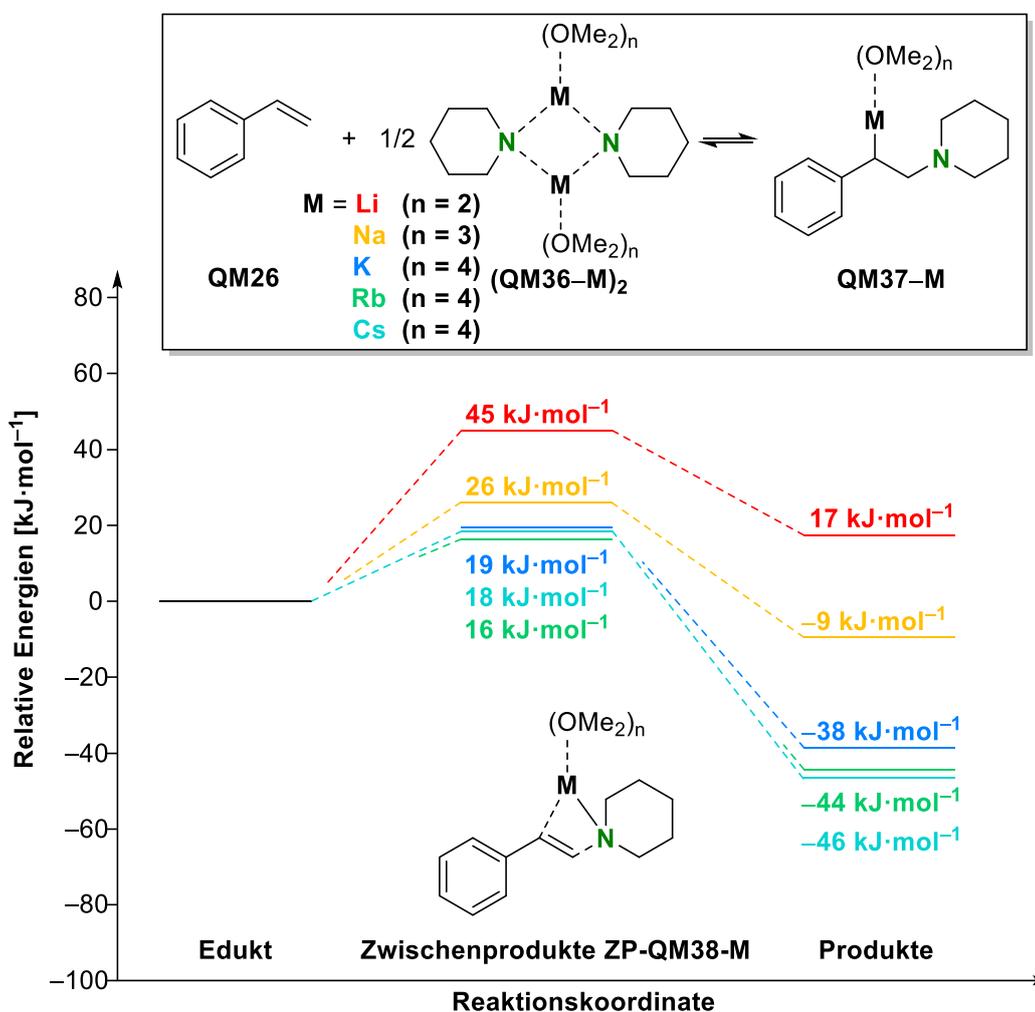


Schema 4.31: Übersicht der quantenchemisch berechneten Aminometallierung von 1,1-Diphenylethen (**QM33**) mit Dimethylamiden (**QM27-M**); Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Im Einklang mit den Überlegungen zeigen die Ergebnisse der berechneten Produkte eindeutig, dass sowohl die Zwischenprodukte als auch die Endprodukte energetisch deutlich abgesenkt werden. Beispielsweise weisen die Zwischenprodukte der schweren Alkalimetalle, Kalium bis Cäsium, mit Zwischenproduktenergien von $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr geringe Aktivierungsbarrieren und mit $-57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $-78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hohe Produktstabilitäten auf. Überraschenderweise konnte auch mit Natrium ein vergleichbar energetisch günstiges Aminometallierungsprodukt mit $-63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass eine Funktionalisierung des metallierten Produktes

auch mit Natrium möglich sein sollte. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Unkelbach*^[52a] und *Seymen*^[52b] aus der eigenen Arbeitsgruppe weist das Lithium-Aminometallierungsprodukt die geringste Stabilität auf, sodass das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite der Edukte liegen sollte.

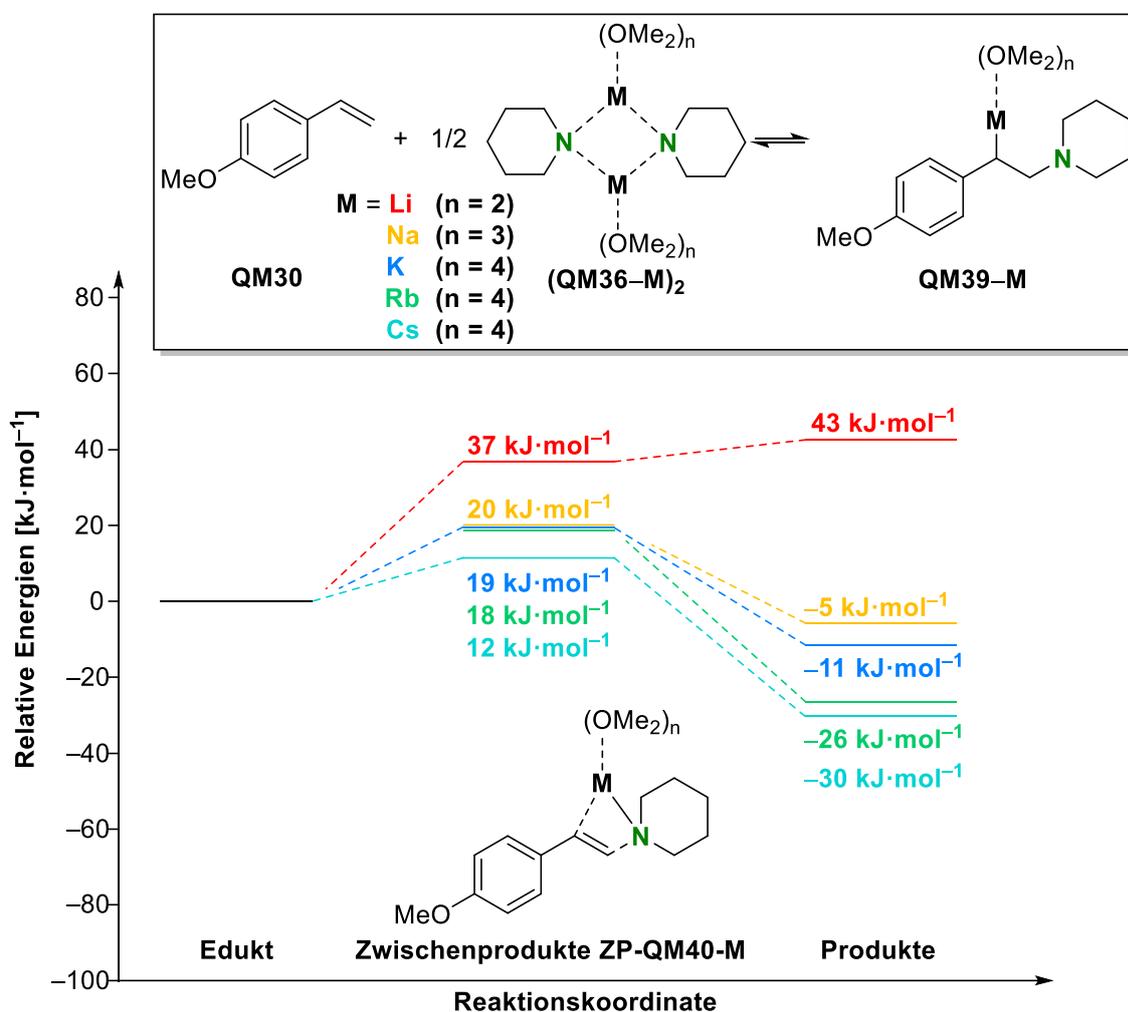
In weiterführenden Versuchsreihen sollte nun der Einfluss des eingesetzten Metallamids evaluiert werden. In Analogie zu den berechneten Aminometallierungsreaktionen mit Dimethylamiden wurden Alkalimetallpiperidide untersucht. Allgemein ist die Verwendung cyclischer Amide vorteilhaft, da das Elektronenpaar stärker gerichtet und damit im Vergleich zu Dimethylamiden eine verstärkte Nukleophilie vorherrscht. Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der C–C-Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar des Amids zu einer hohen Aktivierungsbarriere. Durch einen stärkeren nukleophilen Charakter und das gerichtete Elektronenpaar des Piperidids könnte sich diese weiter erhöhen. Hinsichtlich der Produktenergien führt der größere sterische Anspruch zu einer Abschirmung des Metallzentrums sowie des gebildeten Carbanions und könnte zu einer Absenkung der entsprechenden Produktenergien führen.



Schema 4.32: Übersicht der quantenchemisch berechneten Aminometallierung von Styrol (QM26) mit Alkalimetallpiperididen (QM36-M); Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der berechneten Aminometallierung von Styrol (QM26) mit den Alkalimetallamiden (QM36-M) kann ein signifikanter Trend in Abhängigkeit der Alkalimetalle

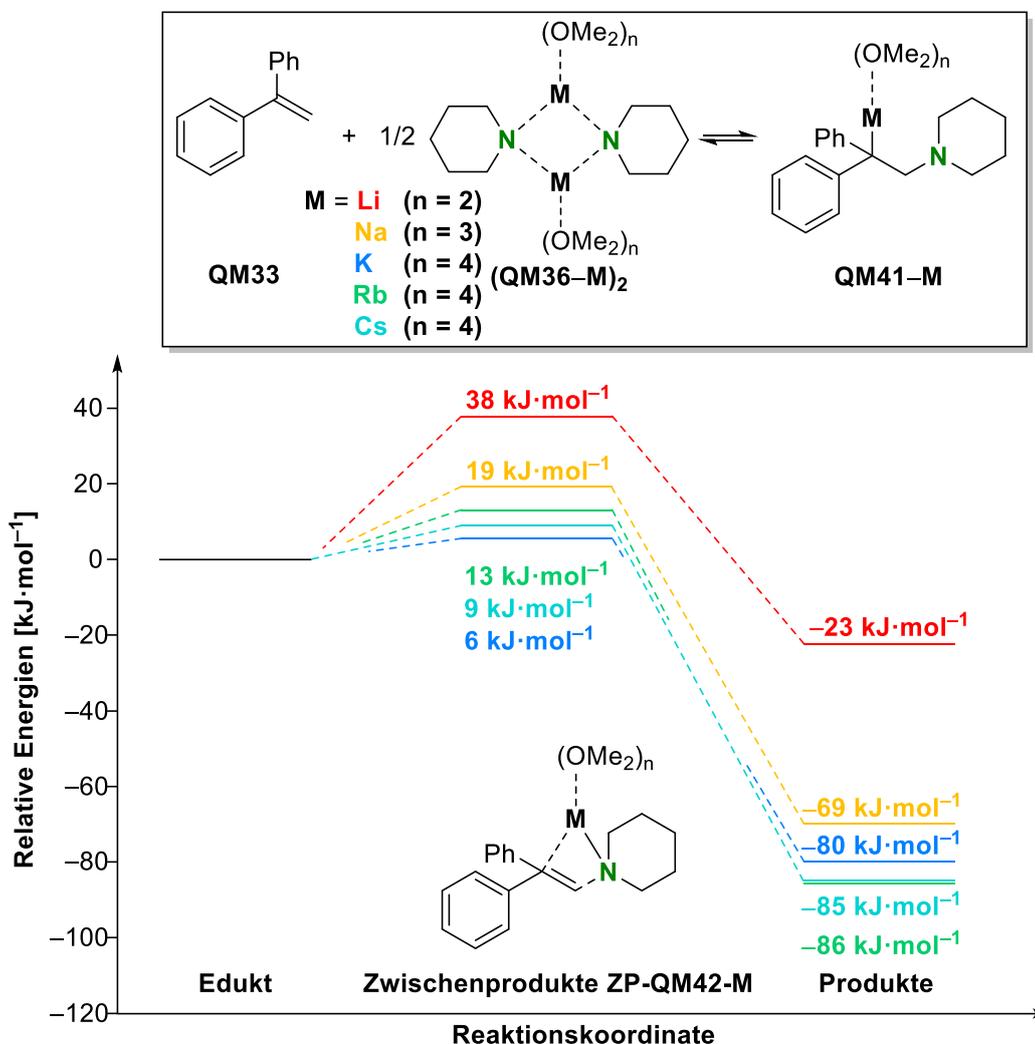
beobachtet werden. Wie schon in den anderen berechneten Aminometallierungsreaktionen weisen Zwischen- sowie Endprodukt bei Einsatz von Lithium die höchsten Energiebarrieren bzw. Energien mit $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Natrium hingegen weist mit $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine niedrigere Aktivierungsenergie für das gebildete Zwischenprodukt (**ZP-QM38-Na**) und mit $-9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ein stabileres Aminometallierungsprodukt auf. Die Verwendung der schweren Alkalimetalle Kalium bis Cäsium führt zu den energetisch günstigsten Zwischenprodukten, die lediglich Aktivierungsenergien von $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen, und den stabilsten Aminometallierungsprodukten mit $-38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Vergleich mit den Energien unter Einsatz der Alkalimetall-dimethylamide lässt sich feststellen, dass die eingesetzten Alkalimetallpiperidide sowohl die Zwischen- als auch die Endprodukte energetisch herabsetzen und sich somit noch besser zur Stabilisierung der aminometallierten Produkte eignen sollten. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden auch die Aminometallierungsreaktionen von 4-Methoxystyrol (**QM30**) und 1,1-Diphenylethen (**QM33**) mit den Alkalimetallpiperididen (**QM36-M**) berechnet.



Schema 4.33: Übersicht der quantenchemisch berechneten Aminometallierung von 4-Methoxystyrol (**QM30**) mit Alkalimetallpiperididen (**QM36-M**); Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Der bisher zu beobachtende Trend in Abhängigkeit der eingesetzten Alkalimetalle lässt sich auch hier beobachten. Während das Gleichgewicht der Aminometallierungsreaktion in Gegenwart von

Lithium deutlich auf der Eduktseite liegen sollte, kann unter Verwendung der schweren Alkalimetalle eine Stabilisierung der Aminometallierungsprodukte beobachtet werden. Im Vergleich zur Reaktion mit den Dimethylamiden (**QM27-M**) zeigen die Zwischen- und Endprodukte vergleichbare relative Energien auf. Dementsprechend ist der Einfluss des eingesetzten Alkalimetalls weniger von Bedeutung als der des Substituenten.

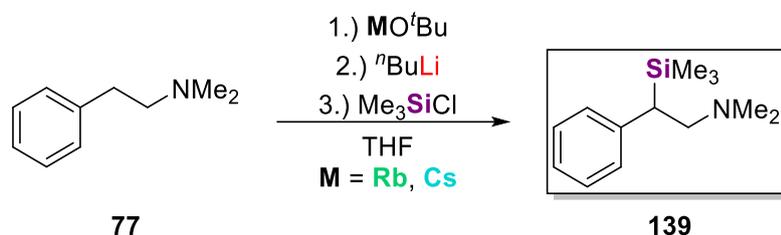


Schema 4.34: Übersicht der quantenchemisch berechneten Aminometallierung von 1,1-Diphenylethen (**QM33**) mit Alkalimetallpiperididen (**QM36-M**); Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Unterdessen führt die Kombination von 1,1-Diphenylethen und Alkalimetallpiperididen für alle Alkalimetalle zu stabilen Aminometallierungsprodukten. Zwar weist das Lithium-Zwischenprodukt (**ZP-QM42-Li**) mit 38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die höchste Aktivierungsenergie für diese Versuchsreihe auf, dennoch kann ein energetisch günstiges Aminometallierungsprodukt (**QM41-Li**) mit -23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet werden. Die Verwendung höherer Alkalimetalle führt indes zu energetisch abgesenkten Zwischen- und Endprodukten. Auch mit Natriumpiperidid resultiert die Aminometallierung des Alkens **QM33** in einem sehr stabilen Aminometallierungsprodukt, das vergleichbar mit den Stabilitäten der Aminometallierungsprodukte der höheren Alkalimetalle ist. Unabhängig vom eingesetzten Alkalimetallamid sind die gebildeten Diphenylmethanide deutlich stabiler als vergleichbare

Benzylanionen. Nichtsdestotrotz zeigen die Berechnungen, dass insbesondere für Lithium der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Amiden, wie Lithumpiperidid, von Vorteil sein kann.

Zur Unterstützung der quantenchemischen Befunde wurden im Anschluss Kristallisationsstudien zur Stabilität der Aminometallierungsprodukte durchgeführt. Aufbauend auf den vorherigen experimentellen Ergebnissen unserer Gruppe und den vorgestellten quantenchemischen Berechnungen sollte die Stabilität metallierter Phenethylamin-Derivate durch eine Deprotonierung in β -Position mit einem Lochmann-Schlosser-Basengemisch und nicht durch eine Additionsreaktion überprüft werden. Da die quantenchemischen Berechnungen höhere Stabilitäten für die Diphen- und Phenethylamin-Verbindungen aufzeigen, wurden die Aminometallierungsprodukte des 4-Methoxystyrols mit Alkalimetallamiden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Zunächst sollte überprüft werden, inwiefern eine Substitutionsreaktion von *N,N*-Dimethylphenethylamin (**77**) unter Einsatz rubidium- und cäsiumhaltiger Lochmann-Schlosser-Basen möglich ist, nachdem *Unkelbach* bereits die Deprotonierung mit dem LICKOR-System untersucht hatte.^[183]



Schema 4.35: Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethylphenethylamin (**77**) mit einer Lochmann-Schlosser-Base und Substitution durch Chlor(trimethyl)silan.

Die Substitutionsreaktion mit Chlor(trimethyl)silan nach erfolgter Metallierung in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ weist sowohl unter Einsatz von Rubidium als auch von Cäsium das substituierte Produkt **139** mit Ausbeuten von 56% und 52% auf. Demnach ist das gebildete metallierte Produkt, analog zum Aminometallierungsprodukt, mit Rubidium sowie Cäsium stabil und die β -Position des Amins kann anschließend erfolgreich deprotoniert werden. Auf Grundlage der Funktionalisierung sollten auch die metallierten Spezies näher untersucht werden. Dazu wurde das Amin **77**, analog zur Substitutionsreaktion, mit Lochmann-Schlosser-Basengemischen der verschiedenen Alkalimetalle umgesetzt und bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert. In einem ersten Experiment wurde *N,N*-Dimethylphenethylamin (**77**) mit *n*-Butyllithium und Rubidium-*tert*-butanolat bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF umgesetzt und bei gleichbleibender Temperatur gelagert. Dabei bildeten sich rote blockförmige Einkristalle, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **140** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Fragment der Verbindung **140**, die im Festkörper eine polymere Struktur aufbaut. Das THF-Solvat $[\text{PhCHRbCH}_2\text{NMe}_2 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ (**140**) kristallisiert als 1D-Koordinationspolymer entlang der *b*-Achse im Kristall. Das zentrale Rubidiumkation wird intramolekular von einem β -ständigen Dimethylamin-Henkel σ - sowie durch das Benzylanion η^3 -koordiniert. Weiterhin koordinieren zwei THF-Moleküle intermolekular das Metallzentrum. Mit Hilfe eines η^6 -Kontakts zu einem benachbarten Benzylanion

wird die Koordinationssphäre abgesättigt und das Koordinationspolymer aufgebaut. Die Winkelsumme am carbanionischen Kohlenstoffzentrum C1 [$\sum^{\circ}_{(C1)} = 359.5^{\circ}$] deutet auf ein stark planarisiertes Kohlenstoffzentrum hin. Demnach sollte das Carbanion einen starken sp^2 -Charakter aufweisen und die negative Ladung, aufgrund der Überlappung der p_z -Orbitale, stark delokalisiert vorliegen.

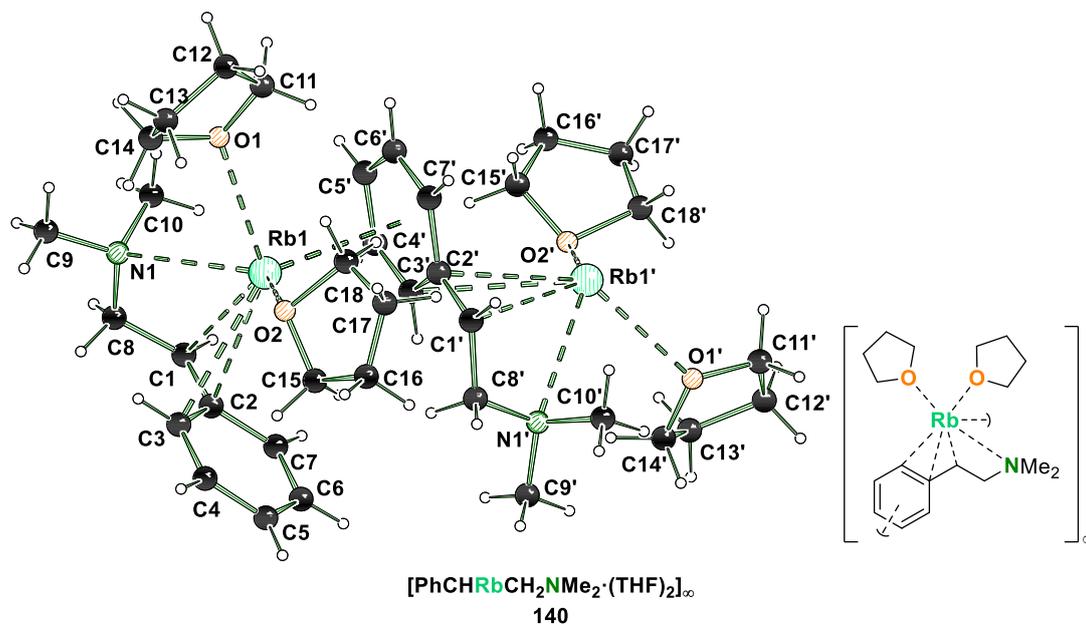
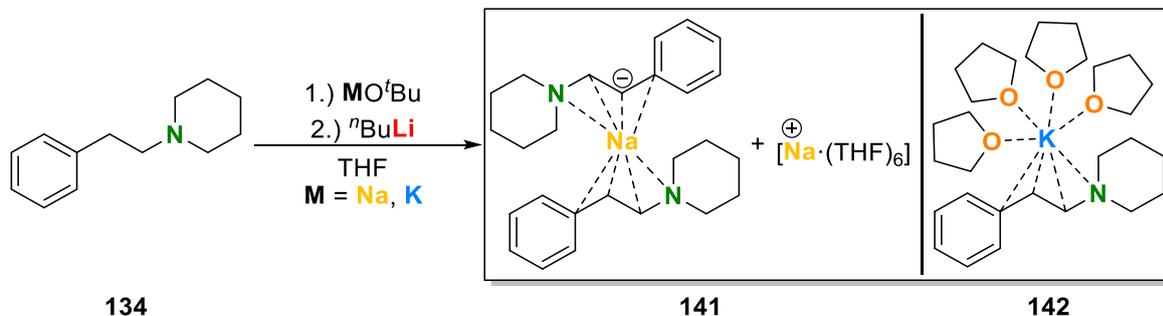


Abb. 4.60: Molekülstruktur von $[\text{PhCHRbCH}_2\text{NMe}_2 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ im Festkörper (**140**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Rubidiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x, -1/2+y, 1/2-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rb1–O1 2.925(4), Rb1–O2 2.893(5), Rb1–N1 3.124(5), Rb1–C1 3.328(6), Rb1–C2 3.174(6), Rb1–C3 3.314(6), Rb1–C4 3.266(6), Rb1–C5' 3.390(7), Rb1–C6' 3.452(6), Rb1–C7' 3.391(6), C1–C2 1.397(9), C2–C3 1.454(8), C3–C4 1.395(8), C4–C5 1.401(9), C5–C6 1.415(10), C6–C7 1.378(9), C2–C7 1.457(8); C1–C2–Rb1 83.8(3), C1–C2–C3 124.2(5), C1–C2–C7 123.1(6), C3–C2–C7 112.7(5), C4–C3–C2 122.6(5), C3–C4–C5 122.3(6), C4–C5–C6 117.0(6), C7–C6–C5 121.7(6), C6–C7–C2 123.6(6).

In Übereinstimmung können typische Deformationen des Benzylanions beobachtet werden. Beispielsweise liegen die C_{α} – C_{ipso} - sowie C_{ortho} – C_{meta} -Bindungen leicht verkürzt [C1–C2 1.397(9) Å, C6–C7 1.378(9) Å] und die C_{ipso} – C_{ortho} - sowie C_{meta} – C_{para} -Bindungen verlängert vor [C2–C3 1.454(8) Å, C5–C6 1.415(10) Å]. Außerdem weisen die C_{ortho} – C_{ipso} – C_{ortho} - und C_{meta} – C_{para} – C_{meta} -Winkel kleinere Werte von $112.7(5)^{\circ}$ beziehungsweise $117.0(6)^{\circ}$ auf, wohingegen größere Winkel für die C_{ipso} – C_{ortho} – C_{meta} - und C_{ortho} – C_{meta} – C_{para} -Winkel von $123.6(6)^{\circ}$ und $122.3(6)^{\circ}$ zu finden sind. Folglich wird, entsprechend der vorherigen Erkenntnisse dieser Arbeit und im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen zu deprotonierten Phenethylamin-Derivaten, die negative Ladung in Gegenwart eines schweren Alkalimetalls stark delokalisiert, was die Stabilität des Benzylanions merklich erhöht. Darüber hinaus wird durch den Einsatz höherer Alkalimetalle die Aktivierungsbarriere der Deprotonierung herabgesetzt.^[52] Die Verbindung **140** stellt außerdem das

erste bekannte Beispiel eines mit Rubidium metallierten Phenethylamin-Derivats dar, sodass die Isolierung dieser Verbindung maßgeblich zum Verständnis des Einflusses von schwereren Alkalimetallen als Kalium auf die Strukturbildung und Reaktivität beiträgt.

In einem nächsten Schritt sollte untersucht werden, inwiefern das Amin einen Einfluss auf die Stabilität und die gebildeten Struktur motive der metallierten Verbindung nimmt. Dazu wurde der Dimethylamin-Henkel gegen einen Piperidylrest ausgetauscht und Kristallisationsstudien unterzogen.



Schema 4.36: Deprotonierungsreaktionen von 2-Phenethylpiperidin (**134**) mit einer natrium- bzw. kaliumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base in THF.

2-Phenethylpiperidin (**134**) wurde mit einer bimetalischen Mischung aus *n*-Butyllithium und Natrium-*tert*-butanolat in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt und anschließend bei selbiger Temperatur gelagert. Die Lagerung der metallierten Reaktionslösung ergab orangefarbene Einkristalle in Form von Blöcken, die anschließend mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die Verbindung **141** kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls.

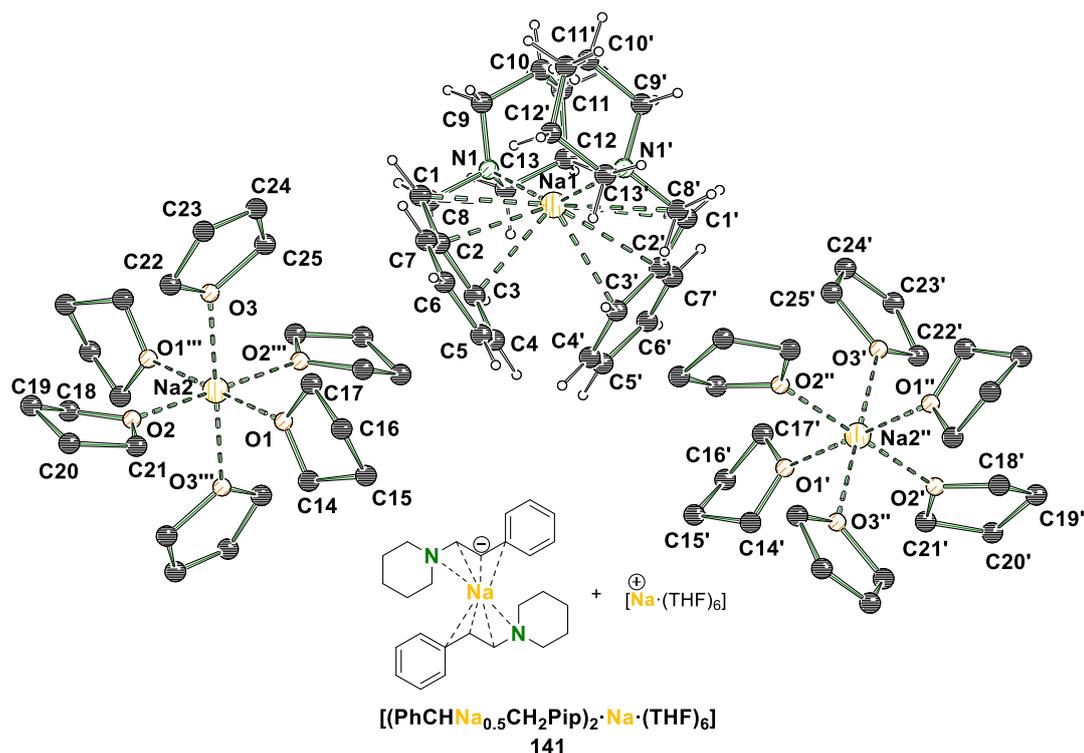


Abb. 4.61: Molekülstruktur von $[(\text{PhCHNa}_{0.5}\text{CH}_2\text{Pip})_2 \cdot \text{Na} \cdot (\text{THF})_6]$ im Festkörper (**141**, Fehlordnungen, einige Wasserstoffatome und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Natriumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x, y, 1/2-z$; $\#2''$: $x, -y, -1/2+z$; $\#3'''$: $1-x, -y, 1-z$). Bindungslängen und -winkel können aufgrund der starken Fehlordnung dieser Verbindung nicht angegeben werden.

Das sodiierte 2-Phenethylpiperidin $[(\text{PhCHNa}_{0.5}\text{CH}_2\text{Pip})_2 \cdot \text{Na} \cdot (\text{THF})_6]$ (**141**) kristallisiert als gemischt-anionische Verbindung, die einerseits ein Kontaktionenpaar und andererseits ein solvent-separiertes Ionenpaar aufweist. Ein Natriumzentrum wird durch die Koordination von insgesamt sechs THF-Molekülen vollständig solvatisiert, während das andere Natriumkation von zwei gebildeten Benzylanionen eingebettet wird. Das Metall wird von beiden Stickstoffatomen der Piperidyl-Henkel koordiniert und bildet zu jeder Phenethyl-Einheit einen η^3 -Kontakt aus, sodass die Koordinationssphäre abgesättigt wird. Aufgrund der starken Positionsfehlordnung des Benzylanions, die mit Hilfe eines Splitmodells und einem Besetzungsverhältnis von 58:42 verfeinert wurde, kann keine eindeutige Aussage über die Delokalisierung der negativen Ladung getroffen werden. Beruhend auf den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Benzylsystemen kann davon ausgegangen werden, dass die negative Ladung über das aromatische System delokalisiert ist. Dennoch sollte diese weniger stark ausgeprägt sein als bei Verwendung der schwereren Alkalimetalle Kalium bis Cäsium. Zur Evaluierung, inwiefern sich die höheren Homologe des Natriums auf die Strukturformung und Stabilität auswirken, wurde die analoge Reaktion unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat durchgeführt. Nach Lagerung der metallierten Reaktionslösung bei -80°C bildeten sich rote blockförmige Kristalle, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Es zeigte sich, dass das potassierte 2-Phenethylpiperidin **142** als THF-Solvat kristallisierte.

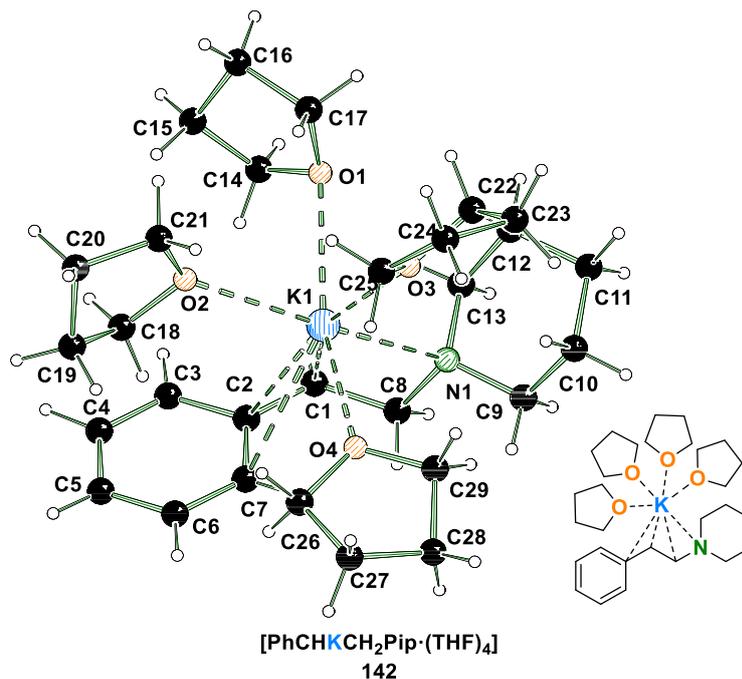
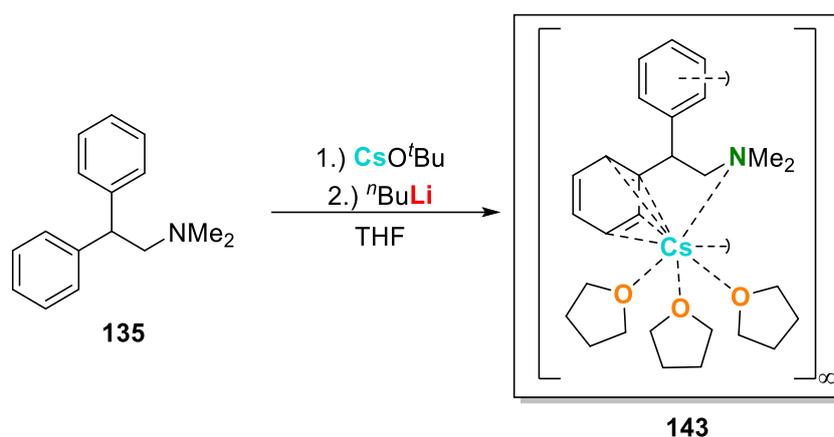


Abb. 4.62: Molekülstruktur von [PhCHKCH₂Pip·(THF)₄] im Festkörper (**142**, Fehlorderungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–N1 2.877(1), K1–C1 3.178(1), K1–C2 3.213(1), K1–C7 3.269(1), C1–C2 1.395(2), C2–C3 1.444(2), C3–C4 1.376(2), C4–C5 1.399(2), C5–C6 1.390(2), C6–C7 1.393(2), C2–C7 1.445(2); C2–C1–K1 78.8(1), C1–C2–K1 76.0(1), C1–C2–C3 120.6(1), C1–C2–C7 126.0(1), C3–C2–C7 113.4(1), C3–C4–C5 121.8(1), C6–C5–C4 117.3(1), C5–C6–C7 122.3(1), C6–C7–C2 122.1(1), N1–K1–C1 49.0(1), N1–K1–C2 71.3(1), N1–K1–C7 80.2(1).

Die Verbindung **142** kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die Raumgruppe gehört zwar zu den *Sohncke*-Raumgruppen,^[184] jedoch wurde weder ein chirales Auxiliär noch ein enantiomerenreines Substrat in der Synthese eingesetzt. Demnach sollten Packungseffekte dafür verantwortlich sein, dass das THF-Solvat **142** in einer *Sohncke*-Raumgruppe kristallisiert. Die metallierte Verbindung **124** stellt ein monomeres THF-Solvat dar und ist erst die zweite monomere Kaliumverbindung überhaupt, die ausschließlich von THF und einem Stickstoffzentrum koordiniert wird. Die erste Verbindung dieser Art konnte in der eigenen Arbeitsgruppe bereits veröffentlicht werden, während andere Kaliumverbindungen mit Hilfe von stickstoffbasierten Chelatliganden stabilisiert wurden.^[52b,80,78] Werden die Kristalle der monomeren Verbindung leicht erwärmt, so verlieren sie durch den Verlust der THF-Liganden ihre Kristallinität. In Anlehnung an vorherige Beobachtungen der eigenen Arbeitsgruppe kann jedoch auch eine Umorganisation zu einer polymeren Kaliumverbindung stattfinden, die mit dem Verlust eines oder mehrerer THF-Liganden einhergeht. Das Kaliumkation in dieser monomeren Verbindung bildet einerseits einen η³-Kontakt zum Benzylanion aus und wird andererseits durch das Stickstoffzentrum des Piperidyl-Henkels sowie durch insgesamt vier THF-Moleküle σ-koordiniert. Das metallierte Kohlenstoffzentrum C1 weist eine planare Geometrie auf [$\sum^{\circ}(C_1) = 358.4^{\circ}$], wodurch die negative Ladung über das π-System des Aromaten delokalisiert vorliegen sollte. Im Einklang mit dieser Vermutung können typische Deformationen des Benzylanions beobachtet werden. Die C_α–C_{ipso}[–] und C_{ortho}–C_{meta}-Bindungen liegen verkürzt [C1–C2 1.395(2) Å, C3–C4 1.376(2) Å] und die C_{ipso}–C_{ortho}[–]

sowie $C_{meta}-C_{para}$ -Bindungen verlängert vor [C2–C3 1.444(2) Å, C5–C6 1.390(2) Å]. Außerdem zeigen die Winkel innerhalb des Phenylrings deutliche Veränderungen. Die Winkel um die *ipso*- und *para*-Kohlenstoffzentren sind mit Werten von 113.4(1)° und 117.3(1)° gestaucht, während eine Aufweitung für die Winkel um die *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffzentren beobachtet werden kann, die Werte von 122.1(1)° oder 122.3(1)° annehmen. Dementsprechend liegt, wie beim betrachteten Rubidium-Derivat **140**, eine signifikante Ladungsdelokalisierung vor. Der Einsatz eines Piperidin-Henkels anstatt eines Dimethylamin-Henkels führt augenscheinlich zu einer Stabilisierung kleinerer Aggregate metallierter Verbindungen. Während das potassierte *N,N*-Dimethylphenethylamin als THF-Solvat eine polymere Struktur im Festkörper ausbildet,^[52a] kann unter Einsatz eines Piperidyl-Henkels eine monomere Verbindung **142** oder unter Verwendung von Natrium ein gemischte Verbindung **141**, bestehend aus einem Kontaktionen- und einem solvens-separierten Ionenpaar erhalten werden.

Nachdem diese Ergebnisse einen Einblick in die Struktur motive und Stabilität der Aminometallierungsprodukte von Styrol geben konnten, sollten in weiterführenden Experimenten die Aminometallierungsprodukte von 1,1-Diphenylethen näher beleuchtet werden. Hierzu wurde *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin (**135**) mit einem Gemisch aus Cäsium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium in THF bei –80 °C umgesetzt und bei gleichbleibender Temperatur gelagert.



Schema 4.37: Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin (**135**) mit einer cäsiumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base in THF.

Es bildeten sich orangefarbene blockförmige Kristalle, die röntgenkristallographisch analysiert werden konnte. Die Charakterisierung zeigte, dass es sich in der Tat um das cäsiierte *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin (**135**) als THF-Solvat handelte. Die Verbindung **143** kristallisiert aus THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Fragment der polymeren Struktur im Kristall.

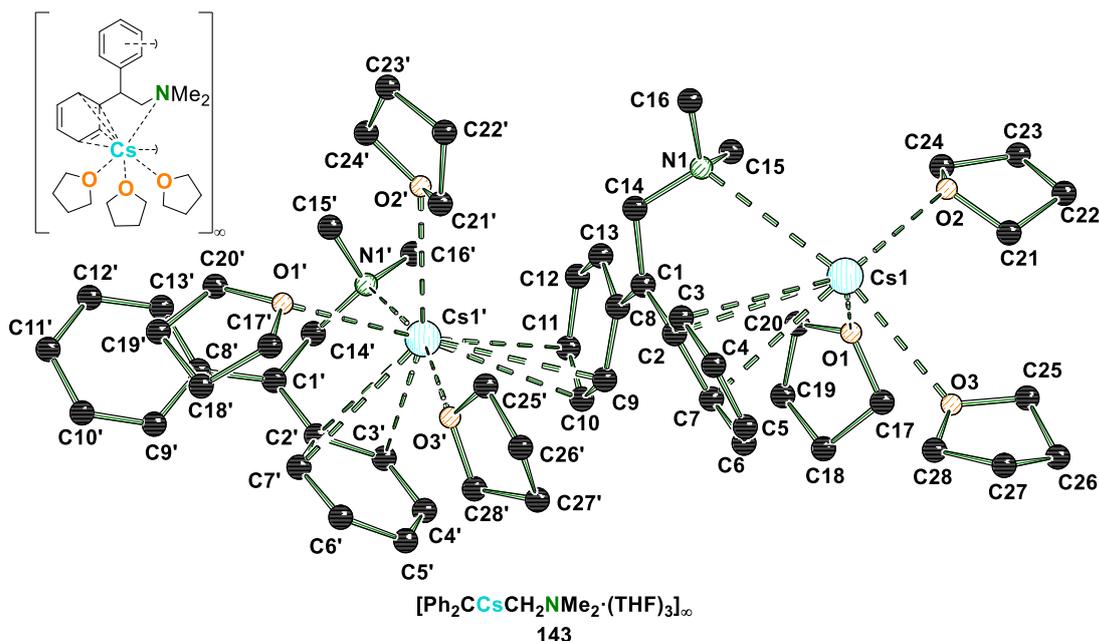
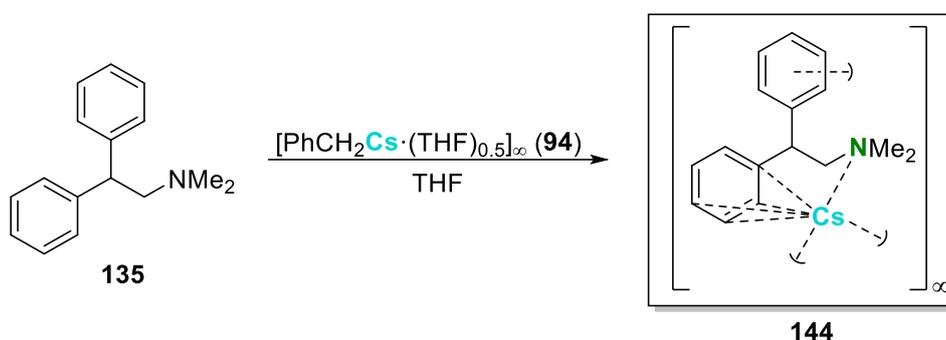


Abb. 4.63: Molekülstruktur von [Ph₂CCsCH₂NMe₂·(THF)₃]_∞ im Festkörper (**143**, Fehlordnungen und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Cäsiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 3/2-x, -1/2+y, z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.440(4), C2–C3 1.420(5), C3–C4 1.387(5), C4–C5 1.345(6), C5–C6 1.411(6), C6–C7 1.360(5), C2–C7 1.450(5); C1–C2–C7 123.1(3), C3–C2–C1 123.6(3), C3–C2–C7 112.7(3), C4–C3–C2 122.2(3), C5–C4–C3 123.6(4), C4–C5–C6 116.6(3), C7–C6–C5 121.6(3), C6–C7–C2 123.0(3).

Das cäsiierte THF-Solvat [Ph₂CCsCH₂NMe₂·(THF)₃]_∞ (**143**) bildet im Kristall ein 1D-Koordinationspolymer entlang der *b*-Achse aus. Das zentrale Cäsiumkation, das eine Positionsfehlordnung aufweist und mit einem Besetzungsverhältnis von 72:28 verfeinert werden konnte, wird durch einen der beiden Phenylringe η⁴-koordiniert. Des Weiteren σ-koordinieren der intramolekulare Dimethylamin-Henkel sowie drei THF-Moleküle intermolekular das Metallzentrum. Ein weiterer intermolekularer multi-η-Kontakt zu einer benachbarten Diphenylmethanid-Einheit sättigt die Koordinationssphäre ab und sorgt für den Aufbau des 1D-Koordinationspolymers. Jeder Phenylring bildet dabei jeweils nur einen Kontakt zu einem Metallzentrum aus. Das metallierte Kohlenstoffzentrum C1 weist eine planare Geometrie auf [Σ°(C₁) = 359.9°], jedoch kann nur für einen der beiden Phenylringe eine Deformation beobachtet werden. Demnach wird die negative Ladung vornehmlich durch den Phenylring C2–C7 stabilisiert, während der Phenylrest C8–C13 weniger zur Ladungsstabilisierung beiträgt. Dies wird ebenfalls durch einen Vergleich der entsprechenden Bindungslängen verdeutlicht. Die C_α–C_{ipso}-Bindung des hauptsächlich stabilisierenden Phenylrings C2–C7 ist etwas kürzer als die vergleichbare Bindung zum weniger stabilisierenden Phenylring C8–C13 [C1–C2 1.440(4) Å, C1–C8 1.447(4) Å]. Darüber hinaus ist die C_{ortho}–C_{meta}-Bindung der Kohlenstoffzentren, die mit dem Metall wechselwirken, deutlich kürzer als die anderen entsprechenden C_{ortho}–C_{meta}-Bindungen [C6–C7 1.360(5) Å, C3–C4 1.387(5) Å, C9–C10 1.388(5) Å]. Die C_{ipso}–C_{ortho}-Bindung C2–C7 ist mit 1.450(5) Å im Gegensatz zu den anderen Bindungen deutlich verlängert [C2–C3 1.420(5) Å, C8–C9 1.422(4) Å]. Im Einklang mit den typischen

Deformationen sind auch die $C_{meta}-C_{para}$ -Bindungen verlängert [C5–C6 1.411(6) Å, C11–C12 1.391(5) Å] mit Ausnahme der Bindung C4–C5, die mit 1.345(6) Å deutlich verkürzt ist. Die unterschiedlichen Bindungslängen für gleiche Bindungen deuten auf eine asymmetrische Ladungsverteilung innerhalb des Aromaten hin, die durch die asymmetrische Wechselwirkung des Metalls mit dem Phenylring hervorgerufen werden kann.

Aufgrund der hohen Stabilität sowie Zugänglichkeit der cäsiierten Verbindung **143** sollte die Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin (**135**), neben der Metallierung mit der Lochmann-Schlosser-Base, mit einem monometallischen Deprotonierungsreagenz durchgeführt werden. Im Hinblick auf die Aminometallierungsreaktion, vermittelt durch monometallische Reagenzien, war das THF-Solvat des Benzylcäsiums das Reagenz der Wahl, um das Alkalimetall einzuführen.



Schema 4.38: Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin (**135**) mit der THF-solvatisierten Benzylcäsiumverbindung **94** in THF.

Die Deprotonierung von **135** mit der Benzylcäsiumverbindung **94** wurde in THF bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt und konnte durch eine sofortige Farbänderung von rot nach dunkelrot beobachtet werden. Die Lagerung der metallierten Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ führte zur Bildung von rot-orangefarbenen Blöcken der Verbindung **144**, die mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die cäsiierte Verbindung **144** kristallisiert aus THF im rhomboedrischen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Im Kristall bildet die Verbindung ein 3D-Koordinationspolymer, in der jedes Metallzentrum einerseits durch das Stickstoffzentrum des Dimethylamin-Henkels und insgesamt durch drei Anionen über zwei η^4 - und einen η^3 -Kontakte koordiniert wird.

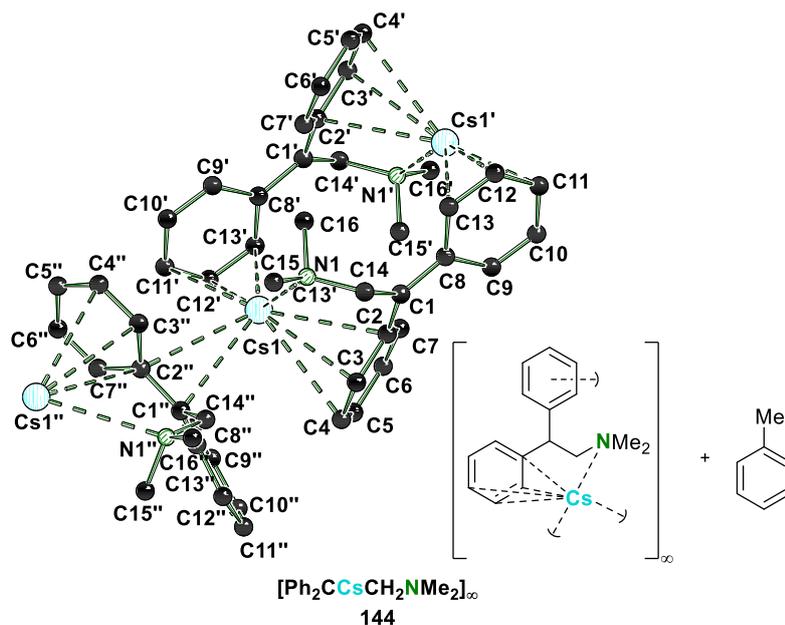


Abb. 4.64: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{CCsCH}_2\text{NMe}_2]_\infty$ im Festkörper (**144**, Wasserstoffatome und co-kristallisierte Verbindungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Das co-kristallisierte Toluol wurde mit Hilfe des Lösungsmittel-Squeezings in Olex2 unterdrückt. Um die Koordinationsumgebung der Cäsiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x, -1-y, 1-z$; $\#2''$: $-1/3+y, 1/3-x+y, 4/3-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cs1–N1 3.370(3), Cs1–C2 3.398(4), Cs1–C3 3.314(4), Cs1–C4 3.401(4), Cs1–C7 3.506(4), C1–C2 1.426(5), C2–C3 1.442(5), C2–C7 1.433(5), C3–C4 1.369(6), C4–C5 1.372(7), C5–C6 1.398(7), C6–C7 1.386(6), C1–C8 1.445(5), C8–C9 1.417(5), C9–C10 1.380(5), C10–C11 1.410(6); C1–C2–Cs1 109.0(2), C1–C2–C3 122.3(3), C1–C2–C7 123.8(3), C3–C2–C7 113.8(3), C4–C3–C2 122.3(4), C3–C4–C5 122.4(4), C4–C5–C6 118.1(4), C5–C6–C7 120.9(4), C6–C7–C2 122.5(4), C1–C8–C9 123.1(3), C8–C9–C10 123.4(4), C9–C10–C11 120.9(4), C10–C11–C12 118.2(4).

Die Winkelsumme $[\sum^{\circ}_{(C1)} = 360.0^{\circ}]$ am carbanionischen Kohlenstoffzentrum C1 deutet auf eine perfekt planare Geometrie hin, was für eine Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System spricht. Dennoch weisen die beiden Phenylringe unterschiedlich starke Deformationen auf. Begründet ist dies in der Lage der Phenylringe, da der Aromat C2–C7, im Gegensatz zum Phenylring C8–C13, in einer Ebene mit dem carbanionischen Zentrum liegt und die p_z -Orbitale besser überlappen können. Dementsprechend ist der Beitrag der Phenylringe zur Ladungsstabilisierung unterschiedlich und vergleichbare Bindungslängen unterscheiden sich signifikant. So ist beispielsweise die C1–C2-Bindung mit 1.426(5) Å im Vergleich zur C1–C8-Bindung mit 1.445(5) Å verkürzt. Die C_{ortho} – C_{meta} -Bindungen sind im Phenylring C2–C7 mit 1.369(6) Å und 1.386(6) Å ebenfalls verkürzt, vergleichend sind die entsprechenden Bindungen im weniger stabilisierenden Phenylring C8–C13 etwas verlängert [C12–C13 1.402(5) Å]. Einhergehend mit der typischen Deformation für Benzylanionen sind weiterhin die C_{ipso} – C_{ortho} sowie die C_{meta} – C_{para} -Bindungen verlängert [C2–C3 1.442(5) Å, C5–C6 1.398(7) Å]. Dementgegen ist die Bindungslängenveränderung im Phenylring C8–C13 weniger stark ausgeprägt. Gleichmaßen kann dieser Trend auch bei Betrachtung typischer Winkelveränderungen innerhalb der Phenylringe beobachtet werden. Darüber hinaus kristallisiert Toluol, infolge der Deprotonierung mit der THF-solvatisierten

Benzylcäsiumverbindung **94**, als Co-Kristallat in der Festkörperstruktur mit aus. Obgleich die Verbindung **144** aus THF kristallisiert, ist kein koordinierendes THF im Kristall zu finden. Dies steht im Einklang mit vorherigen Ergebnissen der Gruppe um *Snaith*, die postulierten, dass schwere Alkalimetalle die Koordination von Benzylanionen, die mehrere elektrostatische Kontakte zum Metall ausüben können, gegenüber polaren Lösungsmitteln oder Liganden mit wenigen Kontakten bevorzugen.^[80]

Neben den Festkörperuntersuchungen wurden auch Studien in Lösung durchgeführt, um zu untersuchen inwiefern die im Kristall beobachteten Effekte auch in Lösung vorliegen. Dazu wurden die kristallisierten Verbindungen mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und in trockenem, deuteriertem THF gelöst. Dabei konnten jedoch nur für die Kalium- (**142**), die Rubidium- (**140**) und die Cäsiumverbindung **144** NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Aufgrund des „nackten“ Carbanions der sodiierten Verbindung **141** reagierte diese innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur mit dem vorliegenden THF, sodass keine metallierte Verbindung beobachtet werden konnte. Für das THF-Solvat der cäsiierten Verbindung **143** wurden keine separaten NMR-Spektren aufgenommen, da die chemischen Verschiebungen in einer Lösung aus THF- d_8 mit denen der Cäsiumverbindung **144** übereinstimmen sollten. Im Allgemeinen zeigte sich für die untersuchten Systeme, dass lediglich ein Signalsatz beobachtet werden konnte, was auf eine symmetrische Umgebung der benzyllischen Anionen in den vorliegenden Aggregaten hindeutet. Die charakteristischen Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit bereits untersuchten Aminometallierungsprodukten.^[52b] In Analogie zu den vorherigen benzyllischen Systemen in Lösung zeigt sich eine Tieffeldverschiebung für die benzyllische Position im ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum und eine Hochfeldverschiebung für die aromatischen Signale. Die größte Verschiebung zeigt sich hier ebenfalls für die *para*- und *ortho*-Positionen, auf denen die meiste Ladungsdichte akkumuliert wird. Im Vergleich mit den reinen THF-solvatisierten Benzylverbindungen ist die Ladungsdelokalisation nicht ganz so stark ausgeprägt. Dies macht sich insgesamt anhand der etwas geringeren Bindungslängendeformation und den weniger stark ausgeprägten Änderungen der chemischen Verschiebungen bemerkbar. Insbesondere die *ipso*-Position, die infolge des höheren Doppelbindungscharakters der $\text{C}_\alpha\text{-C}_{ipso}$ -Bindung stärker abgeschirmt ist, weist eine geringere Verschiebung ins Tieffeld auf. Eine mögliche Erklärung liefert die intramolekulare Koordination des Aminomethyl-Henkels, der selbst eine elektronegative Gruppe darstellt, aber vielmehr das Metall in einer Position hält, in der dieses vor allem mit der benzyllischen, *ipso*- sowie *ortho*-Position wechselwirkt und weniger mit dem gesamten aromatischen System. Wie anhand der quantenchemischen Berechnungen in Kapitel 4.1 gezeigt werden konnte, spielt vor allem die Interaktion zwischen Metall und Benzylanion eine entscheidende Rolle für die Ladungsdelokalisierung.

Tabelle 4.18: Vergleich der chemischen Verschiebungen verschiedener metallierter Phenethylamin-Derivate **142**, **140** und **144** in THF- d_8 (alle Verschiebungen sind in ppm angegeben).

Verbindung	142	140	144
Kern	^1H ; ^{13}C ;	^1H ; ^{13}C ;	^1H ; ^{13}C ;
<i>alpha</i>	1.93; 62.3	1.99; 62.8	–; 63.9
<i>ipso</i>	–; 147.3	–; 147.4	–; 148.2
<i>ortho</i>	5.94; 118.5	6.03; 118.6	6.62; 117.9
<i>meta</i>	6.13; 128.6	6.22; 131.0	6.96; 129.4
<i>para</i>	4.59; 90.7	5.05; 90.9	5.84; 110.0

Schlussfolgernd konnte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass die beobachtete Ladungsdelokalisierung im Festkörper ebenfalls in Lösung observiert werden kann. Aussagen über die Größe der gebildeten Aggregate konnten aufgrund des begrenzten Rahmens dieser Arbeit nicht getroffen werden. Nachfolgende Studien sollten sich daher auf die Vervollständigung der Strukturbestimmung in Lösung mittels ^1H -DOSY-Experimenten konzentrieren. Das Verständnis über die gebildeten Aggregate in Lösung könnte maßgeblich zur Erklärung der Reaktivität dieser metallierten Verbindungen in Lösung beitragen und Erklärungsansätze für die Beobachtung verschiedener Produkte liefern.

Tabelle 4.19: Kristallographische Daten der Verbindungen **141**, **142** und **140**.

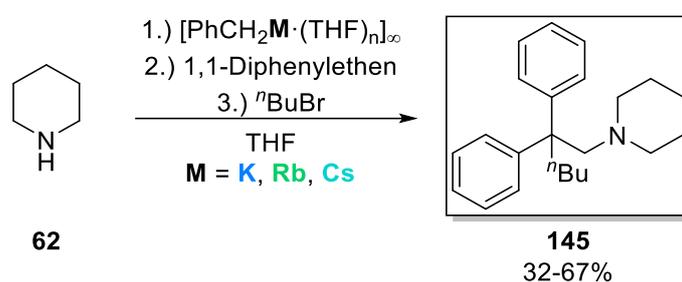
Verbindung	141	142	140^a
Empirische Formel	C ₅₀ H ₈₄ N ₂ Na ₂ O ₆	C ₂₉ H ₅₀ KNO ₄	C ₁₈ H ₃₀ NO ₂ Rb
Formelmass [g·mol ⁻¹]	855.17	515.80	377.90
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/c	P1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	18.968(5)	9.1933(10)	9.373(5)
b [Å]	9.703(3)	9.6538(11)	9.971(5)
c [Å]	27.747(7)	10.5823(11)	20.816(10)
α [°]	90	68.121(3)	90
β [°]	100.381(7)	65.779(3)	90
γ [°]	90	61.972(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	5023(2)	736.94(14)	1945.4(16)
Z	4	1	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.131	1.162	1.290
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.087	0.212	2.552
F(000)	1872.0	282.0	792.0
Kristallgröße [mm ³]	0.465 × 0.396 × 0.17	0.886 × 0.742 × 0.47	0.312 × 0.31 × 0.212
Messbereich 2θ [°]	4.366 bis 53.998	4.33 bis 81.094	4.53 bis 53.99
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 24, -12 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 35	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	98127	110213	32841
Unabhängige Reflexe	5486 [R _{int} = 0.0544, R _{sigma} = 0.0172]	18656 [R _{int} = 0.0422, R _{sigma} = 0.0263]	4241 [R _{int} = 0.0585, R _{sigma} = 0.0346]
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	5486/81/424	18656/9/500	4241/0/216
Goodness-of-fit an F ²	1.096	1.031	1.095
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0591, wR ₂ = 0.1713	R ₁ = 0.0372, wR ₂ = 0.0932	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.0913
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0629, wR ₂ = 0.1747	R ₁ = 0.0448, wR ₂ = 0.0990	R ₁ = 0.0478, wR ₂ = 0.0950
Flack-Parameter	–	0.007(9)	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.49/–0.32	0.31/–0.30	0.97/–0.78

^aZwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.505(16)]

Tabelle 4.20: Kristallographische Daten der Verbindungen 143 und 144.

Verbindung	143	144
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₂ CsNO ₃	C ₁₆ H ₁₈ CsN
Formelmass [g·mol ⁻¹]	573.53	357.22
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>R3</i>
<i>a</i> [Å]	9.8773(7)	24.4211(16)
<i>b</i> [Å]	16.6997(17)	24.4211(16)
<i>c</i> [Å]	33.001(3)	17.805(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	120
Zellvolumen [Å ³]	5443.5(8)	9195.9(16)
Z	8	18
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.400	1.161
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.388	1.800
<i>F</i> (000)	2368.0	3168.0
Kristallgröße [mm ³]	0.284 × 0.25 × 0.206	0.13 × 0.096 × 0.072
Messbereich 2 θ [°]	4.878 bis 59.998	4.48 bis 56
Indexbereiche	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -46 ≤ <i>l</i> ≤ 46	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	231411	58818
Unabhängige Reflexe	7930 [<i>R</i> _{int} = 0.0515, <i>R</i> _{sigma} = 0.0122]	4921 [<i>R</i> _{int} = 0.0593, <i>R</i> _{sigma} = 0.0282]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	7930/6/320	4921/0/165
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.096	1.052
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0455, <i>wR</i> ₂ = 0.1084	<i>R</i> ₁ = 0.0416, <i>wR</i> ₂ = 0.1043
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0516, <i>wR</i> ₂ = 0.1120	<i>R</i> ₁ = 0.0468, <i>wR</i> ₂ = 0.1070
Flack-Parameter	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.82/–0.58	0.91/–1.67

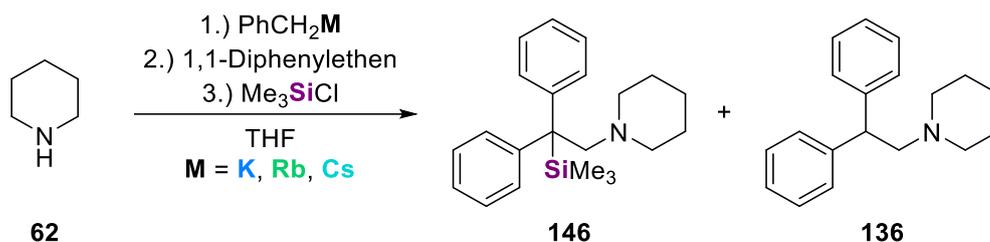
Auf Grundlage der Stabilität metallierter Phenethylamin-Derivate sollte es möglich sein, Alkalimetalle durch eine Aminometallierungsreaktion entsprechender Alkalimetallamide mit Alkenen einzuführen. Zur Verifizierung dieser Hypothese wurde die Reaktion verschiedener Amine mit den definierten, monometallischen Alkalimetallbenzylverbindungen **75**, **93** und **94** sowie verschiedener Styrol-derivate durchgeführt. Zunächst wurde die Reaktion unter Verwendung von Piperidin und 1,1-Diphenylethen untersucht, da die Aminometallierungsprodukte sowohl in den quantenchemischen Berechnungen als auch bei der Isolierung der kristallinen Verbindung die höchste Stabilität aufwiesen. Dazu wurde Piperidin (**62**) in THF vorgelegt und mit der entsprechenden THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindung umgesetzt. Zu dem *in situ* entstandenen Alkalimetallpiperidid wurde anschließend das Alken getropft und das Aminometallierungsprodukt mit einem Elektrophil, in diesem Fall *n*-Butylbromid, funktionalisiert.



Schema 4.39: Alkalimetallbenzylverbindungs-vermittelte Aminometallierungsreaktion von Piperidin (**62**) mit 1,1-Diphenylethen und Substitution durch *n*-Butylbromid.

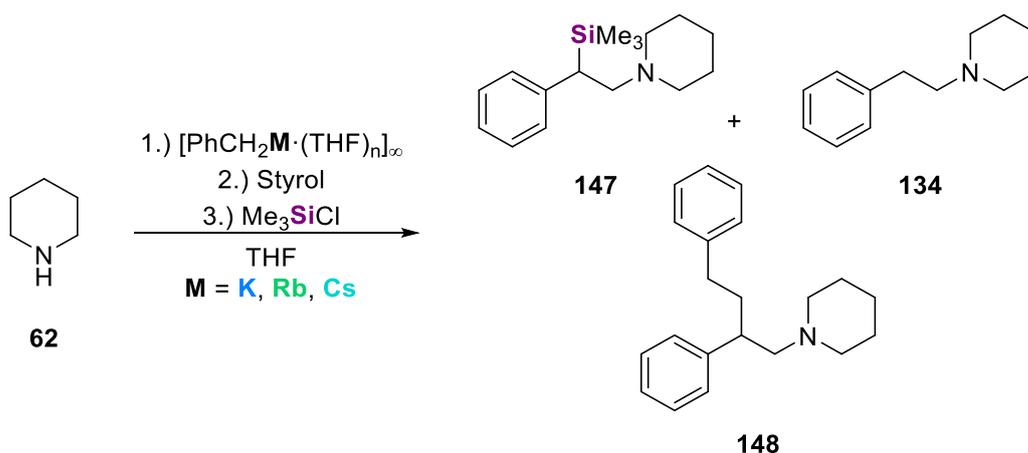
Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden nach erfolgter Aufarbeitung via GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Es zeigte sich, dass selektiv das substituierte Aminometallierungsprodukt **145** mit Ausbeuten von bis zu 67% gebildet wurde. In Abhängigkeit der unterschiedlichen Löslichkeit der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindungen sind die Trends der Ausbeuten zu erklären. Die geringste Ausbeute von 32% konnte unter Einsatz der Benzylsäsiiumverbindung **94** erhalten werden, während die Verwendung der Benzylkaliumverbindung **75** zur höchsten Ausbeute von 67% führte. Die Reaktion zeigt, dass die Synthese von funktionalisierten Aminometallierungsprodukten auch mit monometallischen schweren Alkalimetallamiden möglich ist, die durch eine Deprotonierung mit definierten Benzylmetallreagenzien in THF hergestellt wurden. Die Verwendung eines zweiten Metalls oder von Alkoxiden ist nicht erforderlich, auch wenn solche Reagenzien die Reaktivität steigern und höhere Ausbeuten erzielt werden können. Darüber hinaus wird jedoch die Bildung alkoxidhaltiger oder bimetallischer Nebenprodukte vermieden.^[52b]

Weiterhin wurde die analoge Reaktion statt mit *n*-Butylbromid als Elektrophil mit Chlor(trimethyl)silan durchgeführt und die Produkte in gleicher Weise charakterisiert.



Schema 4.40: Alkalimetallbenzylverbindungs-vermittelte Aminometallierungsreaktion von Piperidin (**62**) mit 1,1-Diphenylethen und Substitution durch Chlor(trimethyl)silan.

In Abhängigkeit der Alkalimetalle konnten verschiedene Produkte beobachtet werden. Bei Verwendung von Kalium konnte ein Produktgemisch aus Hydroaminierungsprodukt **136** und Aminometallierungsprodukt **146** beobachtet werden, das in einem Verhältnis von 30:70 zugunsten des Aminometallierungsprodukts gebildet wurde. Außerdem war die Gesamtausbeute der Reaktion mit 24% gering. Mit Rubidium und Cäsium konnte ausschließlich das Hydroaminierungsprodukt **136** beobachtet werden, das mit Ausbeuten von 29% beziehungsweise 39% auftritt. In diesen Reaktionen wurden anstatt der kristallinen, THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen die „gefällten“ Alkalimetallbenzylverbindungen verwendet, die unter Umständen noch Reste der verwendeten Alkoxide enthalten können. Dies könnte eine Erklärung für die geringen Ausbeuten der Produkte sein. Darüber hinaus zeigt sich eine Abhängigkeit der Reaktivität vom eingesetzten Elektrophil. Während die Reaktion mit *n*-Butylbromid selektiv und unter Einsatz verschiedener Metalle das funktionalisierte Aminometallierungsprodukt bildet, kann mit Chlor(trimethyl)silan lediglich mit Kalium das Aminometallierungsprodukt beobachtet werden, jedoch nicht selektiv. Um einen Schritt weiterzugehen, wurde die Reaktion ebenfalls mit Styrol als Doppelbindungskomponente untersucht. Dafür wurde Piperidin (**62**) zunächst mit einer THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindung umgesetzt, Styrol zugetropft und das *in situ* gebildete Aminometallierungsprodukt mit Chlor(trimethyl)silan funktionalisiert.

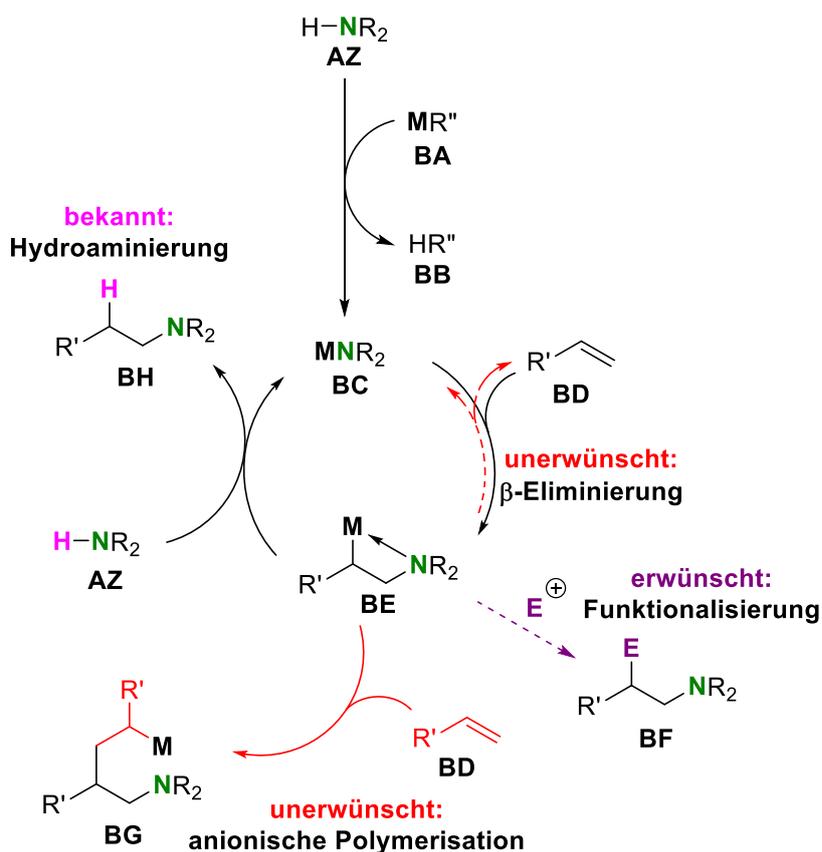


Schema 4.41: Alkalimetallbenzylverbindungs-vermittelte Aminometallierungsreaktion von Piperidin (**62**) mit Styrol und Substitution durch Chlor(trimethyl)silan.

Die Charakterisierung der Produkte mit Hilfe von GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie zeigte, wie bei der Reaktion von Diphenylethen mit Piperidin, eine Abhängigkeit vom eingesetzten Alkalimetall. Mit

Kalium konnte neben dem Polymerisationsprodukt **148** außerdem das Aminometallierungsprodukt **147** beobachtet werden, während unter Verwendung von Rubidium und Cäsium neben dem Polymerisationsprodukt **148** ausschließlich das Hydroaminierungsprodukt **134** gebildet wurde. Aufgrund des fehlenden Phenylsubstituenten liegt hier im Vergleich zu 1,1-Diphenylethen (**131**) ein kleineres π -System sowie ein geringerer sterischer Anspruch vor. Dadurch wird die Ladung einerseits weniger stabilisiert und andererseits ein nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaars an eine unreaktierte Doppelbindung nicht mehr kinetisch unterdrückt. Dementsprechend entsteht das Additions- oder auch Polymerisationsprodukt **148** der gebildeten Aminometallierungsspezies mit Styrol. In Abhängigkeit des eingesetzten Elektrophils lässt sich ebenfalls ein Trend erkennen. Während die *in situ* gebildete Aminometallierungsspezies mit Kalium aus 1,1-Diphenylethen und Styrol durch Chlor(trimethyl)silan erfolgreich funktionalisiert werden, ist dies unter Verwendung von Rubidium und Cäsium nicht möglich.

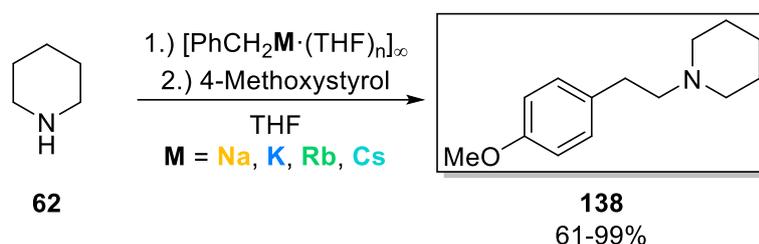
Im Hinblick auf eine katalytische Anwendung der THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen als Überträger von Alkalimetallen wurde neben der Fähigkeit der Aminometallierung auch die einfachere Hydroaminierung der Alkalimetallpiperidide mit Styrolderivaten untersucht.



Schema 4.42: Mechanismus der alkalimetallvermittelten Hydroaminierung/Aminometallierung mit möglicher Funktionalisierung (R = Alkyl, R' = Aryl; R'' = Alkyl, Aryl).

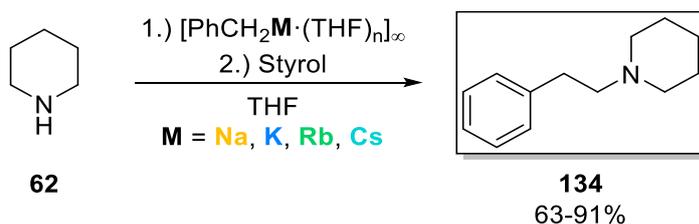
Während die Aminometallierung ausschließlich mit stöchiometrischen Mengen des Alkalimetallreagenzes durchgeführt werden kann, da dieses durch die anschließende Funktionalisierung verbraucht wird, ist die Hydroaminierungsreaktion potentiell auch mit katalytischen Mengen der

Alkalimetallverbindung durchführbar. Demnach wurde die Hydroaminierung von 4-Methoxystyrol und Styrol mit Alkalimetallpiperididen untersucht und überprüft, inwiefern Nebenprodukte in Form von Polymerisationsprodukten entstehen. Die Reaktion von 4-Methoxystyrol (**132**) mit Piperidin unter Verwendung der Alkalimetallbenzylverbindungen **75** und **92–94** führt, nach erfolgreicher Aufarbeitung und Charakterisierung mittels GC/EI-MS und NMR-spektroskopischen Untersuchungen, ausschließlich zum Hydroaminierungsprodukt **138**. Das Produkt **138** kann in moderaten (61%) bis zu quantitativen Ausbeuten (>99%) erhalten werden, die mit der Reaktivität der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindungen korrelieren. Aufgrund des steigenden elektropositiven Charakters der Metalle mit absteigender Gruppe 1 kann für die eingesetzte Cäsiumverbindung **94** die höchste und für die Benzylnatriumverbindung **92** die geringste Reaktivität angenommen werden.



Schema 4.43: Alkalimetallbenzylverbindungs-vermittelte Hydroaminierungsreaktion von Piperidin (**62**) mit 4-Methoxystyrol (**138**).

Die analoge Reaktion wurde ebenfalls mit Styrol untersucht, wobei ausschließlich das Hydroaminierungsprodukt nach erfolgter Aufreinigung observiert werden konnte. Bemerkenswerterweise ist hier ein umgekehrter Reaktivitätstrend zu beobachten, da bei Verwendung von Natrium mit 91% die höchste Ausbeute und unter Einsatz von Cäsium die geringste Ausbeute mit 63% erhalten werden kann. Ein Grund dafür könnten die unterschiedlichen elektronischen Situationen innerhalb der Styrol-Derivate sein. Zum einen sorgt der Methoxysubstituent für eine erhöhte Elektrondichte innerhalb des Aromaten und an der Vinylgruppe, sodass eine Addition mit einem Nukleophil auf den ersten Blick unattraktiv erscheint.

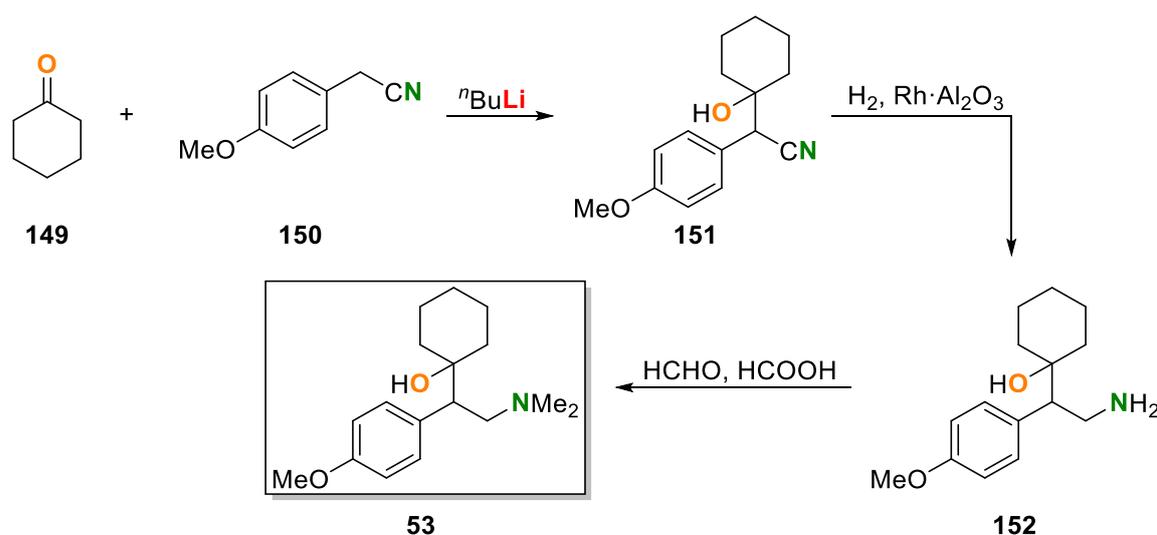


Schema 4.44: Alkalimetallbenzylverbindungs-vermittelte Hydroaminierungsreaktion von Piperidin (**62**) mit Styrol (**134**).

Wie jedoch anhand der quantenchemischen Berechnungen in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, senken insbesondere die schweren Alkalimetalle die Energien der Zwischen- und Endprodukte erheblich ab, sodass die Reaktion ablaufen kann. Bei Verwendung von Styrol können elektronische Effekte von Substituenten nicht in die Überlegungen mit einbezogen werden, jedoch könnte die Größe der gebildeten Metallamide einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität nehmen. ^1H -DOSY-NMR Experimente des Natriumpiperidids in THF-d_8 der Gruppe um *Hevia* zeigen

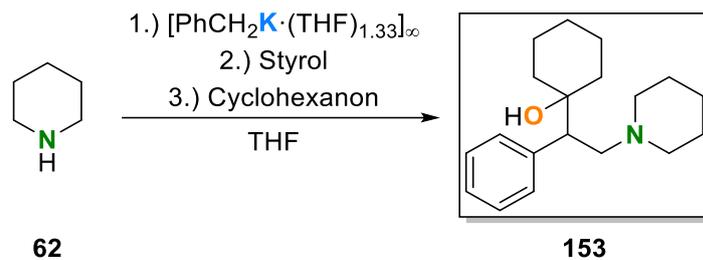
eine monomere Struktur in Lösung und implizieren damit eine hohe Reaktivität.^[44] Die entsprechenden Alkalimetallpiperidide der schweren Homologe Kalium bis Cäsium sind vermutlich höher aggregiert und weisen somit nach dem Struktur-Reaktivitäts-Prinzip eine geringere Reaktivität auf, die sich in geringeren Ausbeuten widerspiegelt. Neben den elektronischen Effekten des 4-Methoxystyrols können auch koordinierende Eigenschaften des Substituenten in die Überlegungen miteinbezogen werden. Die Koordination von Metallzentren könnte höher aggregierte Metallamide der schweren Alkalimetalle weiter aufbrechen und deren Reaktivität erhöhen. Dementsprechend kann der unterschiedliche Reaktivitätstrend bei Styrol und 4-Methoxystyrol durch die Verknüpfung elektronischer und struktureller Aspekte erläutert werden. Des Weiteren wurden auch Reaktionen mit katalytischen Mengen des Metallierungsreagenzes durchgeführt, die jedoch nicht zur gewünschten Produktbildung führten.

Auf Grundlage der bisherigen Erkenntnisse zur Hydroaminierung sowie Aminometallierung von Styrol-Derivaten mit Alkalimetallpiperididen sollte nun überprüft werden, inwiefern funktionalisierte Aminometallierungsprodukte mit konkreter Anwendung oder Derivate dieser Verbindungen aufgebaut werden können. Beispielsweise verläuft die Synthese des Antidepressivums Venlafaxin (**53**) über drei Reaktionsschritte,^[185] die mit Hilfe einer Aminometallierungsreaktion in nur einem Schritt realisiert werden könnte.



Schema 4.45: Dreistufige Synthese von Venlafaxin (**53**).

Da die Aminometallierung von Styrol unter Verwendung des THF-solvatisierten Benzylkaliums **75** zur Deprotonierung von Piperidin bereits erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollten analoge Reaktionsbedingungen verwendet werden. Dementsprechend wurde Piperidin in THF vorgelegt und mit **75** versetzt. Anschließend wurde Styrol mit Hilfe einer Spritzenpumpe in hoher Verdünnung über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft, um die Reaktion des aminometallierten Produkts mit Styrol zu unterbinden. Zur Funktionalisierung der metallierten Spezies wurde Cyclohexanon eingesetzt.



Schema 4.46: Benzylkalium-vermittelte Aminometalierungsreaktion von Piperidin (**62**) mit Styrol und Funktionalisierung mit Cyclohexanon.

Das Rohprodukt wurde anschließend via GC/EI-MS analysiert und weiter aufgereinigt. Es zeigte sich, dass insgesamt drei Produkte gebildet werden, die bereits bei der Aminometalierung von Styrol und anschließender Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan zu beobachten waren. Das Hydroaminierungsprodukt **134** konnte mit einer Ausbeute von 39%, das Polymerisationsprodukt **148** mit einer Ausbeute von 16% und das funktionalisierte Aminometalierungsprodukt **153** mit einer Ausbeute von 30% isoliert werden. Der gelbe, kristalline Feststoff des Produkts **153** konnte weiterhin durch NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie eine Elementaranalyse charakterisiert werden und die Bildung des funktionalisierten Aminometalierungsprodukts bestätigen. Eine weitere Verifizierung erfolgte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Verbindung **153** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und *n*-Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pca2_1$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle des funktionalisierten Aminometalierungsprodukts **153**.

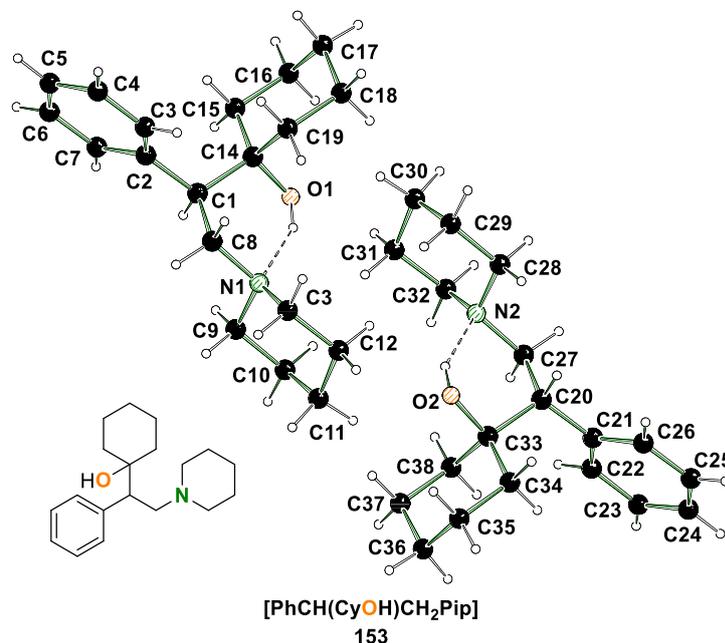
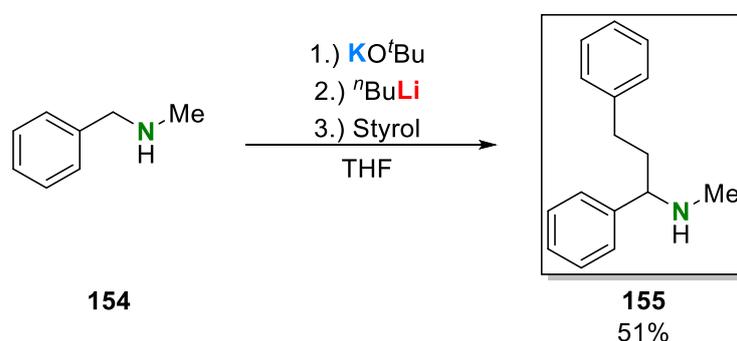


Abb. 4.65: Molekülstruktur von $[\text{PhCH}(\text{CyOH})\text{CH}_2\text{Pip}]$ (**153**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–C14 1.439(2), N1–C8 1.475(2), N1–C9 1.473(2), N1–C13 1.470(2), C1–C2 1.529(2), C1–C8 1.540(2), C1–C14 1.566(2), C2–C3 1.395(3), C2–C7 1.400(3), C3–C4 1.394(2), C4–C5 1.387(3), C5–C6 1.386(3), C6–C7 1.391(3); C9–N1–C8 111.2(1), C13–N1–C8 110.7(1), C13–N1–C9 110.1(1), C2–C1–C8 110.0(1), C2–C1–C14 114.5(1), C8–C1–C14 113.1(1), C3–C2–C1 122.9(2), C3–C2–C7 117.7(2).

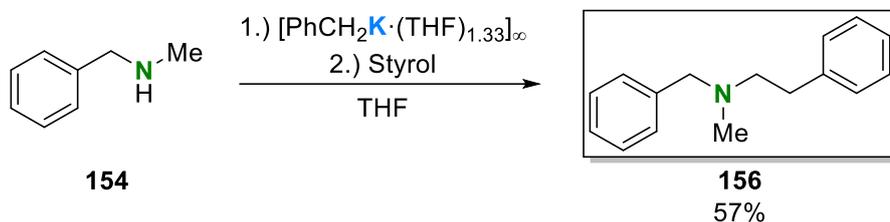
[PhCH(CyOH)CH₂Pip] (**153**) kristallisiert als Racemat im Kristall aus. Es sind sowohl das (*S*)- als auch das (*R*)-Enantiomer zu beobachten, die jeweils intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der OH-Gruppen zum Stickstoffzentrum des Piperidyl-Henkels ausbilden. Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die Synthese von einem Venlafaxin-Derivat durch die Aminometallierung von Piperidin mit Styrol und anschließender Funktionalisierung durch Cyclohexanon, wenn auch mit geringer Ausbeute, in einem einzigen Reaktionsschritt möglich ist, was das enorme Potential dieser Reaktion verdeutlicht. Die Optimierung der Reaktion hinsichtlich der Selektivität der Produktbildung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt, jedoch bietet diese Synthese einen Ansatzpunkt für nachfolgende Untersuchungen im Hinblick auf einfache Synthesen von verschiedenen Pharmaka mit einem Phenethylamin-Gerüst. Ein Versuch, die Bildung des Polymerisationsproduktes **148** zu hemmen, wurde dennoch unternommen. Eine Überlegung war, dass anstelle eines zweiten Phenylrestes an der Doppelbindung, der wie beim Diphenylethen eine Polymerisation hemmt, ein sterisch anspruchsvolleres Amin eingesetzt werden könnte, um die Bildung des Polymerisationsproduktes kinetisch zu hemmen. Erste Versuche mit sekundären, sperrigen Alkylaminen, wie beispielsweise Di-*tert*-butyl- oder Di-*iso*-propylamin waren nicht erfolgreich, sodass die Wahl auf *N*-Benzylmethylamin fiel. Aufgrund der zwei H-aciden Funktionalitäten in benzyli-scher Position sowie an der N-H-Gruppe wurden die anschließenden Deprotonierungsreaktionen sowohl mit dem THF-solvatisierten Benzylkalium **75** als auch mit dem LICKOR-System durchgeführt, um die Regioselektivität der Metallierung und die Folgereaktion mit einer Doppelbindung zu untersuchen.



Schema 4.47: Deprotonierung von *N*-Benzylmethylamin (**154**) mit einer Lochmann-Schlosser-Base und anschließende Umsetzung mit Styrol in THF.

Die Deprotonierung des Amins **154** mit äquivalenten Mengen Kalium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium wurde bei einer maximalen Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Nach Zugabe des Styrols bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und unter Erwärmung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert das freie Elektronenpaar der deprotonierten Verbindung über einen nukleophilen Angriff mit der Doppelbindung des Styrols unter Bildung des Produktes **155**. Nach erfolgter destillativer Aufreinigung konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 51% erhalten und mit Hilfe von GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert werden. Auffällig ist, dass anstelle des erwarteten Hydroaminierungsprodukts das Carbometallierungsprodukt **155** entsteht. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnte der genaue Reaktionsmechanismus nicht aufgeklärt werden, dennoch können folgende Überlegungen getroffen werden: Ein erster thermodynamischer Erklärungsansatz könnte die Koordination des Stickstoffatoms an das bimetallische Deprotonierungsreagenz sein, sodass sich

für die Deprotonierung der N–H-Gruppe nur ungünstige Übergangszustände ausbilden können. Des Weiteren müssen auch kinetische Überlegungen in Betracht gezogen werden. Erste Hinweise auf eine schnellere Reaktion deprotonierter Benzylamine mit Doppelbindungssystemen, im Vergleich mit Benzylsilanen oder -sulfiden, konnte Frau *Annika Schmidt* im Rahmen ihrer Masterarbeit erhalten. Infolgedessen ist eine Deprotonierung der benzylichen Position sowie des Stickstoffzentrums denkbar, jedoch könnte die Reaktion des Styrols mit dem Carbanion schneller als die mit dem Metallamid sein. Demzufolge könnte nach Ausbildung des Carbometallierungsprodukts **155** eine Funktionalisierung des Stickstoffzentrums kinetisch gehemmt sein. Einer Dimetallierung steht jedoch gegenüber, dass kein Edukt im Rohprodukt der Reaktion beobachtet werden konnte, weshalb von einer selektiven Methode zur Deprotonierung der benzylichen Position des Amins **154** gesprochen werden kann. Daher wurde in einem nächsten Versuch das bimetallische Metallierungsreagenz durch ein monometallisches System ausgetauscht. In Analogie zur Reaktion mit dem LICKOR-System wurde das THF-Solvat des Benzylkaliums **75** ein- und mit dem Amin in THF bei einer maximalen Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Anschließend wurde erneut Styrol bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben und die Reaktionslösung bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde ein Rohproduktspektrum aus der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS aufgenommen. Es zeigte sich, dass das Regioisomer des Produkts **156** durch die selektive Deprotonierung des N-gebundenen Protons gebildet wurde und insofern das Hydroaminierungsprodukt **156** darstellt. Eine anschließende destillative Aufarbeitung ergab das Produkt **156** als farbloses viskoses Öl mit einer Ausbeute von 57%.



Schema 4.48: Deprotonierung von *N*-Benzylmethylamin (**154**) mit dem THF-solvatisierten Benzylkalium **75** und anschließende Umsetzung mit Styrol in THF.

Weder die Deprotonierung mit der Lochmann-Schlosser-Base noch die Reaktion mit der Benzylkaliumverbindung **75** führte zur Bildung eines Polymerisationsproduktes der metallierten Spezies. Daraus kann geschlossen werden, dass der Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Amins die Reaktion der *in situ* gebildeten aminometallierten Verbindung mit unreaktiertem Styrol kinetisch hemmt. Dementsprechend sollte eine anschließende Funktionalisierung mit geeigneten Elektrophilen selektiver möglich sein, um pharmazeutisch relevante Verbindungen mit einem Phenethylamin-Gerüst in einem einzelnen Reaktionsschritt aufbauen zu können. Darüber hinaus kann die Regioselektivität der Deprotonierung mit verschiedenen Reagenzien gesteuert werden, sodass, je nach Bedarf, weitere Funktionalitäten in benzylicher Position des Amins **154** eingebracht werden können und erst anschließend eine Hydroaminierung oder funktionalisierende Aminometallierungsreaktion erfolgt.

Ein überwiegender Anteil der untersuchten Hydroaminierungs- und Aminometallierungsreaktionen wurde mit Hilfe von Alkalimetallpiperididen durchgeführt. Da nicht nur die Natur des Substrats, sondern auch die Struktur der eingesetzten Alkalimetallamide entscheidend für die erfolgreiche Durchführung der Additionsreaktionen ist, wurden Kristallisationsstudien zur Aufklärung verschiedener Alkalimetallpiperidide vollzogen. In Anlehnung an die Strukturuntersuchungen in Lösung von *Hevia* via ^1H -DOSY-NMR-Experimenten sollte die Verbindung des Lithiumpiperidids auch im Festkörper erstmals aufgeklärt werden. Dazu wurde Piperidin in *n*-Pentan mit *n*-Butyllithium versetzt und der entstandene farblose Feststoff in THF aufgenommen. Nach einer Lagerung der Reaktionslösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose blockförmige Einkristalle, die röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten. Die Verbindung **157** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von THF und *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Moleküls. Im Gegensatz zu den strukturellen Untersuchungen in Lösung, die ein monomeres Aggregat postulieren,^[44] bildet das THF-Solvat des Lithiumpiperidids $[\text{PipLi}\cdot(\text{THF})_2]_2$ (**157**) ein dimeres Strukturmotiv im Kristall aus. Die gegenüberliegenden Stickstoffzentren der Piperidid-Reste überbrücken jeweils die beiden Lithiumzentren. Des Weiteren wird jedes Lithiumzentrum zusätzlich von zwei THF-Molekülen koordiniert, womit die Koordinationssphäre des Metalls abgesättigt wird. Die beobachtete Struktur steht im Einklang mit der lithiierten Spezies des Dimethylamins in THF, die in Vorarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe bereits charakterisiert werden konnte und isostrukturell aufgebaut ist.^[52b]

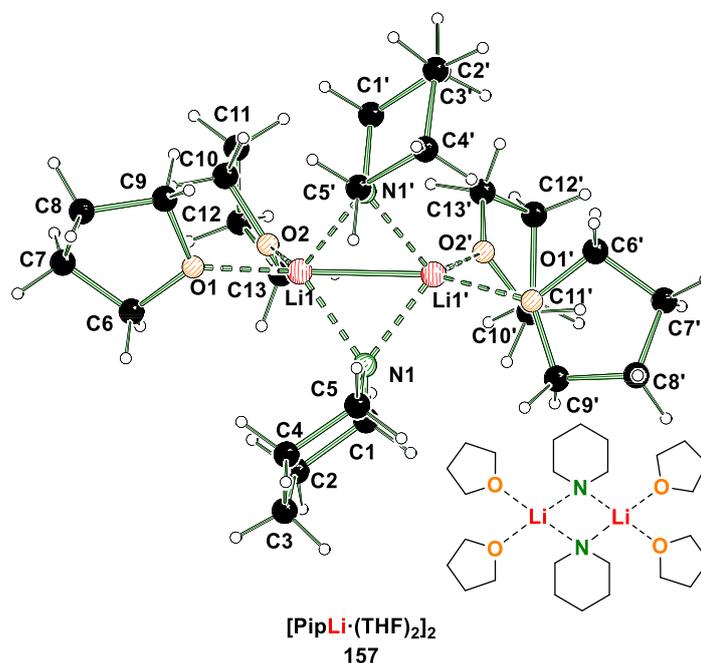


Abb. 4.66: Molekülstruktur von $[\text{PipLi}\cdot(\text{THF})_2]_2$ im Festkörper (**157**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Lithiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x, y, 3/2-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 2.030(6), N1–Li1' 2.017(6), N1–Li1 2.024(6); Li1'–N1–Li1 73.0(3), N1–Li1–O1 123.6(3), N1'–Li1–O1 111.2(3).

In weiterführenden Untersuchungen sollten auch die Alkalimetallamide der höheren Homologe des Lithiums untersucht werden. Während das Natriumpiperidid in THF ebenfalls von der Gruppe um *Hevia* sowohl in Lösung, in Form eines Monomers, als auch im Festkörper, in Form eines eindimensionalen Polymers, charakterisiert werden konnte, konzentrierten sich die Nachforschungen im Rahmen dieser Arbeit auf die Isolierung und Charakterisierung des Kalium-Derivats. In Analogie zu den durchgeführten Reaktionen und um bimetallische oder alkoxidhaltige Nebenprodukte zu vermeiden, wurde die Metallierungsreaktion mit verschiedenen Benzylkaliumspezies in THF durchgeführt. Die Reaktion mit der THF-solvatisierten Benzylkaliumverbindung **75** führte dahingehend nicht zum Erfolg und es konnten keine Kristalle des potassierten Piperidids nach Lagerung der Reaktionslösung bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden. Anschließend wurde die Reaktion mit frisch hergestelltem Benzylkalium durchgeführt, das durch die Deprotonierung von Toluol mit *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat ausgefällt wurde. Der Feststoff wurde anschließend nur von der Mutterlauge separiert und mit Piperidin sowie THF versetzt. Die Lagerung der klaren Reaktionslösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultierte in der Bildung farbloser, blockförmiger Einkristalle, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **158** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls. Die Analyse der Verbindung zeigte, dass es sich um ein gemischtes Lithium-Kalium-Piperidid $[(\text{PipLi})_2(\text{PipK})_4(\text{THF})_8]$ (**158**) handelt, welches ein Leiterstrukturmotiv aufweist. Die zentrale Leiter ist mit Hilfe von je zwei Lithium- sowie Kaliumpiperididen aufgebaut. Die Metallzentren sind dabei in der Mitte der Struktur positioniert und bilden eine bimetallische Lithium-Kalium-Raute aus, deren Kanten von den anionischen Piperidid-Resten koordiniert werden. Zusätzlich koordinieren zwei weitere Piperidid-Reste die gebildeten LiK_2 -Dreiecksflächen von oben sowie von unten. Außerdem bilden die Lithiumzentren einen zusätzlichen Kontakt zu zwei Kaliumzentren K1 und K1' aus, die die gebildete Leiter nach außen hin abschirmen. Die äußeren Kaliumzentren werden jeweils von vier THF-Molekülen koordiniert, um die Koordinationssphäre bestmöglich abzusättigen.

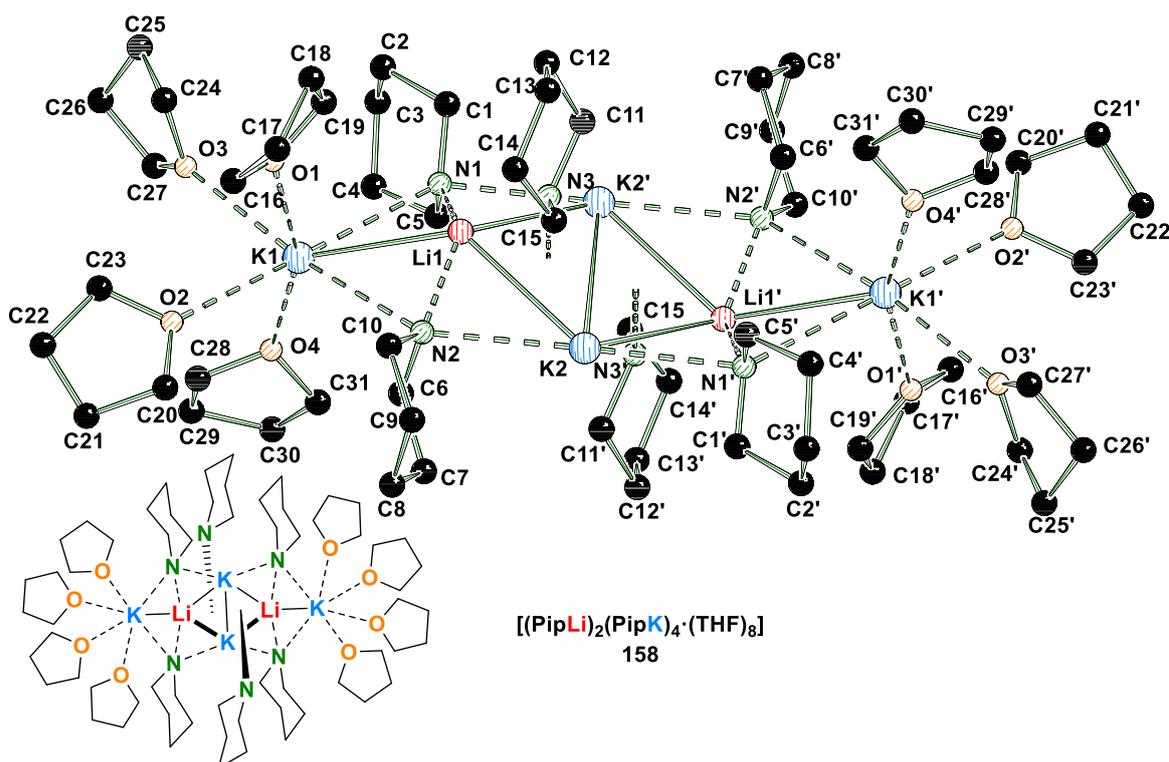


Abb. 4.67: Molekülstruktur von $[(\text{PipLi})_2(\text{PipK})_4 \cdot (\text{THF})_8]$ im Festkörper (**158**, Fehlordnungen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Lithium- sowie Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 1-x, 1-y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.708(2), K1–O2 2.751(2), K1–O3 2.808(2), K1–O4 2.735(2), K1–N2 2.935(2), K1–Li1 3.077(3), K2–N2 2.906(2), K2–N3 2.829(2), N1–Li1 1.974(3), N2–Li1 1.974(3), N3–Li1 1.963(3); O1–K1–N2 93.1(1), O1–K1–Li1 79.8(1), O2–K1–O3 79.1(1), O2–K1–N2 103.5(1), O2–K1–Li1 134.9(1), O3–K1–N2 171.0(1), O3–K1–Li1 134.9(1), O4–K1–O2 84.7(1), O4–K1–O3 85.1(1), O4–K1–N2 103.6(1), O4–K1–Li1 120.3(1), N2–K1–Li1 38.3(1), N2–K2–Li1 38.4(1), N3–K2–N2 71.7(1).

Die Stickstoff–Kalium- sowie Sauerstoff–Kalium-Bindungslängen mit K2–N2 2.906(2) Å und K1–O1 2.708(2) Å liegen in einem typischen Bereich, jedoch sind die Stickstoff–Lithium-Bindungen im Vergleich mit ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen etwas verkürzt [Li1–N3 1.963(3) Å].^[52b,137] Grund dafür könnten die starken elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb des Aggregates sein, da jedes Anion insgesamt mit drei Metallzentren interagiert. Insgesamt zeigt die Isolierung dieses Aggregats zwei wichtige Aspekte auf. Einerseits wird die Relevanz definierter Metallierungsreagenzien verdeutlicht, da ohne weitere Aufreinigungsschritte ein zweites Metall oder andere Verbindungen Einfluss auf die Deprotonierungsreaktion nehmen können. Andererseits scheint zur Stabilisierung des Kaliumpiperidids der Einsatz eines zweiten Metalls entscheidend zu sein, da eine Isolierung und Charakterisierung des reinen Kaliumpiperidids in THF bisher nicht erfolgreich war. Um zu überprüfen, inwiefern die isolierte Verbindung eine Hydroaminierungsreaktion initiieren kann, wurde **158** mit Styrol in THF umgesetzt. Die Analyse des Rohprodukts zeigte jedoch kein Hydroaminierungsprodukt und lediglich nicht reagiertes Edukt. Eine erneute Durchführung der Reaktion war bisher nicht möglich, da noch kein selektiver Zugang zu **158** erschlossen werden konnte. Insgesamt stellen solche gemischten Metallamide wichtige Intermediate dar, die zur

Erklärung von Hydroaminierungs- oder Aminometallierungsreaktionen dienen können. Es ist anzunehmen, dass die *in situ* gebildeten Metallamide in Lösung andere Struktur motive aufweisen, jedoch könnte die Anwesenheit eines zweiten Metalls einen entscheidenden Einfluss auf bestimmte Reaktivitäten in Aminometallierungsreaktionen haben, wie vorherige Arbeiten schon postulierten.^[52b,128]

Fazit: *Im Rahmen dieses Kapitels konnte erstmals gezeigt werden, dass neben Kalium auch die schweren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium zur Stabilisierung β -deprotonierter Phenethylamin-Derivate geeignet sind. Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen wurden dahingehend durch die Isolation und Charakterisierung metallierter Verbindungen in Lösung sowie im Festkörper unterstützt und bestätigt. Weiterhin konnte der Einfluss des Amins auf die Stabilität der Aminometallierungsprodukte sowie der Effekt auf die Ausbildung kleinerer Struktur motive evaluiert werden. In experimentellen Untersuchungen war es möglich, Hydroaminierungs- sowie Aminometallierungsreaktionen auch unter Einsatz monometallischer definierter Reagenzien durchzuführen, ohne dass ein zweites Metall oder ein Alkoholat zur Reaktivitätssteigerung verwendet werden musste. Im Hinblick auf pharmazeutisch bedeutende Verbindungen konnte in einem Reaktionsschritt ein Derivat des Antidepressivums Venlafaxin dargestellt werden, was die synthetische Relevanz der alkalimetallvermittelten Aminometallierung zum Aufbau von Phenethylamin-Bausteinen unterstreicht. Mit Hilfe sterisch anspruchsvollerer Amine wird außerdem die Polymerisation der aminometallierten Spezies mit der Doppelbindungsspezies gehemmt. Darüber hinaus konnten auch zwei Alkalimetallpiperidide im Festkörper strukturell aufgeklärt werden, die zum Verständnis der Reaktivität von Alkalimetallamiden mit Doppelbindungen beitragen können.*

Tabelle 4.21: Kristallographische Daten der Verbindungen **153**, **157** und **158**.

Verbindung	153^a	157	158
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₉ NO	C ₂₆ H ₅₂ Li ₂ N ₂ O ₄	C ₆₂ H ₁₂₄ K ₄ Li ₂ N ₆ O ₈
Formelmass [g·mol ⁻¹]	287.43	470.57	1251.94
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	1.54178	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	20.939(3)	18.823(2)	11.348(3)
<i>b</i> [Å]	6.1541(8)	8.4612(10)	17.615(6)
<i>c</i> [Å]	25.815(5)	17.875(2)	20.720(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	101.364(5)	104.252(12)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3326.6(9)	2791.0(6)	4014(2)
Z	8	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.148	1.120	1.036
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.530	0.072	0.268
<i>F</i> (000)	1264.0	1040.0	1368.0
Kristallgröße [mm ³]	0.313 × 0.087 × 0.061	0.483 × 0.223 × 0.108	0.8 × 0.494 × 0.292
Messbereich 2 θ [°]	6.848 bis 148.836	4.414 bis 51.984	4.056 bis 57.998
Indexbereiche	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	43866	2741	191647
Unabhängige Reflexe	6775 [<i>R</i> _{int} = 0.0350, <i>R</i> _{sigma} = 0.0212]	2741 [<i>R</i> _{int} = 0.0445, <i>R</i> _{sigma} = 0.0373]	10681 [<i>R</i> _{int} = 0.0390, <i>R</i> _{sigma} = 0.0106]
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	6775/1/388	2741/0/188	10681/30/442
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.026	1.197	1.028
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0324, <i>wR</i> ₂ = 0.0853	<i>R</i> ₁ = 0.0857, <i>wR</i> ₂ = 0.2173	<i>R</i> ₁ = 0.0595, <i>wR</i> ₂ = 0.1838
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0333, <i>wR</i> ₂ = 0.0861	<i>R</i> ₁ = 0.0964, <i>wR</i> ₂ = 0.2203	<i>R</i> ₁ = 0.0633, <i>wR</i> ₂ = 0.1895
Flack-Parameter	–	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.32/–0.15	0.33/–0.37	1.63/–0.47

^aZwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.4(2)]

4.8 Einfluss von Methyl-*tert*-butylether auf Metallierungsreaktionen mit Lochmann-Schlosser-Basenmischungen

Methyl-*tert*-butylether, kurz MTBE, ist durch seine Verwendung als Klopfschutzmittel in unverbleiten Kraftstoffen und als Bestandteil von Starthilfesprays ein unauffälliger chemischer Alltagsbegleiter.^[186] Neben der hohen industriellen Relevanz konnte MTBE in der jüngeren Vergangenheit auch bei chemischen Anwendungen glänzen und gewann an Bedeutung.^[187] Aufgrund des quartären Kohlenstoffatoms bildet es, im Gegensatz zu Diethylether und THF als handelsübliche Lösungsmittel, keine hochexplosiven Peroxidverbindungen aus. Weiterhin zeichnet sich MTBE durch eine hohe Siedetemperatur, gute Löslichkeit und koordinierende Eigenschaften bei zeitgleich hohem sterischem Anspruch aus, die es zu einer ernsthaften Alternative für Diethylether und THF im Hinblick auf synthetische Fragestellungen macht. Mit Hilfe einer Rektifikationskolonne kann MTBE durch Reaktion von Isobuten und Methanol großtechnisch effizient dargestellt werden.^[188]

Obwohl die Substitution gefährlicher Reagenzien eine immer wichtigere Rolle im chemischen Alltag spielt, ist bisher wenig über den gezielten Einsatz von MTBE in der metallorganischen Chemie bekannt. Bei Untersuchungen zur Struktur schwerer Alkalimetallorganyle, die bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurden, konnte die Arbeitsgruppe um *Hitchcock* MTBE-stabilisierte Alkalimetallorganyle erfolgreich isolieren und charakterisieren, doch weiterführende Studien blieben aus.^[58] Die koordinativen sowie gefahrmindernden Eigenschaften von MTBE als Lösungsmittel machen es zu einem äußerst interessanten Kandidaten für Metallierungsreaktionen oder zur Stabilisierung von reaktiven Verbindung in der metallorganischen Chemie. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterführende Metallierungsreaktionen mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base in MTBE durchgeführt und der Einfluss des gewählten Lösungsmittels auf die Reaktion näher untersucht.

4.8.1 Struktur motive von Alkalimetallalkoholaten mit Methyl-*tert*-butylether

Die Reaktivität superbasischer Systeme mit verschiedenen Alkalimetallreagenzien verknüpft die grundlegende Forschung zur Struktur und Reaktivität mit der praktischen Anwendung dieser Systeme. Aufgrund des Struktur-Reaktivitätsprinzips, abgeleitet von der Chemie der Lithiumorganyle, lag das Hauptaugenmerk der vorliegenden Studie zunächst auf dem Einfluss von MTBE auf die Strukturbildung von Alkalimetallalkoholaten, die innerhalb der Lochmann-Schlosser-Basenmischungen zum Einsatz kommen. Im Allgemeinen sind die Struktur motive von monometallischen Alkalimetallalkoholaten in etherischen Lösungsmitteln weitestgehend unbekannt. Vorherige Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe konzentrierten sich auf die Verwendung von THF, sodass im Zuge dessen die molekulare Struktur von Lithium-*tert*-butanolat in THF aufgeklärt werden konnte.^[67]

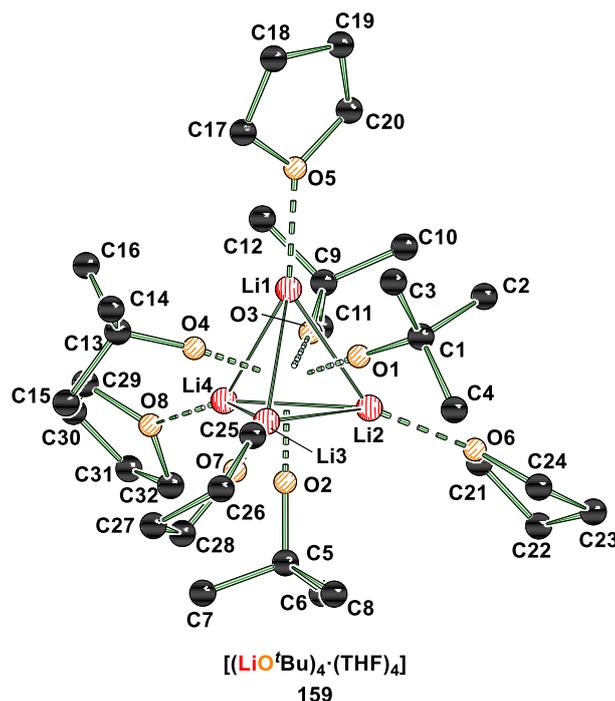


Abb. 4.68: Molekülstruktur von $[(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{THF})_4]$ (**159**) im Festkörper.^[67]

Die Verbindung **159** bildet im Festkörper in der Gegenwart von THF eine tetramere Li_4 -Einheit aus, die die Form eines Tetraeders annimmt. Die Sauerstoffzentren der Alkoholatanionen überkappen die Li_3 -Flächen, während die THF-Moleküle jeweils ein Lithiumkation direkt koordinieren.

Die Molekülstruktur von Natrium-*tert*-butanolat in THF konnte ebenfalls charakterisiert werden. Der Gruppe um *Lochmann* gelang es, mit Hilfe von Infrarot-Spektroskopie eine tetramere Struktur der Verbindung zu identifizieren, die als Würfel mit alternierenden Sauerstoff-Natrium-Kontakten auftritt.^[189] Eine alternative geometrische Betrachtung des postulierten Tetraeders ist, dass die vier Natriumzentren, analog zur Lithiumverbindung **159**, die Ecken eines Tetraeders bilden, dessen Na_3 -Flächen von den Sauerstoffzentren der Alkoholreste überkappt werden und die Koordinationssphäre der Metallzentren mit Hilfe der direkten THF-Koordination abgesättigt wird. Für das Kaliumanalogon vermutete *Lochmann* in Analogie zu den niederen Spezies die Ausbildung eines tetrameren Aggregats in THF, jedoch konnte bisher keine Verifizierung in Form einer Molekülstruktur im Festkörper erfolgen.

In dieser Arbeit wurden nun Kristallisationsstudien hinsichtlich der Struktur der Alkalimetallalkoholate in MTBE durchgeführt. Die Verwendung von Lithium- und Natrium-*tert*-butanolat führte nicht zum Erfolg, wohingegen eine Reaktionslösung aus Kalium-*tert*-butanolat und MTBE, die mit *n*-Pentan überschichtet wurde, nach einer Woche farblose Kristalle in Form von Blöcken lieferte, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Verbindung **160** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$, wobei die asymmetrische Einheit die Hälfte des Moleküls enthält.

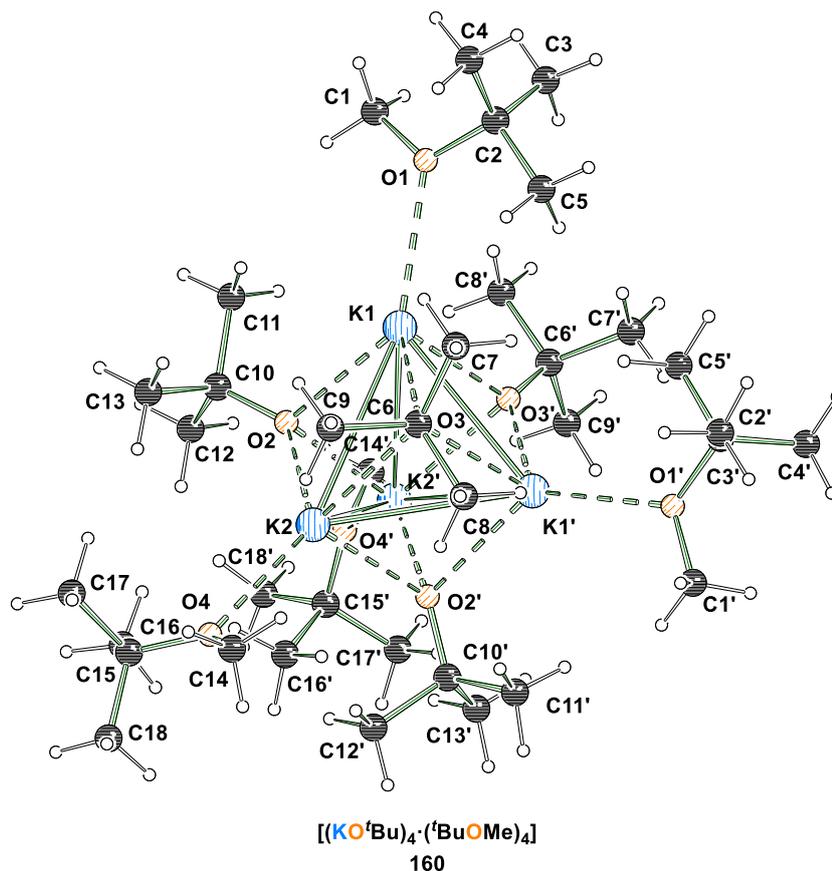


Abb. 4.69: Molekülstruktur von $[(KOtBu)_4 \cdot (tBuOMe)_4]$ im Festkörper (**160**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinander bezogen ($\#1':1-x, y, 1/2-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–K1' 3.524(2), K1–K2' 3.210(1), K1–K2 3.682(1), K2–K2' 3.565(2), K1–O1 2.802(3), K1–O1 2.802(3), K1–O2 2.640(3), K1–O3 2.573(3), K1–O3' 2.642(3), K2–O2 2.569(3), K2–O2' 2.611(3), K2–O3 2.668(3), K2–O4 2.726 (12), K2–O4' 2.824(4); K1'–K1–K2' 61.1(1), K1'–K1–K2 61.9(1), K2–K1–K2' 57.7(1), O1–K1–K1' 131.9(1), O1–K1–K2' 138.2(1), O2–K1–K' 92.5(1), O2–K1–O1 133.2(2), O2'–K2–O3 90.6(1), O3–K1–K1' 48.3(1), O3'–K1–O1 108.7(1), O4–K2–K1 148.6(1).

Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung bildet ein Tetraeder, der aus einer K_4 -Einheit aufgebaut wird. Die K_3 -Flächen werden, wie in den analogen Strukturen des Lithiums und Natriums mit THF, von den *tert*-Butanolat anion überkappt. Die Koordinationssphäre der Metallzentren wird durch die Koordination von MTBE-Molekülen abgesättigt. Der größere Ionenradius von Kalium und seine damit einhergehende größere Koordinationssphäre sorgen dafür, dass auch sterisch anspruchsvollere Lösungsmittel wie Methyl-*tert*-butylether jedes Metallzentrum koordinieren können. Dementsprechend ist bei Verwendung von MTBE in Kombination mit Kalium-*tert*-butanolat ein analoges Strukturmotiv zu Lithium-*tert*-butanolat in THF zu beobachten. Dementgegen kann nicht davon ausgegangen werden, dass auch Lithium-*tert*-butanolat in MTBE als Tetramer vorliegt, da die intramolekularen Lithium-Kontakte deutlich kürzer sind als bei den höheren Alkalimetallen. Des Weiteren sind die Sauerstoff–Metall-Abstände aufgrund des kleineren Ionenradius ebenfalls verkürzt, sodass die Koordination des sterisch anspruchsvollen Ethers ein Aufbrechen des tetrameren Aggregats zu einem Dimer bewirken kann. Vorstellbar ist jedoch auch ein tetrameres

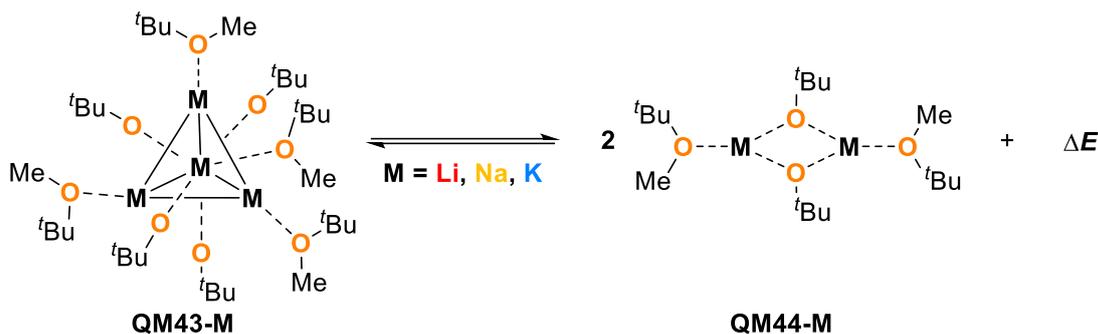
Aggregat, ohne dass alle Lithiumzentren eine Absättigung durch eine Koordination eines Lösungsmittelmoleküls erfahren.

Tabelle 4.22: Kristallographische Daten der Verbindung **160**.

Verbindung	160
Empirische Formel	C ₃₆ H ₈₄ K ₄ O ₈
Formelmass [g·mol ⁻¹]	801.43
Temperatur [K]	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	19.694(1)
b [Å]	12.263(7)
c [Å]	21.997(1)
α [°]	90
β [°]	108.93(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	5025.0(5)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.059
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.392
F(000)	1760.0
Kristallgröße [mm ³]	0.254 × 0.215 × 0.208
Messbereich 2θ [°]	3.976 bis 57.994
	-26 ≤ h ≤ 26,
Indexbereiche	-16 ≤ k ≤ 16,
	-29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	40415
Unabhängige Reflexe	6645 [R _{int} = 0.0426,
	R _{sigma} = 0.0322]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	6645/246/250
Goodness-of-fit an F ²	1.241
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0961,
	wR ₂ = 0.2161
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1019,
	wR ₂ = 0.2186
Flack-Parameter	-
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.93/-0.75

4.8.2 Quantenchemische Berechnungen zur Aggregation von Alkalimetallalkoholaten mit MTBE

Da nur die Kristallisation eines Alkalimetallalkoholats erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollten im Anschluss quantenchemische Berechnungen zur Stabilität der Alkalimetallalkoholate in MTBE durchgeführt werden. Ausgehend von der Molekülstruktur im Festkörper **160** wurden tetramere Strukturen der *tert*-Butanolate mit MTBE modelliert. Außerdem wurden ebenso dimere Strukturen berechnet und die erhaltenen Energien mit denen der Tetramere verglichen.



Schema 4.49: Vergleich der Stabilität verschiedener Alkalimetallalkoholate in MTBE.

Um die unterschiedlichen Struktur motive miteinander vergleichen zu können, wurde die in Schema 4.49 gezeigte isodesmische Reaktion angenommen, wobei ein Tetramer in zwei Dimere aufgebrochen wird. Für die Deaggregation wird entweder Energie benötigt, wodurch das Tetramer energetisch bevorzugt ist, oder es wird Energie frei, sodass das dimere Struktur motiv begünstigt ist. Die quantenchemischen Berechnungen verdeutlichen, dass das tetramere Struktur motiv für die betrachteten Alkalimetallalkoholate (Li bis K) energetisch begünstigt ist. Anhand von ΔH ist die tetramere Struktur des Lithiumalkoholats in Methyl-*tert*-butylether gegenüber der dimeren Struktur um $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt, jedoch beträgt die Differenz von $\Delta G_{298 \text{ K}}$ lediglich $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, aufgrund der höheren Entropie der zwei gebildeten Dimere, sodass beide Struktur motive im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen sollten. Mit steigendem Ionenradius der Alkalimetalle wird die Anordnung in einem tetrameren Struktur motiv sowohl hinsichtlich ΔH als auch für $\Delta G_{298 \text{ K}}$ immer günstiger. Im Fall von Natrium-*tert*-butanolat liegt ΔH mit $172 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, im Fall von Kalium-*tert*-butanolat sogar mit $174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf der Seite des Tetramers. Auch die berechneten freien Enthalpien $\Delta G_{298 \text{ K}}$ spiegeln den Trend wider und liegen mit $68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich auf der Seite des Tetramers.

Tabelle 4.23: Energiedifferenzen von ΔH und $\Delta G_{298 \text{ K}}$ für die berechneten Struktur motive der Alkalimetallalkoholate mit MTBE; Theorieniveau M062X/6-31+G(d).

ΔE	Li	Na	K
$\Delta H [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	96	172	174
$\Delta G_{298 \text{ K}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	6	68	102

4.8.3 Gemischte Alkalimetallalkoholate mit Methyl-*tert*-butylether

Neben den zuvor untersuchten monometallischen Verbindungen sollten weiterhin auch bimetallische Systeme in Kombination mit Methyl-*tert*-butylether untersucht werden. Während verschiedenste bimetallische Aggregate bereits aus Lochmann-Schlosser-Basenmischungen in THF isoliert werden konnten,^[67,183] so ist die Chemie dieses bimetallischen Reagenzes in MTBE bisher kaum untersucht worden. Daher wurde die Reaktion von Kalium-*tert*-butanolat mit *n*-Butyllithium in MTBE bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und die metallierte Reaktionslösung für Kristallisationsstudien bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen konnten bereits farblose, blockförmige Kristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Verbindung **161** kristallisiert aus Methyl-*tert*-butylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet das vollständige Molekül. Bei der Verbindung handelt es sich um einen bimetallischen Alkoholatcluster, der aus Lithium- und Kalium-*tert*-butanolat-Einheiten aufgebaut wird. Das zentrale Strukturmotiv des bimetallischen Aggregats stellt ein unregelmäßiger, verdrehter Doppelkeil dar, dessen Grundfläche aus vier Kaliumzentren gebildet wird, die beidseitig von zwei zueinander um 90° verdrehten Li_2 -Kanten überkappt ist. Die vier Dreiecks- und vier Vierecksflächen werden jeweils von einem Sauerstoff eines *tert*-Butanolatrests überkappt. Zwei gegenüberliegende Kaliumzentren K1 und K3 werden zusätzlich von je einem Molekül Methyl-*tert*-butylether koordiniert, sodass insgesamt zwei der Kaliumatome vier, zwei Kaliumkationen fünf und jedes Lithiumzentrum drei Kontakte zu Sauerstoffatomen ausbildet.

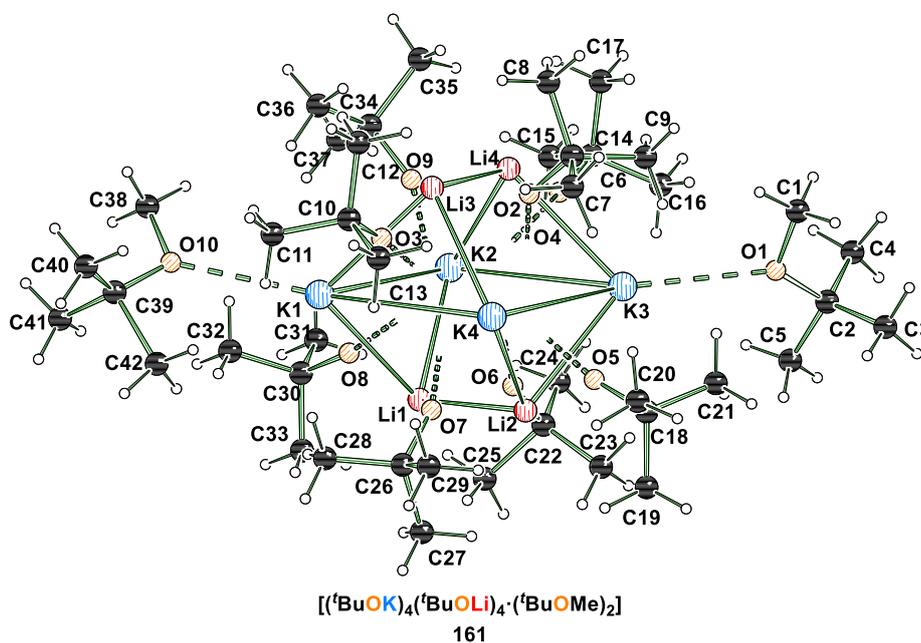


Abb. 4.70: Molekülstruktur von $[(\text{KO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4 \cdot (^t\text{BuOMe})_2]$ (**161**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–K2 3.951(8), K1–K4 3.972(8), K2–K3 3.932(8), K3–K4 4.042(9), K1–Li1 3.232(5), K1–Li3 3.180(4), K2–Li1 3.008(4), K2–Li2 4.176(5), K2–Li3 4.206(5), K3–Li2 3.188(4), K3–Li4 3.217(5), K4–Li1 2.993(5), K4–Li4 4.186(4), K1–O3 2.649(2), K1–O8 2.636(2), K2–O4 2.671(2), K2–O9 2.790(2), K3–O1 3.082(2), K3–O5 2.634(2), K4–O5 2.663(2), K4–O7 2.757(2), Li1–O7 1.893(5), Li3–O3 1.820(5); K2–K1–K4 81.2(1), K3–K2–K1 100.3(1), K1–K2–Li3 69.6(1), Li3–K1–Li1 97.7(1).

Solche gemischten Alkoholatverbindungen verschiedener Metalle sind literaturbekannt und wurden bereits von der Gruppe um *Mulvey* im Jahre 1999 im gleichen Strukturmotiv in Anwesenheit von TMEDA aus Toluol kristallisiert. Die Verbindung $[(\text{t-BuOK})_4(\text{t-BuOLi})_4]$ weist ebenfalls als zentrales Motiv einen verdrehten Doppelkeil auf, dessen Flächen von den entsprechenden Anionen überkappt werden. Das dort erstmals auftretende Strukturmotiv wurde als sogenanntes „Harnisch“-Motiv bezeichnet.^[159,190] Wird das Molekül zur Seite gedreht, sodass sich die Kaliumzentren gegenseitig verdecken, so eröffnet sich der Blick auf das gebildete „Harnisch“-Motiv. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der isolierten Verbindung **161** in dieser Arbeit und dem ersten Beispiel einer Harnisch-Struktur besteht darin, dass keine direkte Koordination durch *Lewis*-basische Lösungsmittel zu beobachten ist.

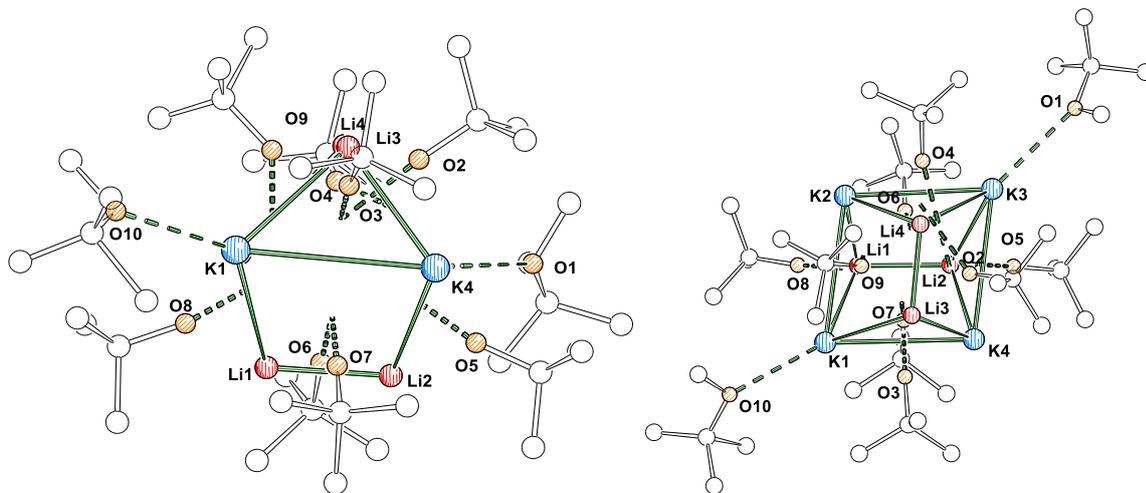


Abb. 4.71: Seitenansicht sowie der Blickwinkel von oben auf das Koordinationsgerüst von **161**.

Das gleiche Strukturmotiv konnte auch im Zuge der Untersuchungen zu Lochmann-Schlosser-Basenmischungen in THF im eigenen Arbeitskreis isoliert und charakterisiert werden. *Unkelbach* erhielt aus einem Gemisch von *n*-Butyllithium, Kalium-*tert*-butanolat und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) in THF ebenfalls das besagte „Harnisch“-Motiv als THF-Solvat. Die schlankere Form der THF-Moleküle erlaubt, im Gegensatz zum Einsatz von MTBE, sogar eine Koordination aller zentralen Kaliumkationen.^[183]

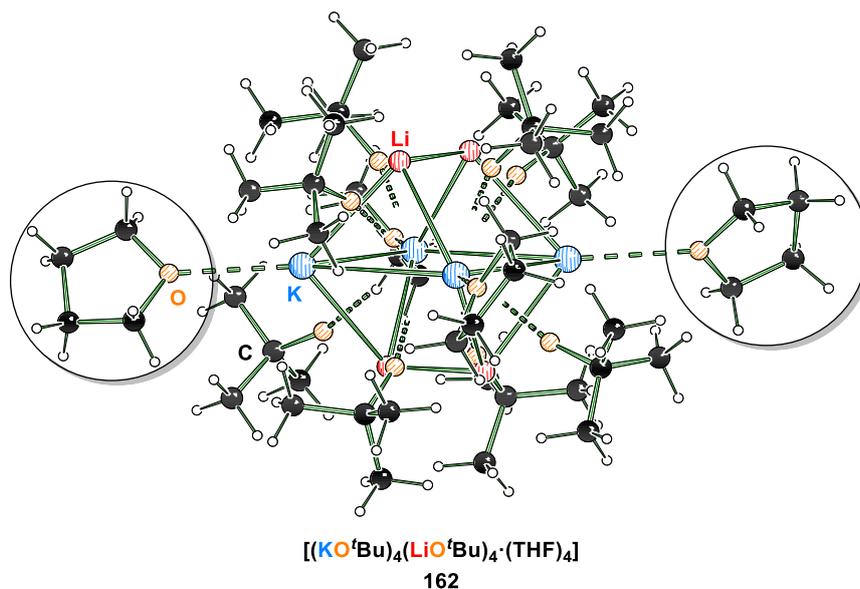


Abb. 4.72: Molekülstruktur von $[(\text{KO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4 \cdot (\text{THF})_4]$ (**162**) im Festkörper. Die Verbindung zeigt in Analogie zu der Verbindung von *Mulvey*^[190] und **161** das „Harnisch“-Motiv, weist jedoch die zusätzliche Koordination zwei weiterer Lösungsmittelmoleküle auf, sodass jedes der Kaliumzentren in der K_4 -Ebene eine Lösungsmittelkoordination aufweist.^[183]

Weitere Arbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe von *Louven* erzielten vergleichbare Ergebnisse unter Einsatz eines Kaliumaminoalkoholats in Kombination mit *n*-Butyllithium. Aus einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und *n*-Pentan kristallisierte Verbindung **163**. In Analogie zu den bereits vorgestellten Verbindungen weist das zentrale Strukturmotiv einen verdrehten Doppelkeil auf, dessen $K_2\text{Li}$ -Dreiecksflächen von den Sauerstoffzentren des eingesetzten Aminoalkohols überkappt werden. Die Stickstoffzentren koordinieren indes die Lithiumzentren ober- und unterhalb der K_4 -Ebene. Die $K_2\text{Li}_2$ -Vierecksflächen werden durch Sauerstoffzentren von Enolatresten koordiniert, die sich durch die Deprotonierung und Zersetzung von Diethylether *in situ* gebildet haben. Darüber hinaus kann durch die Verwendung des *Lewis*-basischen Lösungsmittels die Koordination desselbigen an zwei gegenüberliegende Kaliumzentren, ähnlich wie im MTBE-Derivat **161**, beobachtet werden.^[39]

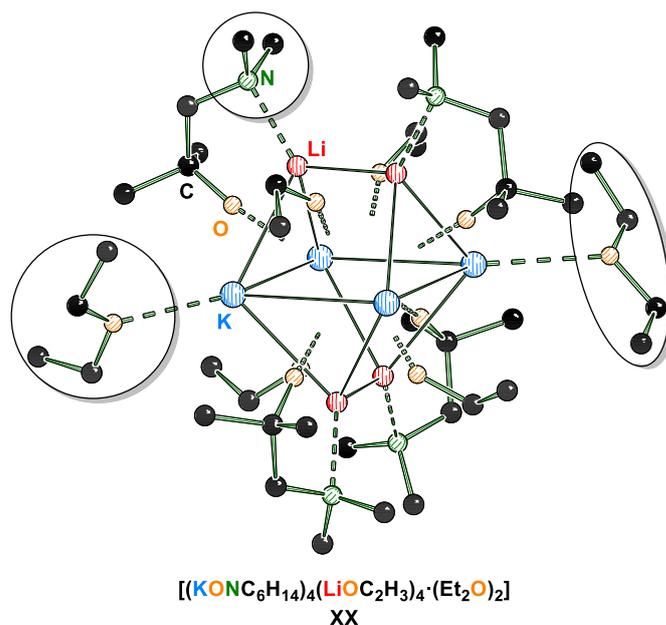


Abb. 4.73: Molekülstruktur von $[(\text{KONC}_6\text{H}_{14})_4(\text{LiOC}_2\text{H}_3)_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**163**) im Festkörper. Das „Harnisch“-Motiv wird auch bei Verwendung eines Kaliumaminoalkoholats in Kombination mit *n*-Butyllithium ausgebildet und weist zusätzlich die Koordination zweier THF-Moleküle auf.^[39]

Im Zuge fortführender Untersuchungen in MTBE kristallisierte neben Verbindung **161** die Verbindung **164** in Form von farblosen Blöcken aus. Verbindung **164** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P3_221$. Die asymmetrische Einheit enthält lediglich einen Teil des Moleküls, der durch Symmetrieeoperationen vervollständigt wird. So ergibt sich als zentrales Strukturmotiv ein verdrehter Doppelkeil, dessen Dreiecks- und Vierecksflächen von *tert*-Butanolatresten überkappt sind.

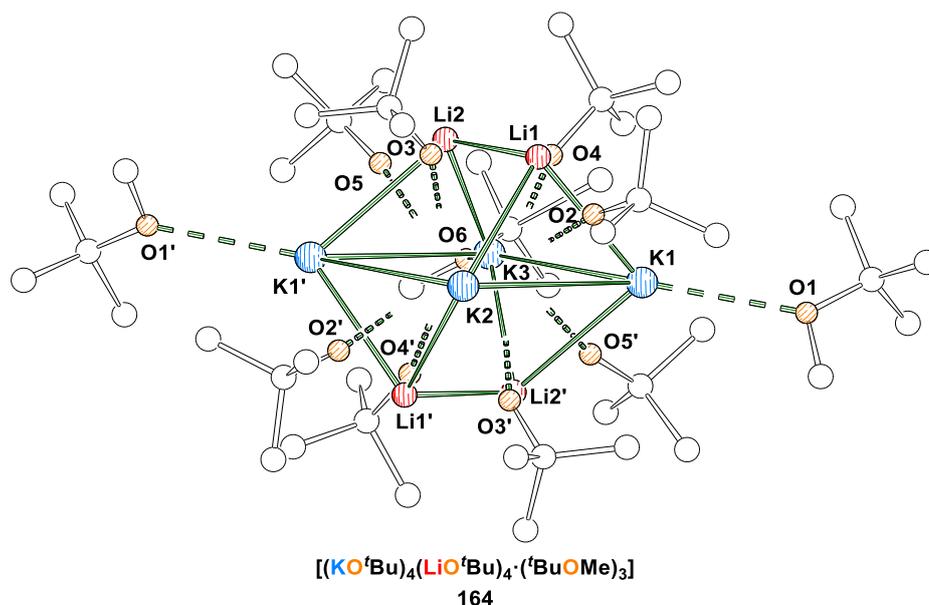


Abb. 4.74: Molekülstruktur von $[(\text{KO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4 \cdot ({}^t\text{BuOMe})_3]$ im Festkörper (**164**, Fehlorderungen, Wasserstoffatome und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente

Positionen miteinbezogen (#1': $-x$, $-x+y$, $1/3-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–K2 3.996(1), K1–K3 4.011(1), K1–Li1 3.155(6), K1–Li2' 3.246(7), K1–O1 2.999(4), K1–O2 2.647(3), K2–O2 2.685(2), K3–Li2 3.132(6), O2–Li1 1.796(7), O3–Li2 1.902(7), K3–O4 2.994(3), K3–O5 2.701(3); K2–K1–K3 83.5(1), O1–K1–K2 140.4(1), O1–K1–K3 135.2(1), Li2–K3–K1 75.8(1), Li2–K3–K1' 52.3(1), Li2–K3–Li2' 100.2(1), K1–O2–K2 97.1(1), Li1–O2–K1 88.3(1), Li1–O3–K1' 128.5(1), K1–O4–K3 85.0(1), Li1–O4–K1 78.2(1), K1'–O5–K3 97.5(1).

Im Gegensatz zu Verbindung **161** weist die Molekülstruktur von **164** eine zusätzliche Koordination eines Methyl-*tert*-butylethers auf, sodass drei der vier Kaliumzentren der K_4 -Ebene eine direkte Koordination des Lewis-basischen Donors aufweisen. Innerhalb der verschiedenen Aggregate variieren die intramolekularen Atomabstände je nach Additiv und Lösungsmittel, sodass die vorliegenden Doppelkeilstrukturen unterschiedlich stark verzerrt vorliegen. *Unkelbach* beobachtete beispielsweise eine Aufweitung der Metall–Metall-Abstände im THF-solvatisierten Aggregat im Vergleich zur Ausgangsstruktur von *Mulvey*. Ebenso zeigen auch die MTBE-solvatisierten Verbindungen **161** und **164** eine zweidimensionale Streckung. Dementgegen steht das Derivat **163**, das zwar verlängerte Lithium–Lithium-Kontakte aufweist, jedoch sind die Kalium–Kalium-Kontakte signifikant verkürzt. Zurückzuführen ist dies auf den Einsatz des chelatisierenden Aminoalkoholats, das die K_4 -Ebene zusammenstaucht. Wie zu erwarten, sind aufgrund ihres ähnlichen Aufbaus die Kontakte innerhalb der MTBE-Solvate ähnlich. Folglich hat die Wahl des Lösungsmittels keinen Einfluss auf die Lithium–Lithium-Abstände. Im Gegensatz dazu wird bei einem Vergleich der Kalium–Kalium-Kontakte deutlich, dass ein Lewis-basisches Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der K_4 -Grundfläche des Doppelkeils besitzt und diese in Folge der Koordination aufweitet. Weiterhin weisen die Abstände der koordinierenden Sauerstoffzentren zu den Kaliumzentren erhebliche Unterschiede auf. Für die MTBE-Solvate können die längsten Metall–Sauerstoff-Kontakte beobachtet werden, was mit dem sterischen Anspruch der Ether-Moleküle begründet werden kann. Die deutlich schlankeren THF-Moleküle in Verbindung **162** hingegen weisen erheblich kürzere Kontakte auf. Der Abstand der Diethylether-Sauerstoffzentren zu den Kaliumkationen liegt zwischen den beiden Werten für MTBE und THF und fügt sich somit in die Begründung über den sterischen Anspruch der Donor-Moleküle ein.

Tabelle 4.24: Vergleich der längsten Metall–Metall sowie Metall–Sauerstoffbindung (Sauerstoff des Lösungsmittels) der fünf Aggregate mit gleichem Strukturmotiv.

Abstände [Å]	Li–Li	K–K	K–O
$[(KO^tBu)_4(LiO^tBu)_4]^{[159]}$	2.43	3.87	–
$[(KO^tBu)_4(LiO^tBu)_4 \cdot (THF)_4] \text{ (162)}^{[183]}$	2.52	3.98	2.85
$[(KONC_6H_{14})_4(LiOC_2H_3)_4 \cdot (Et_2O)_2] \text{ (163)}^{[39]}$	2.51	3.72	3.03
$[(KO^tBu)_4(LiO^tBu)_4 \cdot (tBuOMe)_2] \text{ (161)}$	2.47	4.01	3.08
$[(KO^tBu)_4(LiO^tBu)_4 \cdot (tBuOMe)_3] \text{ (164)}$	2.46	3.97	3.08

Schlussfolgernd wirkt sich der Einsatz stark koordinierender Lösungsmittel zwar auf die Bindungssituation in der Verbindung aus, jedoch nicht auf die Ausbildung des übergeordneten oktanuklearen, bimetallichen Aggregates aus.

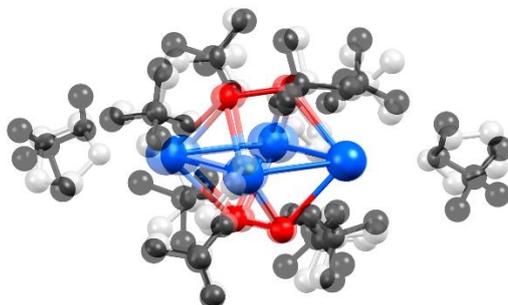


Abb. 4.75: Übereinander angeordnete Darstellung der Aggregate $[(\text{KO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{THF})_4]$ (**162**) und $[(\text{KO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{BuOMe})_2]$ (**161**) (Schwarz: koordinierende Liganden von **161**, Grau: koordinierende Liganden von **162**).

Tabelle 4.25: Kristallographische Daten der Verbindungen **161** und **164**.

Verbindung	161	164
Empirische Formel	$\text{C}_{42}\text{H}_{96}\text{K}_4\text{Li}_4\text{O}_{10}$	$\text{C}_{47}\text{H}_{108}\text{K}_4\text{Li}_4\text{O}_{12}$
Formelmass [g·mol ⁻¹]	945.34	1049.49
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	1.54178	1.54178
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P3_221$
a [Å]	12.7425(9)	14.6046(11)
b [Å]	34.574(3)	14.6046(11)
c [Å]	13.4453(10)	28.933(3)
α [°]	90	90
β [°]	97.655(5)	90
γ [°]	90	120
Zellvolumen [Å ³]	5870.6(8)	5344.5(9)
Z	4	3
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.070	0.978
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.032	2.558
$F(000)$	2064.0	1722.0
Kristallgröße [mm ³]	0.41 × 0.29 × 0.229	0.348 × 0.283 × 0.157
Messbereich 2θ [°]	5.112 bis 134.998	7.628 bis 149.286
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 14,$ $-41 \leq k \leq 41,$ $-17 \leq l \leq 16$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-33 \leq l \leq 36$
Gemessene Reflexe	45513	77250
Unabhängige Reflexe	10531 [$R_{\text{int}} = 0.0617,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0481$]	7308 [$R_{\text{int}} = 0.0722,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0381$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	10531/6/659	7308/90/378
Goodness-of-fit an F^2	1.040	1.018
Engültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0593$ $wR_2 = 0.1637$	$R_1 = 0.0571$ $wR_2 = 0.1642$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0657$ $wR_2 = 0.1695$	$R_1 = 0.0596$ $wR_2 = 0.1680$
Flack-Parameter	–	0.107(5)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.57/–0.32	0.51/–0.53

In weiteren Kristallisationsstudien konnten neben den verdrehten Doppelkeilstrukturen im „Harnisch“-Motiv der Verbindungen **161** und **164** weitere Kristalle isoliert und charakterisiert werden. Eine Mischung aus Kalium-*tert*-butanolat, *n*-Butyllithium und MTBE wurde mit *n*-Pentan überschichtet und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einem Monat bildeten sich blockförmige, farblose Kristalle, die mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Verbindung **165** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls.

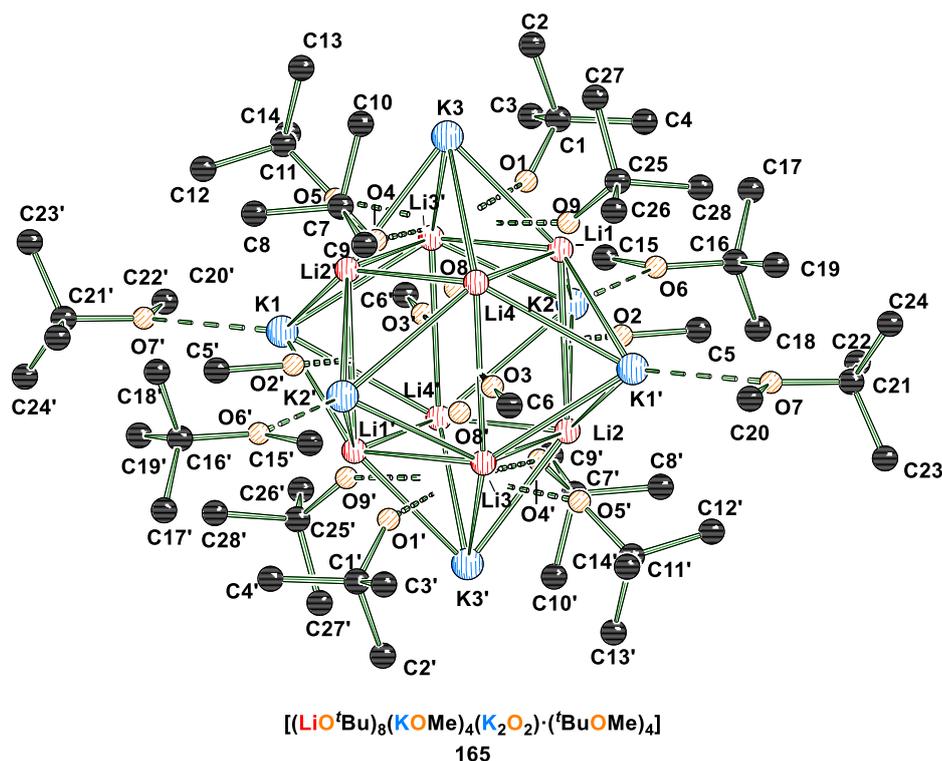


Abb. 4.76: Molekülstruktur von $[(\text{Li}^i\text{O}^t\text{Bu})_8(\text{K}^i\text{OMe})_4(\text{K}_2\text{O}_2)\cdot(\text{t}^i\text{BuOMe})_4]$ im Festkörper (**165**, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Lithium- sowie Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen ($\#1'$: $1-x, 1-y, 2-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–Li1 3.175(5), K1–Li2 3.153(4), K1–Li3 3.176(4), K1–O7 2.921(2), K2–O6 2.849(2), K2–Li3' 3.188(5), K3–O1 2.802(2), K3–O4 2.7910(19), K3–Li1 2.962(5), K3–Li2' 2.974(5), K3–Li4 2.988(5), Li1–O2 1.962(5), K2'–O3 2.6542(18), O3–Li3 1.972(5), O4–Li2' 1.950(4), O5–K1' 2.846(2), O8–Li1 1.986(5), Li1–Li2 3.333(7), Li2–K3' 2.974(5), Li2–O5' 1.961(5); Li1–O9–K1 80.7(2), Li4–O9–Li4 87.4(1), O2–K1–O3 106.2(1), O3–K1–Li1 84.5(1), Li1–K1–Li3 85.7(1), Li4–K1–Li3 63.0(1), O1–K2–Li3' 37.3(1), O2–K2–Li2 38.5(1), O3'–K2–Li2 85.6(1), Li4'–K2–Li2 51.2(1), O4–K3–O1 121.8(1), Li1–K3–Li2' 40.4(1), Li1–K3–Li4 80.7(1), Li1–O1–K2 78.8(2), K3–Li1–K1 123.0(1), K3–Li1–Li2 140.3(2).

Die zentrale Strukturmotiv dieser Verbindung bildet ein verzerrter K_6 -Oktaeder, in den ein Li_8 -Würfel eingesetzt ist. Jede Li_4 -Fläche wird dabei von einem Kaliumzentrum des Oktaeders überkappt. Die bimetallische Grundstruktur des Aggregats wird durch Sauerstoffzentren der Methyl-*tert*-butylether, der *tert*-Butanolatreste, von Methanolatanionen sowie durch einzelne Oxidationen, innerhalb des Aggregats, koordiniert. Die Kaliumzentren, welche die quadratische K_4 -Grundfläche des Oktaeders darstellen, werden direkt von den Lewis-basischen Lösungsmittelmolekülen koordiniert. Zusätzlich

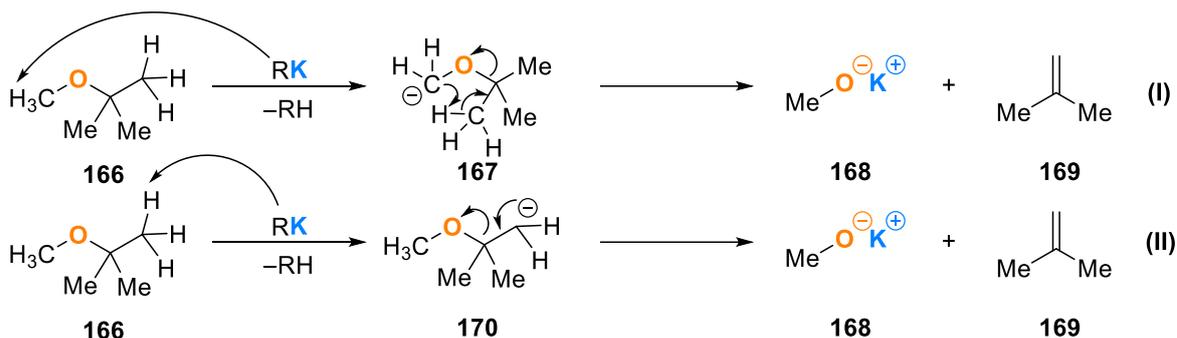
werden diese Kaliumzentren von insgesamt vier Methanolat anionen überbrückt. Diese resultieren aus der Zersetzung von MTBE durch das bimetallische, superbasische Gemisch. Die obere sowie untere quadratische Li_4 -Fläche des eingelassenen Li_8 -Würfels bilden mit dem jeweiligen überkappenden Kaliumzentrum K3 und K3' quadratische Pyramiden aus, deren Dreiecksflächen von *tert*-Butanolatresten überkappt werden, sodass diese nicht nur mit den Lithiumatomen, sondern auch mit den apikal angeordneten Kaliumzentren wechselwirken. Die elektrostatische Absättigung des gebildeten Aggregats erfolgt durch zwei Oxid anionen, die im Inneren des Lithium-Hexamers zwei gestauchte quadratische Pyramiden mit den Li_4 -Flächen ausbilden, die mit ihrer Spitze ins Innere des Aggregats zeigen. Verbindung **165** stellt insofern eine Besonderheit dar, da ein gemischtes Aggregat solcher Größe bislang nicht literaturbekannt ist. Besonders auffällig sind die Lithium-Lithium-Kontakte im vorliegenden Aggregat, die im Vergleich zu den verdrehten Doppelkeilstrukturen erheblich verlängert sind, sowie das Auftreten eines Etherzersetzungsprodukts, welche die Frage aufweist wie stabil MTBE in Gegenwart hochreaktiver, bimetallischer Deprotonierungsreagenzien überhaupt ist.

Tabelle 4.26: Kristallographische Daten der Verbindung **165**.

Verbindung	165
Empirische Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{132}\text{K}_6\text{Li}_8\text{O}_{18}$
Formelmass e [g·mol ⁻¹]	1383.73
Temperatur [K]	100.0
Wellenlänge [Å]	1.54178
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	14.9150(7)
<i>b</i> [Å]	21.6146(15)
<i>c</i> [Å]	15.4445(10)
α [°]	90
β [°]	111.789(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4623.3(5)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.994
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.900
<i>F</i> (000)	1500.0
Kristallgröße [mm ³]	0.175 × 0.154 × 0.096
Messbereich 2θ [°]	7.038 bis 139.972
Indexbereiche	$-18 \leq h \leq 15,$ $-26 \leq k \leq 25,$ $-17 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	52830
Unabhängige Reflexe	8740 [$R_{\text{int}} = 0.0693,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0459$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8740/30/440
Goodness-of-fit an F^2	1.056
Engültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0576,$ $wR_2 = 0.1615$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0673,$ $wR_2 = 0.1707$
Flack-Parameter	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.73/–0.51

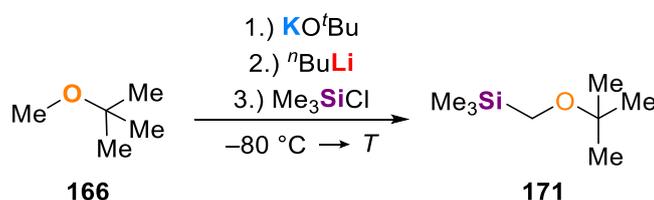
4.8.4 Deprotonierung und Zersetzung von Methyl-*tert*-butylether

Die Veretherung von Isobuten mit Methanol wird genutzt, um Methyl-*tert*-butylether großtechnisch herstellen zu können. Die Zersetzung von MTBE ist umgekehrt unter bestimmten Reaktionsbedingungen ebenfalls möglich, wie in Verbindung **165** gezeigt, und es können sogar die Zersetzungsprodukte als Teil eines bimetalischen Aggregats isoliert werden. Der Spaltung des Ethers liegt eine vorherige Deprotonierung durch ein superbasisches Reagenz zugrunde, die im Fall von MTBE an zwei unterschiedlichen Positionen ablaufen kann.



Schema 4.50: Regiospezifische Deprotonierung von Methyl-*tert*-butylether entweder an der Methylgruppe oder an der *tert*-Butylgruppe.

Der Angriff des gebildeten Carbanions kann, bedingt durch die Asymmetrie des Ethers, entweder an der Methylgruppe (I) oder an der *tert*-Butylgruppe (II) erfolgen. Jedoch führt lediglich eine Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe direkt zu den aufgezeigten Zersetzungsprodukten, während die Deprotonierung der Methylgruppe eine weitere intramolekulare Deprotonierung erfordert, um das entsprechende Methanolat **168** und Isobuten **169** zu erhalten. Auf Grundlage dieser Betrachtungen wurden Zersetzungsreaktionen mit Methyl-*tert*-butylether genauer untersucht, indem die superbasische Lochmann-Schlosser-Base, bestehend aus Kalium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium, zusammen mit MTBE bei verschiedenen Temperaturen gerührt und anschließend mit einem Elektrophil, falls möglich, substituiert wurde.

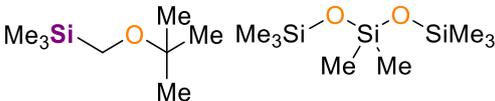
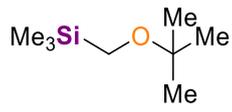
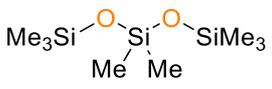


Schema 4.51: Zugrundeliegende Reaktion der Zersetzungsuntersuchungen von MTBE.

Die erhaltenen Rohproduktgemische konnten mittels GC/EI-MS charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass bei Temperaturen von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ sowie $-20\text{ }^\circ\text{C}$ MTBE erfolgreich deprotoniert und mit Hilfe von Chlor(trimethyl)silan als Elektrophil teilweise substituiert werden konnte. Während bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ das Siloxan **172** das Hauptprodukt bildet und auch in moderaten Mengen das substituierte MTBE **171** zu beobachten ist, konnte bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich das substituierte MTBE **171** detektiert werden. Folglich zersetzt sich der Ether selbst bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart der hochreaktiven

Lochmann-Schlosser-Base nicht vollständig, was in einem starken Kontrast zu THF steht, welches sich bereits bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt.^[129] Bei Raumtemperatur konnte hingegen kein substituiertes Produkt beobachtet werden, was auf eine Deprotonierung mit anschließender Spaltungsreaktionen des Ethers schließen lässt. Die leichten und flüchtigen Reaktionsprodukte sind mit der GC/EI-MS nicht detektierbar, sodass lediglich das Siloxan **172** als Hauptprodukt identifiziert werden konnte. Nichtsdestotrotz zeigt die Möglichkeit der Substitution bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ die erhöhte Stabilität von MTBE in Gegenwart der Lochmann-Schlosser-Base, was es zu einem äußerst interessanten Lösungsmittel für Deprotonierungsreaktionen macht.

Tabelle 4.27: Temperaturabhängige Produktbildung hinsichtlich der Deprotonierung und Substitution von MTBE.

Temperatur <i>T</i>	Produkt
$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	 171 172
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	 171
Rt	 172

4.8.5 Quantenchemische Berechnungen zur Deprotonierung von MTBE

Zur Bestätigung der experimentellen Ergebnisse wurden unterstützende quantenchemische Berechnungen zur Deprotonierung von Methyl-*tert*-butylether an der Methylgruppe sowie an der *tert*-Butylgruppe auf dem M062X/6–31+G(d)-Theorieniveau durchgeführt. Dabei sollte evaluiert werden, inwiefern eine Deprotonierung der Methylgruppe energetisch bevorzugt wird und ob die Abspaltung eines Protons des *tert*-Butylrests möglich ist. In Anlehnung an das von Schlosser postulierte viergliedrige Aggregat^[110] und ausgehend von den erhaltenen Strukturmotiven im Festkörper^[67,55] wurden ebenfalls viergliedrige Deprotonierungsreagenzien modelliert. Methyl-*tert*-butylether kann einerseits das Lithium- oder das Kaliumzentrum direkt koordinieren. Außerdem sind verschiedene Konformere des Ethers denkbar, jedoch wurden für die untersuchten Rechnungen lediglich zwei Konformere betrachtet. Einerseits befindet sich die Methylgruppe in räumlicher Nähe zum carbanionischen Zentrum, andererseits wurde die Ausgangsverbindung so modelliert, dass sich die *tert*-Butylgruppe in räumlicher Nähe zum Carbanion befindet. Aufgrund der experimentellen Untersuchungen mit der Lochmann-Schlosser-Basenmischung sollten die Deprotonierungsbarrieren zunächst mit diesem System ermittelt werden. Im Zuge dessen wurde *n*-Butyllithium gegen *tert*-Butyllithium ausgetauscht. Die Koordinationssphären der Metallzentren wurden bei allen Berechnungen durch Dimethylether (DME) abgesättigt.

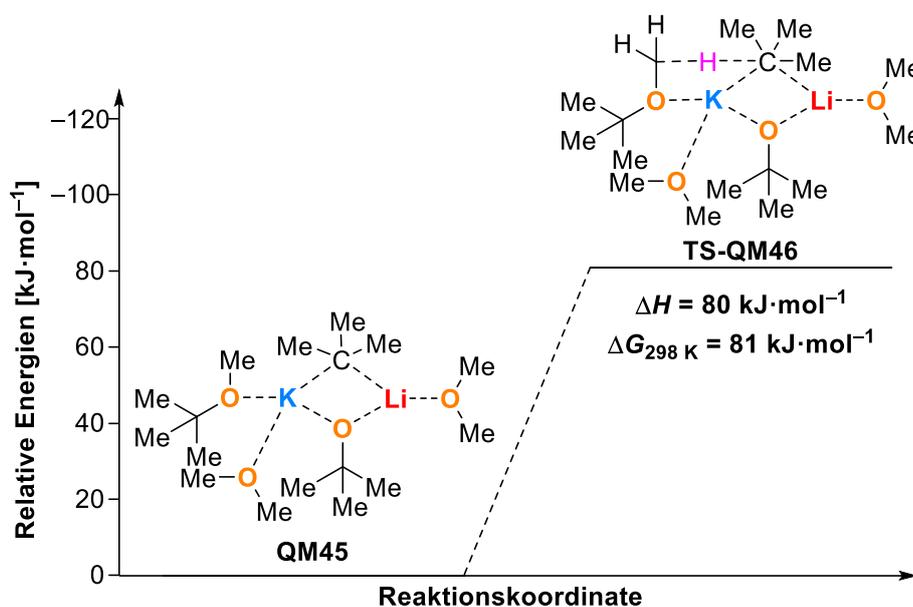


Abb. 4.77: Deprotonierungsbarriere für die Deprotonierung der Methylgruppe von MTBE bei Koordination des Kaliumzentrums; Theorieniveau M062X/6–31+G(d).

In einem ersten Grundzustand **QM45** wurde die Koordination von MTBE an das schwere Alkalimetall Kalium modelliert, wobei sich die Methylgruppe in räumlicher Nähe zum carbanionischen Rest befindet. Während der Deprotonierungsreaktion bildet sich ein fünfgliedriger Übergangszustand **TS-QM46**, aus dem sich die relative Energiedifferenz für ΔH von $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für $\Delta G_{298 \text{ K}}$ eine Differenz von $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergibt. Weiterhin wurde auch die Deprotonierungsreaktion der *tert*-Butylgruppe betrachtet. Dafür wurde das koordinierende Ether-Molekül im Grundzustand so

modelliert, dass sich der *tert*-Butylrest in räumlicher Nähe zudem carbanionischen *tert*-Butylanion befindet.

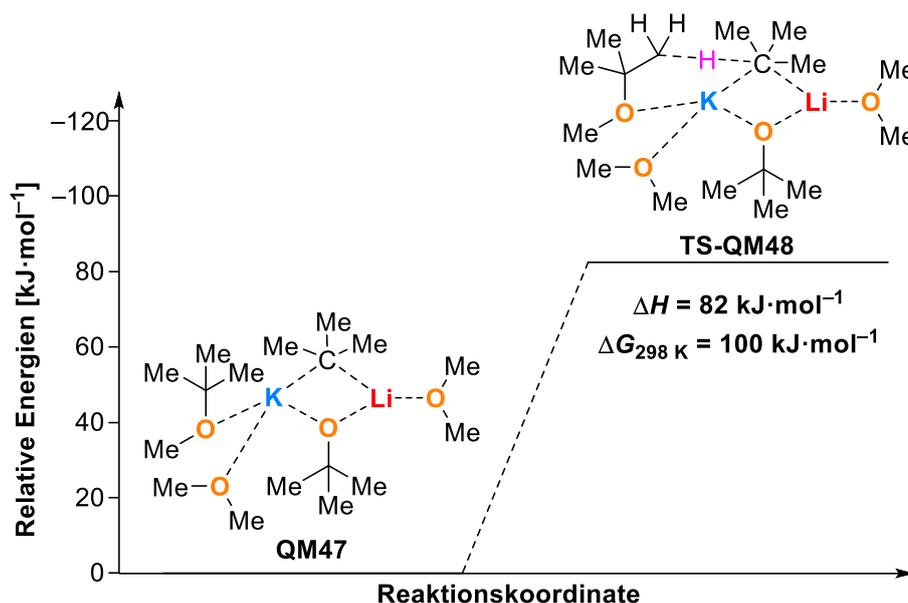


Abb. 4.78: Deprotonierungsbarriere für die Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe von MTBE bei Koordination des Kaliumzentrums; Theorieniveau M062X/6–31+G(d).

Die Deprotonierung des *tert*-Butylrest erfolgt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-QM48**, aus dem sich eine relative Energiedifferenz für ΔH von $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für $\Delta G_{298 \text{ K}}$ eine Differenz von $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entnehmen lässt. Während die Werte für ΔH der regiospezifischen Deprotonierung mit 80 und $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vergleichbar sind, so unterscheiden die Werte der freien Enthalpie bei Raumtemperatur mit einem Unterschied von $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich. Folglich muss die Entropie einen entscheidenden Einfluss auf die Regioselektivität der Deprotonierung haben, sodass die Deprotonierung der Methylgruppe bevorzugt wird. Insgesamt stimmen die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen mit den experimentellen Resultaten überein, auch wenn eine Betrachtung der freien Enthalpien bei niedrigeren Temperaturen noch aussteht. Fortführende Berechnungen nahmen eine direkte Koordination des Methyl-*tert*-Butylether an das Lithiumkation an. Das Kaliumzentrum wurde dahingehend durch Koordination weiterer DME-Moleküle abgesättigt und anschließend die Deprotonierungsbarrieren für die Deprotonierung der Methylgruppe sowie *tert*-Butylgruppe des MTBEs berechnet. Zunächst wurde die Deprotonierung der Methylgruppe, ausgehend von einem modellierten Grundzustand, in dem sich die Methylgruppe in räumlicher Nähe zum carbanionischen Zentrum befindet, berechnet.

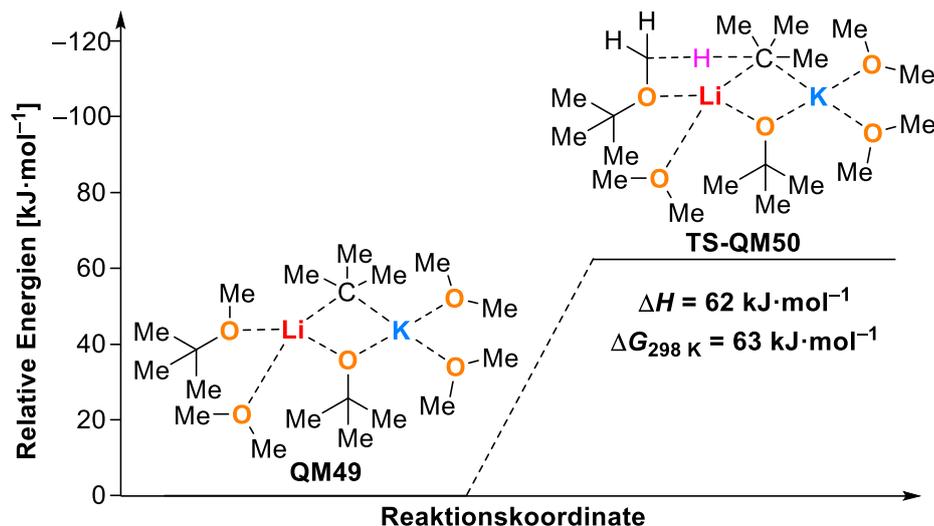


Abb. 4.79: Deprotonierungsbarriere für die Deprotonierung der Methylgruppe von MTBE bei Koordination des Lithiumzentrums; Theorieniveau M062X/6–31+G(d).

Während der Deprotonierung der Methylgruppe bildet sich ein fünfgliedriger Übergangszustand **TS-QM50**. Die Deprotonierungsbarriere von $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für ΔH ist deutlich geringer als bei einer direkten Koordination des Kaliumzentrums. Auch der Vergleich der freien Enthalpien $\Delta G_{298 \text{ K}}$ zeigt eine energetische Begünstigung der Lithiumkoordination durch MTBE von $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Daher scheint die Erklärung einer Deprotonierung der Methylgruppe über den Übergangszustand **TS-QM50** mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base plausibel. Für die Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe wurde das koordinierende MTBE-Molekül im Grundzustand **QM51** so modelliert, dass sich die *tert*-Butylgruppe in räumlicher Nähe zum *tert*-Butylanion befindet.

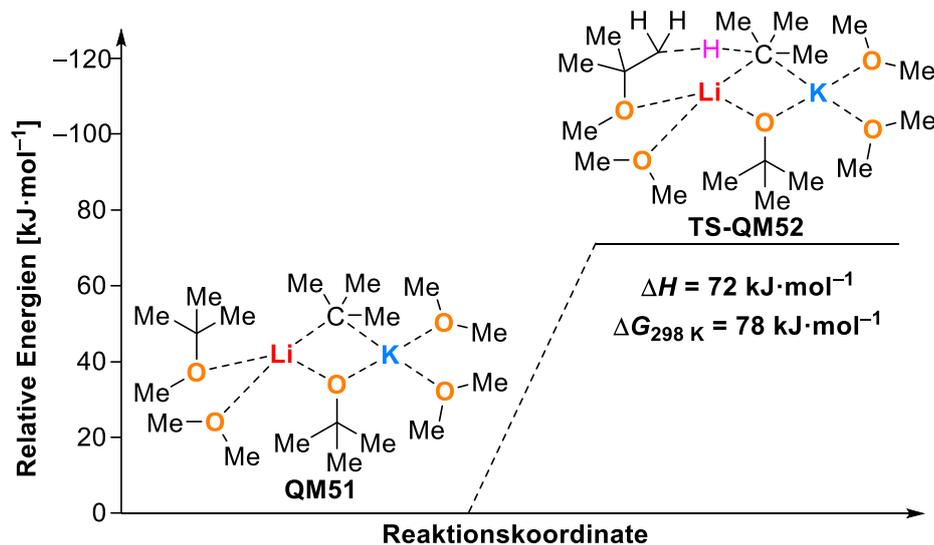


Abb. 4.80: Deprotonierungsbarriere für die Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe von MTBE bei Koordination des Lithiumzentrums; Theorieniveau M062X/6–31+G(d).

Die anschließende Deprotonierung erfolgt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-QM52**, wobei die Energiebarriere bezüglich ΔH um $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher ist als bei der Deprotonierung der Methylgruppe. Schlussfolgernd ist die Deprotonierung der Methylgruppe, unabhängig von der

Metallkoordination des Ethers, energetisch deutlich bevorzugt. Weiterhin zeigt der Vergleich der Übergangszustände **TS-QM48** und **TS-QM52**, dass die Deprotonierungsbarriere bei MTBE-Koordination des Lithiumzentrums geringer ist, sodass die Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base über den Übergangszustand **TS-QM52** ablaufen sollte. Insgesamt senkt die direkte Koordination von MTBE an das Lithiumzentrum die Deprotonierungsbarrieren für die Deprotonierung der Methyl- sowie *tert*-Butylgruppe merklich ab.

Darüber hinaus wurden auch für lithium- und natriumhaltige Lochmann-Schlosser-Basenmischungen die relativen Energiedifferenzen für ΔH und $\Delta G_{298\text{ K}}$ bestimmt. Analog zur Betrachtung der kaliumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base wurden für Natrium ebenfalls verschiedene Koordinationsmodi des Ethers angenommen und die entsprechenden Deprotonierungsbarrieren berechnet. Für Lithium hingegen wurden lediglich die Deprotonierungsbarrieren für die Deprotonierung der Methyl- sowie der *tert*-Butylgruppe betrachtet. Bei Betrachtung der Ergebnisse für die lithium- und natriumhaltigen superbasischen Mischungen wird ersichtlich, dass die Deprotonierung der Methylgruppe in allen Fällen bevorzugt ist. Beispielweise sind die relativen Energiedifferenzen hinsichtlich ΔH für die Übergangszustände **TS-QM54** und **TS-QM53** vergleichbar, jedoch unterscheiden sich insbesondere die Werte der freien Enthalpie $\Delta G_{298\text{ K}}$ bei Raumtemperatur, die bei einer Deprotonierung der Methylgruppe um $28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt sind. Besonders auffällig ist die geringe Energiebarriere des Übergangszustands TSM_e-MTBE-Li-Li (**TS-QM57**), da es sich um eine monometallische Base handelt und diese weniger reaktiv als ihre bimetallicen Kongenere sein sollte. Mit $60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ weist das System die geringste Energiebarriere für die Deprotonierung der Methylgruppe auf, was im Einklang mit den Ergebnissen der Deprotonierungsbarriere des Übergangszustands TS^tBu-MTBE-Li-Li (**TS-QM58**) steht, der im Vergleich mit den schweren Alkalimetallen ebenfalls die niedrigste Barriere aufweist.

Tabelle 4.28: Vergleich der Energiebarrieren für die Deprotonierung der Methyl- sowie *tert*-Butylgruppen in MTBE unter Verwendung unterschiedlicher Lochmann-Schlosser-Basenmischungen; Theorieniveau M062X/6-31+G(d).

Übergangszustand		ΔH [kJ·mol ⁻¹]	ΔG [kJ·mol ⁻¹]
TSM _e -MTBE-K-Li	TS-QM46	80	81
TS ^t Bu-MTBE-K-Li	TS-QM48	82	100
TSM _e -MTBE-Li-K	TS-QM50	62	63
TS ^t Bu-MTBE-Li-K	TS-QM52	72	78
TSM _e -MTBE-Na-Li	TS-QM53	75	75
TS ^t Bu-MTBE-Na-Li	TS-QM54	79	103
TSM _e -MTBE-Li-Na	TS-QM55	88	79
TS ^t Bu-MTBE-Li-Na	TS-QM56	92	97
TSM _e -MTBE-Li-Li	TS-QM57	60	63
TS ^t Bu-MTBE-Li-Li	TS-QM58	73	78

4.8.6 Isolierung und Charakterisierung eines monometallischen superbasischen Strukturelements

Im Zuge der Untersuchungen zu bimetallicen Lochmann-Schlosser-Basenmischungen in MTBE wurden analoge Reaktionen auch mit dem entsprechenden Lithiumalkoholat durchgeführt. Kristallisationsstudien einer Mischung aus *tert*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat lieferten nach einer Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose, blockförmige Einkristalle, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die Verbindung **173** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von MTBE/*n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet das gesamte Molekül.

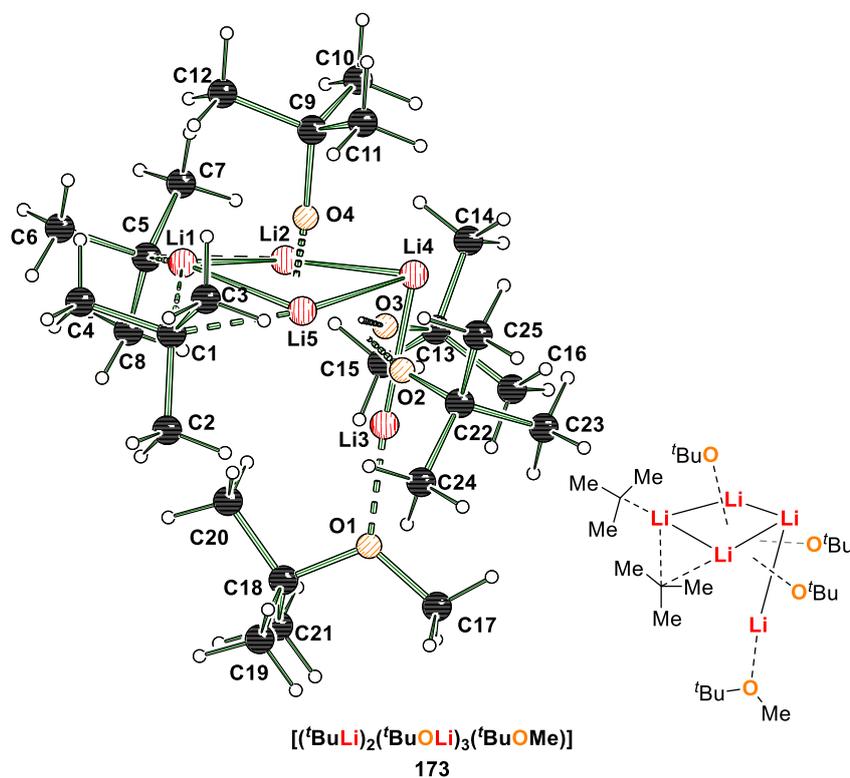


Abb. 4.81: Molekülstruktur von $[(^t\text{BuLi})_2(^t\text{BuOLi})_3(^t\text{BuOMe})]$ (**173**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li2 2.410(2), Li2–Li4 2.492(2), Li3–Li4 2.454(2), Li4–Li5 2.479(2), Li3–Li5 3.107(2), O1–Li3 1.954(2), O2–Li3 1.893(2), O2–Li4 1.889(2), O2–Li5 1.892(2), O3–Li4 1.885(2), O3–Li2 1.885(2), O3–Li3 1.905(2), O4–Li1 2.051(2), O4–Li2 1.960(2), O4–Li4 1.947(2), O4–Li5 1.963(2); Li1–Li2–Li3 95.3(1), Li1–Li2–Li4 95.7(1), Li1–Li2–Li5 47.8(1), Li3–Li2–Li5 58.3(1), Li4–Li2–Li3 49.9(1), Li4–Li2–Li5 49.3(1), Li2–O4–Li5 111.0(1), Li4–O4–Li1 130.7(1), Li4–O3–Li2 82.8(1), Li4–O2–Li3 80.9(1), C17–O1–Li3 123.7(1), O1–Li3–Li2 132.5(1), O1–Li3–Li4 176.2(1), O2–Li3–O3 98.5(1).

Das Molekül wird durch eine zentrale Li_4 -Fläche aufgebaut, die eine zusätzliche Abzweigung in Form eines weiteren Lithiumzentrums aufweist. Die Lithiumzentren Li1, Li2 und Li5 werden durch zwei carbanionische *tert*-Butylreste koordiniert, Li1 wechselwirkt indes sogar mit beiden Carbanionen. Die gebildete Li_4 -Fläche wird weiterhin durch das Sauerstoffatom eines *tert*-Butanolatrest so koordiniert, dass diese fünf Zentren eine quadratische Pyramide ausbilden. Das abzweigende Lithiumkation Li3

bildet mit den Lithiumzentren Li5 und Li2 zwei vermeintliche Li₃-Dreiecksflächen, die von je einem *tert*-Butanolatrest überkappt werden. Außerdem wird das Lithiumzentrum Li3 von einem MTBE-Molekül koordiniert, was gleichzeitig die gebildete Li₄-Fläche mit der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe von einer Seite gänzlich abschirmt. Bei Betrachtung der interatomaren Abstände der Li₃-Dreiecksflächen fällt auf, dass die Abstände zwischen Li3 und Li4 mit 2.454(2) Å, im Gegensatz zum Li3–Li5-Abstand mit einer Länge von 3.107(2) Å, deutlich kürzer sind, was darauf hindeutet, dass sich keine weiteren Flächen zwischen Li3, Li4 und Li5 sowie zwischen Li3, Li2 und Li4 ausbilden. Damit weisen die Lithiumkationen im vorliegenden Aggregat Koordinationszahlen von vier bis fünf auf.

Die Verbindung **173** ist von besonderem Interesse, da alle Komponenten einer monometallischen Superbase gleichzeitig nebeneinander vorliegen, wie sie bereits von *Caubère* beschrieben wurden.^[191] In Analogie zu den postulierten viergliedrigen, reaktiven Verbindungen liegt auch in **173** ein solches Strukturmotiv, gebildet aus zwei Lithiumzentren, den carbanionischen *tert*-Butylresten sowie den *tert*-Butanolatanionen, vor. Diese reaktive Spezies wird insbesondere durch die zusätzliche Koordination des sterisch anspruchsvollen Ethers stabilisiert. Gemischte Alkyl-Alkoxid-Verbindungen sind literaturbekannt und konnten am Beispiel von (*n*BuLi-LiO*t*Bu)₄ auch strukturell aufgeklärt werden.^[130b] Aggregate dieser Art entstehen insbesondere im Verlauf einer Addition von Lithiumalkylen an Aldehyde oder Ketone.^[130c,131b,130a] Die Ausbildung dieser gemischten Alkyl-Alkoxid-Aggregate verändert die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen,^[131a] die Additionen oder anionische Polymerisationen^[192] beeinflussen können. Darüber hinaus sind die entsprechenden Organolithiumverbindungen thermisch instabiler.^[53c] In diesem Zusammenhang könnte die isolierte Verbindung **173** ebenfalls Additionsreaktionen oder anionische Polymerisationen initiieren oder sogar beschleunigen. Das durch die Ether-Koordination aufgebrochene, kleinere Aggregat könnte im Gegensatz zum tetrameren (*n*BuLi-LiO*t*Bu)₄ eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen, da die carbanionischen sowie die Metallzentren deutlich leichter für entsprechende Substrate zugänglich sind, als es im oktanuklearen Tetramer der Fall ist. Andere monometallische Aggregate mit stark koordinierenden Lösungsmitteln sind aus dem eigenen Arbeitskreis in Form eines THF-solvatisierten Lithium-*tert*-butanolat-Aggregats **159** bekannt.^[67] Bemerkenswert ist dahingehend, dass unter Verwendung von THF nur die Bildung von **159** beobachtet werden kann, während in MTBE ein reaktives Aggregat **173** isolierbar ist. Außerdem werden in Abhängigkeit des Lösungsmittels auch zwei grundsätzlich unterschiedliche Struktur motive ausgebildet. Dies liegt vor allem in den kürzeren Abständen und der Art des Ethers begründet. Die Wechselwirkungen mit MTBE im Aggregat **173** sind deutlich stärker als die Wechselwirkungen mit THF im Aggregat **159**, was vor allem durch die kürzeren Bindungslängen verdeutlicht wird.

Tabelle 4.29: Längster Lithium–Sauerstoff-Kontakt des koordinierenden Lösungsmittels in den Aggregaten **159** und **173**.

Abstand [Å]	Li–O
$[(^t\text{BuOLi})_4 \cdot (\text{THF})_4]$ (159)	2.098
$[(^t\text{BuLi})_2(^t\text{BuOLi})_3 \cdot (\text{MTBE})]$ (173)	1.954

Im Zusammenspiel mit dem höheren sterischen Anspruch von MTBE gegenüber THF ergibt sich ein stärkerer Einfluss des Methyl-*tert*-butylethers auf die Strukturbildung. Folglich steigt die Bedeutung der Sterik bei vergleichbaren koordinierenden Eigenschaften. Deshalb kann die Wahl des Lösungsmittels einen maßgeblichen Einfluss auf das gebildete Strukturmotiv im Festkörper nehmen. Die Isolierung der Verbindung **173** ist ein erster Hinweis darauf, dass MTBE durch ein starkes Reaktionsvermögen und einen höheren sterischen Anspruch besser in der Lage ist, reaktive Verbindungen wie **173** zu stabilisieren als die vergleichbaren Lösungsmittel THF oder Diethylether.

Tabelle 4.30: Kristallographische Daten der Verbindung **173**.

Verbindung	173
Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{57}\text{Li}_5\text{O}_4$
Formelmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	456.40
Temperatur [K]	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	10.0155(12)
b [Å]	16.6183(13)
c [Å]	19.4757(18)
α [°]	90
β [°]	95.952(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3224.1(5)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0.940
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.058
$F(000)$	1016.0
Kristallgröße [mm^3]	$1.703 \times 0.674 \times 0.667$
Messbereich 2θ [°]	4.4 bis 61.08
	$-14 \leq h \leq 14,$
	$-23 \leq k \leq 23,$
	$-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	95870
Unabhängige Reflexe	9871 [$R_{\text{int}} = 0.0364,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0209]$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	9871/0/326
Goodness-of-fit an F^2	1.021
Engültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0480,$ $wR_2 = 0.1336$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0602,$ $wR_2 = 0.1432$
Flack-Parameter	–
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.60/–0.35

4.8.7 Isolierung MTBE stabilisierter, metallierter organischer Verbindungen

Nachdem die Untersuchungen zu superbasischen Mischungen, bestehend aus Alkalimetallalkoholaten und Alkyllithiumverbindungen, in Kombination mit Methyl-*tert*-butylether einige neue Erkenntnisse zur Ausbildung von Strukturmotiven mono- und bimetallischer Aggregate lieferten, sollten im Anschluss Studien zur Metallierung von organischen Substraten mit Hilfe der zuvor untersuchten Mischungen erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Substrate mit ladungsstabilisierenden Eigenschaften verwendet, wie beispielweise Verbindungen, die ein π -System aufweisen oder ein Siliciumzentrum beinhalten.

Für die Untersuchung eines der einfachsten aromatischen Vertreter wurde zunächst die Deprotonierung von Toluol, analog zu den Studien der THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen, durchgeführt. Dazu wurde Toluol mit einem Gemisch aus *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat in MTBE umgesetzt und zur Kristallisation bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es bildeten sich orangefarbene, blockförmige Einkristalle, die via Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die Verbindung **174** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Fragment, durch das die polymere Struktur der Verbindung im Festkörper aufgebaut wird. Das monomere Strukturfragment beinhaltet ein zentrales Kaliumzentrum, das mit einem Benzylanion über eine η^3 -Koordination wechselwirkt und gleichzeitig von zwei MTBE-Molekülen koordiniert wird. Die Koordinationssphäre wird durch einen weiteren η^6 -Kontakt zu einem benachbarten Benzylanion-Fragment abgesättigt, sodass sich insgesamt ein 1D-Koordinationspolymer mit einer Zick-Zack-Struktur ausbildet. Im Vergleich zur Struktur des THF-solvatisierten Benzylkaliums **75**, die ein 2D-Koordinationspolymer ausbildet, liegt das MTBE-solvatisierte Benzylkalium weniger stark aggregiert vor, was auf die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Ethers MTBE zurückzuführen ist. Im Hinblick auf die Bindungssituation des Benzylanions zeigen sich deutliche Parallelen. Die C_{α} - C_{ipso} - sowie die C_{ortho} - C_{meta} -Bindungen sind deutlich verkürzt [C1–C2 1.376(3) Å, C3–C4 1.381(4) Å], wohingegen die C_{ipso} - C_{ortho} - und C_{meta} - C_{para} -Bindungen verlängert sind [C2–C3 1.447(3) Å, C5–C6 1.409(4) Å]. Des Weiteren ist auch die starke Deformation des aromatischen Rings zu beobachten, die sich durch gestauchte Winkel um das *ipso*-Kohlenstoffzentrum und gestreckte Winkel um die *ortho*-Kohlenstoffzentren bemerkbar macht, weshalb insgesamt von einer starken Delokalisierung der negativen Ladung ausgegangen werden kann. Darüber hinaus kann auch in diesem Benzylkalium-Ether-Solvat eine asymmetrische Ladungsverteilung im Benzylanion ausgemacht werden. Begründet in der asymmetrischen Koordination zweier Metallzentren durch ein Benzylanion sind deutliche Unterschiede vergleichbarer Bindungslängen zu beobachten. Beispielsweise ist die C2–C3-Bindung im Vergleich mit der C2–C7-Bindung, aber auch die C5–C6-Bindung im Vergleich mit der C4–C5-Bindung, erheblich verlängert. Im Einklang mit einer starken Ladungsverteilung über das aromatische System stehen auch die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Verbindung **174**. In Analogie zu den THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen kann für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der benzyllischen Position

eine Tieffeldverschiebung und dementsprechend für die aromatischen Positionen eine Hochfeldverschiebung beobachtet werden.

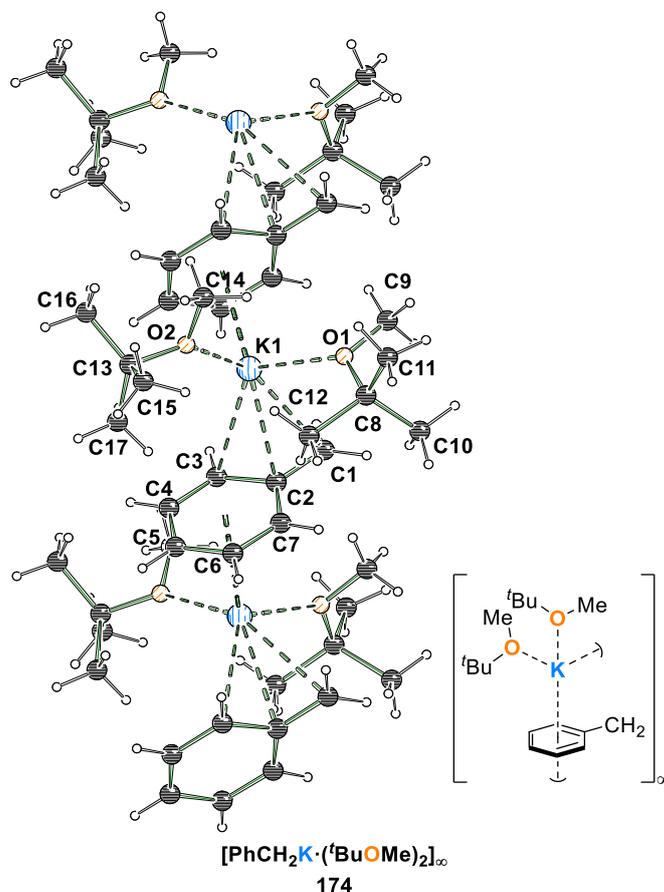


Abb. 4.82: Molekülstruktur von $[\text{PhCH}_2\text{K}\cdot(\text{tBuOMe})_2]_\infty$ im Festkörper (**174**, Fehlkoordinierungen und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': $x, 1-y, -1/2+z$; #2'': $x, 1-y, 1/2+z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O2A 2.688(4), K1–O2B 2.765(3), K1–C1 3.106(3), K1–C2 2.999(2), K1–C3 3.214(2), C2–C1 1.376(3), C2–C3 1.447(3), C4–C3 1.381(4), C5–C4 1.380(4), C5–C6 1.409(4), C7–C6 1.373(3), C7–C2 1.434(3); C1–C2–C7 122.6(2), C7–C2–C3 113.2(2), C1–C2–C3 124.2(2), C5–C4–C3 122.3(2), C4–C3–C2 122.4(2), C6–C7–C2 123.5(2), C4–C5–C6 117.4(2).

Es ist dementsprechend festzuhalten, dass der Einsatz von MTBE keinen direkten Einfluss auf die Bindungssituation des Benzylianions besitzt, jedoch einen Effekt auf die Aggregation und das gebildete Strukturmotiv in organometallischen Verbindungen ausüben kann.

Dieser Effekt sollte anschließend näher untersucht werden. Dazu wurde MTBE hinsichtlich seiner stabilisierenden Eigenschaften gezielt in Kombination mit anderen metallorganischen Verbindungen eingesetzt. Dabei konnte das MTBE-stabilisierte lithiierte Benzylsilan **175** erhalten werden, welches aus einer Lochmann-Schlosser-Basenmischung von *tert*-Butyllithium und Natrium-*tert*-butanolat nach Lagerung bei -80 °C in Form von farblosen Blöcken kristallisierte. Die Verbindung kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von MTBE/*n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält das gesamte Molekül.

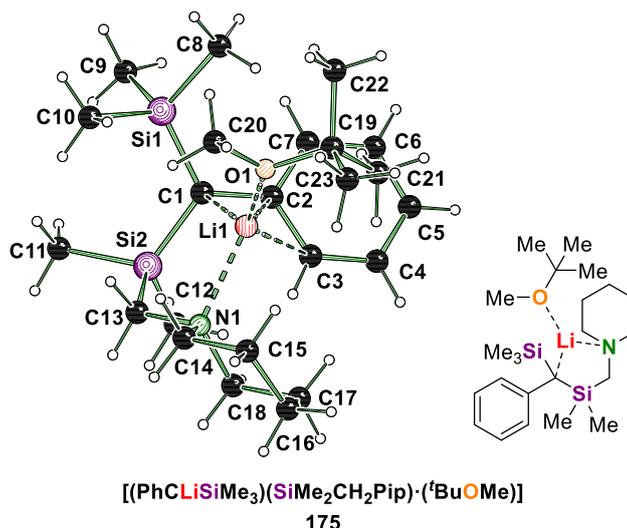


Abb. 4.83: Molekülstruktur von $[(\text{PhCLiSiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})\cdot(\text{tBuOMe})]$ im Festkörper (**175**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.833(1), Si2–C1 1.837(1), N1–Li1 2.199(1), C1–Li1 2.253(2), C2–Li1 2.509(2), C3–Li1 2.636(2), O1–Li1 1.938(2), C1–C2 1.463(1), C2–C3 1.423(1), C3–C4 1.389(1), C4–C5 1.388(1), C5–C6 1.394(1), C6–C7 1.387(1), C2–C7 1.422(1); Si1–C1–Si2 117.7(1), C1–C2–Li1 62.8(1), C3–C2–Li1 78.9(1), Si1–C1–Li1 109.1(1), Si2–C1–Li1 95.5(1), C3–C2–C1 122.5(1), C7–C2–C1 123.7(1), C7–C2–C3 113.8(1), C4–C3–C2 123.6(1), C5–C4–C3 120.4(1), C4–C5–C6 118.3(1), C7–C6–C5 121.2(1), C6–C7–C2 122.8(1).

Im Zentrum dieser Verbindung steht ein Lithiumkation, das durch intramolekulare Koordination des gebildeten Benzylanions (C1–C7) und des Stickstoffzentrums des Piperidyl-Henkels stabilisiert wird. Eine weitere intermolekulare Koordination eines MTBE-Moleküls sättigt die Koordinationssphäre ab. Das Lithiumzentrum Li1 ist zentral über der $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{ipso}}$ -Bindung lokalisiert und wechselwirkt sowohl mit diesen beiden Kohlenstoffzentren als auch mit dem *ortho*-Kohlenstoffzentrum C3. Durch den Einsatz von MTBE wird augenscheinlich das dimere Aggregat **114**, das sich aus der Deprotonierungsreaktion mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan bildet, in das monomere, MTBE-stabilisierte Aggregat **175** aufgebrochen. Dieses stellt gleichzeitig eines der wenigen MTBE-stabilisierten Lithiumorganyle dar. Analog zur dimeren Verbindung **114** weisen die beobachteten Bindungslängen innerhalb des Aromaten auf eine Lokalisation der negativen Ladung am carbanionischen Kohlenstoffzentrum C1 hin. Den größten Anteil an der Ladungsstabilisierung besitzen die beiden Siliciumzentren, die in Übereinstimmung verkürzte Si– C_α -Bindungen aufweisen [Si1–C1 1.833(1) Å, Si2–C1 1.837(1) Å].

Schließlich zeigen die beiden isolierten metallierten Alkalimetallorganyle, dass der Einsatz von MTBE, ähnlich wie andere koordinierende Lösungsmittel, zu einer Deaggregation führt und gezielt zur Stabilisierung von Organoalkalimetallverbindungen eingesetzt werden kann. Besonders ist jedoch der sterische Anspruch des Methyl-*tert*-butylethers, der im Fall vom Benzylkalium **174** zu einer weiteren Deaggregation der polymeren Struktur führt. Darüber hinaus ist es möglich auch monomere Verbindungen unter Verwendung von MTBE zu isolieren. Insgesamt stellt MTBE eine interessante Alternative zu den gängigen etherischen Lösungsmitteln dar und bietet durch seinen räumlichen Aufbau neue Möglichkeiten zur Deaggregation und Stabilisierung.

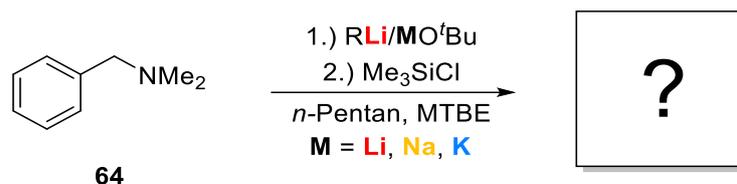
Tabelle 4.31: Kristallographische Daten der Verbindungen **174** und **175**.

Verbindung	174^a	175
Empirische Formel	C ₁₇ H ₃₁ KO ₂	C ₂₃ H ₄₄ LiNO ₅ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	306.52	413.71
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	P2 ₁ /c
a [Å]	17.333(5)	17.6614(15)
b [Å]	9.520(5)	9.2566(7)
c [Å]	11.269(3)	17.684(3)
α [°]	90	90
β [°]	92.388(14)	102.377(7)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1857.9(12)	2823.8(5)
Z	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.096	0.973
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.286	0.137
F(000)	672.0	912.0
Kristallgröße [mm ³]	0.301 × 0.198 × 0.087	0.605 × 0.154 × 0.106
Messbereich 2θ [°]	4.882 bis 60	4.716 bis 72.738
	-24 ≤ h ≤ 24,	-28 ≤ h ≤ 29,
	-13 ≤ k ≤ 13,	-15 ≤ k ≤ 15,
	-15 ≤ l ≤ 15	-27 ≤ l ≤ 29
Indexbereiche		
Gemessene Reflexe	32483	306429
Unabhängige Reflexe	5393 [R _{int} = 0.0357, R _{sigma} = 0.0263]	13704 [R _{int} = 0.0435, R _{sigma} = 0.0167]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	5393/2/236	13704/6/293
Goodness-of-fit an F ²	1.065	1.044
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0771	R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.1124
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0799	R ₁ = 0.0478, wR ₂ = 0.1194
Flack-Parameter	-0.006(14)	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.28/–0.20	0.56/–0.35

^aZwillingsgesetz (–1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.51(4)]

4.8.8 Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64)

Wie aus den bisherigen Ergebnissen hervorgeht, beeinflusst MTBE die Struktur superbasischer Mischungen maßgeblich. Das Koordinationsvermögen ist mit dem von THF und Diethylether vergleichbar, jedoch ist der sterische Anspruch vergleichsweise hoch, sodass auch ungewöhnliche Verbindungen wie **173** isoliert werden können. Darauf aufbauend ergibt sich die Fragestellung, inwiefern der Einfluss von MTBE auch bei Deprotonierung mit anschließender Substitutionsreaktion zu beobachten ist. Deshalb soll im Folgenden die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) mit Lochmann-Schlosser-Basen unter Verwendung von MTBE beschrieben und diskutiert werden.



Schema 4.52: Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) mit der Lochmann-Schlosser-Base in MTBE.

Die Deprotonierung wurde in *n*-Pentan mit stöchiometrischen Mengen Methyl-*tert*-butylether durchgeführt und die metallierten Verbindungen *in situ* mit Chlor(trimethyl)silan als Elektrophil substituiert. Die gebildeten Produkte wurden anschließend ausschließlich qualitativ mittels GC/EI-MS untersucht. Die Monometallierung von **64** kann regiospezifisch ablaufen. Einerseits ist die Deprotonierung in benzylicher Position und andererseits in *ortho*-Position möglich, die durch den *directed ortho metalation effect* (DoM-Effekt) des Aminsubstituenten induziert wird.

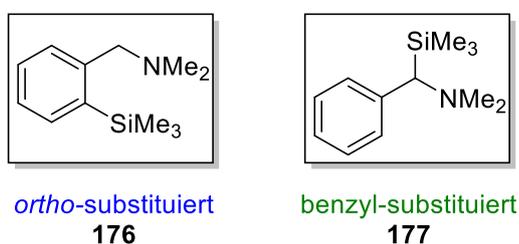


Abb. 4.84: Substitutionsprodukte der Einfachmetallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**).

Bedingt durch Reaktivität und Stöchiometrie sind auch Mehrfachmetallierungen möglich. Beispielsweise können bei einer Zweifachmetallierung unterschiedliche Regioisomere beobachtet werden, wie vorherige Untersuchungen aus dem Arbeitskreis zeigten.^[39] Zum einen kann die zweifach *ortho*-substituierte Verbindung **179** oder die zweifach substituierte Verbindung **178** beobachtet werden, die in benzylicher sowie in *ortho*-Position substituiert ist.

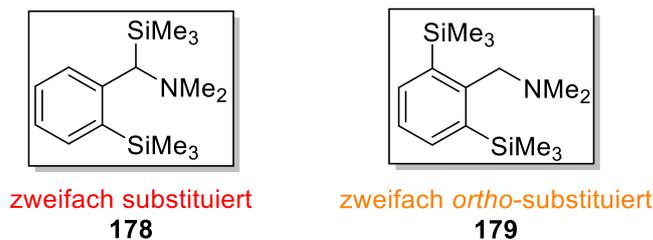
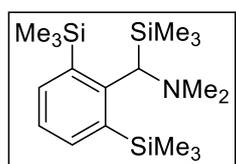


Abb. 4.85: Substitutionsprodukte der Zweifachmetallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**).

Indes konnte sogar die Bildung einer dreifach substituierten Verbindung nachgewiesen werden, die in beiden *ortho*- sowie in benzylicher Position substituiert ist. Bei einer Beobachtung dieser Verbindung kann auf eine hochreaktive Metallierungsspezies geschlossen werden.



dreifach substituiert
180

Abb. 4.86: Substitutionsprodukt der Dreifachmetallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**).

Die qualitative Produktanalyse und die Abschätzung des Umsatzes erlauben es, Rückschlüsse auf die Reaktivität der gebildeten Metallierungsreagenzien zu ziehen. Es ermöglicht außerdem den Einfluss des Ethers zu beobachten, da die Metallierungsreaktionen von **64** mit ähnlichen Lochmann-Schlosser-Basenmischungen bereits in THF durchgeführt wurden.

4.8.8.1 Reaktivität einer monometallischen Superbase aus *tert*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat mit MTBE

Aufbauend auf den Ergebnissen der isolierten Verbindung **173** wurden eine Reihe von Deprotonierungsreaktionen mit *N,N*-Dimethylbenzylamin mit dem monometallischen Gemisch aus *tert*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat in Gegenwart von MTBE durchgeführt, um zu evaluieren, inwiefern ein superbasisches Verhalten beobachtet werden kann.

Tabelle 4.32: Substitutionsprodukte der Metallierung von **64** unter Variation der Reagenzstöchiometrie.

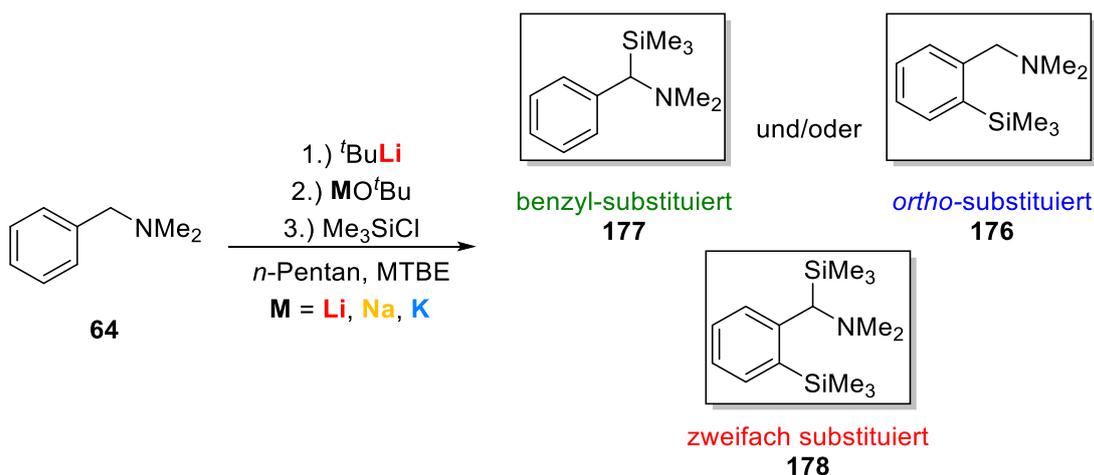
MTBE [Äquiv.]	^t BuLi [Äquiv.]	LiO ^t Bu [Äquiv.]	Produkt(e)	Umsatz
1	1	1	benzyl-substituiertes Produkt 177	25%
1	1	2	<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	59%
			<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	78% ^a
			zweifach substituiertes Produkt 178	3% ^a
1	2	2	zweifach <i>ortho</i> -substituiertes Produkt 179	17% ^a
			dreifach substituiertes Produkt 180	2% ^a

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

Auffällig ist, dass der Umsatz stark mit den eingesetzten stöchiometrischen Verhältnissen variiert. Bei Verwendung äquimolarer Mengen MTBE kann zwar das benzyl-substituierte Produkt **177** beobachtet werden, was für das Auftreten eines superbasischen Reagenzes spricht, jedoch kann lediglich ein Umsatz von 25% erhalten werden. Ein Überschuss des Alkoholats hingegen führt zur Bildung des *ortho*-substituierten Produkts **176**, das auch bei der Metallierung mit einem reinen Lithiumalkyl auftritt.^[111c] Dennoch kann bei dieser Reaktion eine Umsatzsteigerung auf 59% beobachtet werden. Wird nun auch *tert*-Butyllithium im Überschuss eingesetzt, so ist der Umsatz quantitativ und das *ortho*-substituierte Produkt **176** wird als Hauptprodukt gebildet. Des Weiteren können auch die Mehrfachmetallierungsprodukte **178**, **179** und **180** beobachtet werden. Die eingesetzte Stöchiometrie ähnelt indes der des isolierten Aggregats **173**, was darauf hindeuten könnte, dass die Ausbildung solcher Verbindungen für eine Reaktivitätssteigerung erforderlich ist. Im Gegensatz zum Einsatz des monometallischen Metallierungsreagenzes in THF kann mit MTBE eine erhebliche Reaktivitätssteigerung beobachtet werden, da mit THF lediglich das Edukt reisoliert werden konnte. Darüber hinaus kann in Abhängigkeit der Reagenzstöchiometrie die Metallierung des Produktes selektiv gesteuert werden. Weitere Untersuchungen mit *N,N*-Dimethylethanolamin (DMAE) statt Lithium-*tert*-butanolat aus dem eigenen Arbeitskreis zeigten eine Reaktivitätssteigerung, wobei ein Produktgemisch aus benzyl- (**177**), *ortho*- (**176**) und zweifach substituiertem Produkt **178** erhalten werden konnte. Dennoch war der Reaktionsmischung hauptsächlich reisoliertes Edukt **64** zu entnehmen. Dementsprechend führt die Verwendung von MTBE statt THF zu einer signifikanteren Reaktivitätssteigerung als die Alkoholatmodifizierung, da nach erfolgter Einstellung des richtigen Stöchiometrieverhältnisses kein Edukt mehr in der Reaktionslösung verblieb. Daher scheint sich das koordinative Potential von MTBE korrelierend mit der eingesetzten Menge auf die Reaktivität des Metallierungsreagenzes auszuwirken.

4.8.8.2 Einfluss von MTBE auf die Reaktivität bimetallischer Systeme

Neben den monometallischen Reagenzien sollten auch die typischen LICKOR-Basen-Systeme in Kombination mit MTBE hinsichtlich der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) betrachtet werden, da, wie den vorherigen Kapiteln bereits beschrieben, ähnliche Struktur motive ausgebildet werden.



Schema 4.53: Darstellung der gebildeten Hauptprodukte der Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) in MTBE mit Lochmann-Schlosser-Basenmischungen und anschließender Substitutionsreaktion mit Chlor(trimethyl)silan.

Die Reaktionen mit den bimetalischen Systemen wurden, analog zu den monometallischen Reaktionen, unter stöchiometrischer Variation der Reagenzien durchgeführt. Die Menge des eingesetzten Substrats **64** sowie des Methyl-*tert*-butylethers belief sich in allen Reaktionen auf ein Äquivalent, während ausschließlich die Menge der Metallreagenzien verändert wurde.

Tabelle 4.33: Reaktionsprodukte der Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin in Abhängigkeit der Reagenzstöchiometrien und des Metalls.

Metall	MO^tBu [Äquiv.]	$t\text{BuLi}$ [Äquiv.]	Produkt(e)	Gesamtumsatz ^a
Na	1.0	1.0	reisolirtes Edukt 64	-
K	1.0	1.0	benzyl-substituiertes Produkt 177 zweifach substituiertes Produkt 178	26%
Na	2.0	1.0	reisolirtes Edukt 64	-
K	2.0	1.0	benzyl-substituiertes Produkt 177 ortho-substituiertes Produkt 176 zweifach substituiertes Produkt 178	57%
Na	2.0	2.0	benzyl-substituiertes Produkt 177 ortho-substituiertes Produkt 176 zweifach substituiertes Produkt 178	39%
K	2.0	2.0	benzyl-substituiertes Produkt 177 ortho-substituiertes Produkt 176 zweifach substituiertes Produkt 178	>99%

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil der Produkte am Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

Für eine Abschätzung der Reaktivität unterschiedlicher Alkalimetalle ist der Vergleich innerhalb derselben stöchiometrischen Verhältnisse sinnvoll. Wie anhand der Tabelle 4.33 verdeutlicht wird, ist für das Gemisch aus *tert*-Butyllithium und Natrium-*tert*-butanolat weder für ein Verhältnis von 1:1

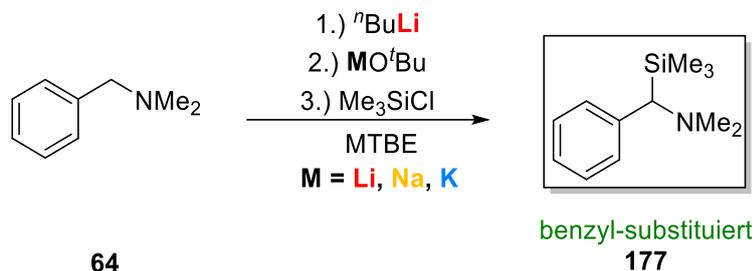
noch für 2:1 eine Produktbildung zu beobachten. Die Ausbildung der Produkte **176**, **177** und **178** in vergleichbaren Reaktionen mit Kalium-*tert*-butanolat weist auf eine höhere Reaktivität des entsprechenden LICKOR-Systems in MTBE hin. Ein Überschuss des eingesetzten Kaliumalkoholats zeigt, wie schon beim monometallischen System, die zusätzliche Bildung des *ortho*-substituierten Produkts neben dem benzyl-substituierten und zweifach substituiertem Produkt. Die höchste Reaktivität konnte mit einer Reaktionsmischung der Stöchiometrie von 1:2:2 von MTBE zu Alkalimetallalkoholat zu *tert*-Butyllithium erzielt werden. Unabhängig vom eingesetzten Metall kann in beiden Reaktionen ein Produktgemisch aus benzyl-, *ortho*- und zweifach substituiertem Produkt erhalten werden. Dennoch gibt es signifikante Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität, die sich im Umsatz der Reaktion widerspiegeln. Bei Verwendung des Kaliumalkoholats kann ein quantitativer Umsatz erhalten werden, während die Verwendung von Natrium lediglich einen Umsatz von 39% ergibt.

Ein Vergleich dieser Reaktionen mit den von *Louven* erhaltenen Ergebnissen in THF liefert eine adäquate Einschätzung über den Einsatz von MTBE als Additiv in den Deprotonierungsreaktionen. Des Weiteren kann eine Aussage über die Reaktivitätsunterschiede in THF und MTBE getroffen werden. Gleichermäßen erwies sich ein Verhältnis *tert*-Butanolat und Alkylolithiumreagenz von 2:2 in THF als potenteste Reaktionsmischung. Sowohl mit Natrium- als auch mit Kalium-*tert*-butanolat konnten vollständige Umsätze erzielt werden, was in einem starken Kontrast zu den Reaktionen in MTBE steht. Weiterhin zeigen die Reaktionen in THF eine selektive Produktbildung des benzyl-substituierten Produkts **177**, wohingegen die Reaktionen in MTBE lediglich Produktgemische bilden. Dahingehend werden bei Verwendung von THF insbesondere die einfach substituierten Produkte **176** und **177** gebildet. Unter Einsatz von MTBE entstehen vermehrt auch zweifach substituierte Produkte, die einen Hinweis darauf geben, dass die Verwendung von MTBE Zugang zu mehrfach metallierten Produkten ermöglichen könnte, die in THF bislang nicht zu beobachten waren. In dieser Versuchsreihe wurde neben stöchiometrischen Mengen MTBE nur *n*-Pentan als weiteres Reaktionsmedium eingesetzt, in dem die eingesetzten Alkalimetallalkoholate nur schwer löslich sind. Daher ist es möglich, dass nur Teile des Alkoholats in Lösung vorlagen und eine löslichere superbasische Spezies bilden konnten. Demnach reagierte das Substrat zum einen vor allem mit dem reinen Lithiumalkyl, was die Ausbildung des *ortho*-substituierten Produkts **176** erklärt und andererseits mit einem geringen Anteil des superbasischen Reagenzes unter Bildung des benzyl-substituierten Produkts **177**. Infolgedessen kann auch die Produktbildung der zweifach substituierten Verbindung **178** erklärt werden.

4.8.8.3 Reaktionen mit *n*-Butyllithium in MTBE

Zur Bestätigung der formulierten These über die selektive Produktbildung wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, in denen MTBE nicht als stöchiometrisches Additiv, sondern als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Dahingehend sollte überprüft werden, inwiefern die vorher beobachteten Reaktivitäten und Selektivitäten, unter Verwendung stöchiometrischer Mengen MTBE, bestätigt werden können. Gleichzeitig sollte die Frage geklärt werden, ob die Möglichkeit besteht die

Reaktionen der LICKOR-Systeme mit organischen Substraten allein in MTBE durchführen zu können.



Schema 4.54: Darstellung des benzylichen Produkts nach der Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimehtylbenzylamin (**64**) mit einer Lochmann-Schlosser-Base und anschließender Substitution mit Chlor(trimethyl)silan.

Die Verbindung **64** wurde mit einem bimetallischen Gemisch aus *n*-Butyllithium und dem entsprechenden Alkalimetall-*tert*-butanolat in MTBE umgesetzt und nach erfolgter Metallierung mit dem Elektrophil Chlor(trimethyl)silan substituiert. Eine weitere Reaktion wurde ausschließlich mit dem eingesetzten Lithiumalkyl durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden anschließend mittels GC/EI-MS charakterisiert.

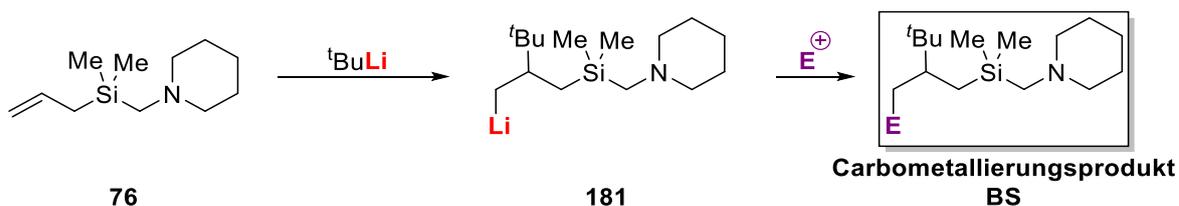
Tabelle 4.34: Reaktionsprodukte der Reaktion von **64** mit verschiedenen Metallierungsreagenzien in MTBE und anschließender Substitution mit Chlor(trimethyl)silan.

M	Reaktionsprodukt
–	reisolirtes Edukt 64
Li	reisolirtes Edukt 64
Na	reisolirtes Edukt 64
K	benzyl-substituiertes Produkt 177

Wie anhand der Tabelle 4.34 ersichtlich ist, führte eine Reaktion ohne Metallalkoholat sowie die Verwendung von Lithium- und Natrium-*tert*-butanolat nicht zu einer gewünschten Produktbildung. Lediglich die Reaktion unter Einsatz von Kalium-*tert*-butanolat liefert selektiv das benzyl-substituierte Produkt **177** mit einem Umsatz von 50%. Die Versuchsreihe verdeutlicht, dass der Einsatz von MTBE als Lösungsmittel keine Reaktivitätssteigerung zur Folge hat, dennoch die Selektivität der Reaktion mit Kalium erhöht. Dementsprechend erhöht die Verwendung von MTBE die Löslichkeit des eingesetzten Alkalimetallalkoholats und führt zur Bildung einer aktiven superbasischen Mischung, die in der Bildung des benzyl-substituierten Produkts **177** resultiert. Insofern stellt sich die zuvor formulierte These als zutreffend heraus, auch wenn mit den leichteren Alkalimetallen kein Produkt erhalten werden konnte.

4.8.9 Deprotonierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (76)

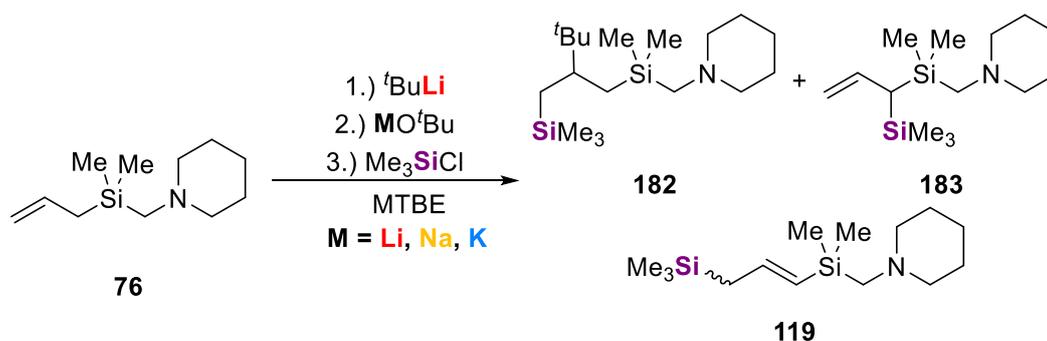
Nachdem das Verhalten superbasischer Mischungen in MTBE eingehend untersucht wurde und neue Erkenntnisse zur Reaktivität und Selektivität gewonnen werden konnten, stellte sich die Frage, inwiefern der Einsatz von MTBE selektive Synthesen mit adäquater Ausbeute möglich macht. Als Testsubstrat diente dafür das bereits in Kapitel 4.5.2 untersuchte Allylsilan **76**, das nach erfolgter Metallierung in Abhängigkeit des Metalls sowie Elektrophils entweder in α - oder in γ -Position funktionalisiert werden kann. Eine alternative Reaktion zur Deprotonierung stellt indes die Carbometallierung dar, in der ein Alkalimetallalkylreagenz eine Additionsreaktion an die Doppelbindung vollzieht.



Schema 4.55: Carbometallierungsreaktion des Allylsilans **76** mit *tert*-Butyllithium und anschließender Substitutionsreaktion mit einem Elektrophil.

4.8.9.1 Metallierung des Allylsilans **76** mit Lochmann-Schlosser-Basen in Gegenwart von MTBE

Die Deprotonierung des Allylsilans **76** wurde in dieser experimentellen Studie mit verschiedenen Alkalimetall-*tert*-butanolaten in Kombination mit *tert*-Butyllithium, als bimetallisches Metallierungsreagenz, durchgeführt.



Schema 4.56: Reaktionsprodukte der Metallierung des Allylsilans **76** mit verschiedenen metallorganischen Reagenzien in MTBE und anschließender Funktionalisierung mit Chlor(trimethyl)silan.

In diesem Zusammenhang wurde die Stöchiometrie der eingesetzten Reagenzien variiert und die entsprechenden Produkte in Abhängigkeit des eingesetzten Verhältnisses hinsichtlich ihrer Regio- und Stereochemie mittels GC/EI-MS analysiert. Darüber hinaus wurde für jedes stöchiometrische Verhältnis eine Referenzreaktion ohne Zusatz von Alkalimetallalkoholat durchgeführt. Zunächst wurde MTBE in äquimolaren Mengen und die Lochmann-Schlosser-Base in einem Verhältnis von 1:2, *tert*-Butyllithium zu Alkalimetallalkoholat, eingesetzt.

Tabelle 4.35: Beobachtete Produktbildung der Deprotonierungsreaktion von **76** und anschließender Substitutionsreaktion mit Chlor(trimethyl)silan in Abhängigkeit der eingesetzten Metallreagenzien und Stöchiometrien.

M	MO ^t Bu [Äquiv.]	^t BuLi [Äquiv.]	MTBE [Äquiv.]	Produkt(e)
–	–	1.0	1.0	reisoliertes Edukt 76 ^a
Li	2.0	1.0	1.0	reisoliertes Edukt 76
Na	2.0	1.0	1.0	γ-substituiertes Produkt 119 ^a
K	2.0	1.0	1.0	γ-substituiertes Produkt 119 ^a
–	–	2.0	1.0	Carbometallierungsprodukt 182
Li	2.0	2.0	1.0	Carbometallierungsprodukt 182
Na	2.0	2.0	1.0	Carbometallierungsprodukt 182 γ-substituiertes Produkt 119 ^a
K	2.0	2.0	1.0	Carbometallierungsprodukt 182 γ-substituiertes Produkt 119

^a α-substituiertes Produkt **183** lediglich in Spuren im GC/EI-MS-Spektrum zu erkennen.

Die Verwendung des bimetallischen Gemisches im Verhältnis 2:1 unter Verwendung von einem Äquivalent MTBE stellte sich als erfolglos dar. Gegenüber der Reaktion mit reinem Lithiumalkyl konnten bei Verwendung schwerer Alkalimetallalkoholate lediglich Spuren eines anderen Reaktionsprodukts **119** oder **183** beobachtet werden. Die Reaktion mit Lithium-*tert*-butanolat führte ausschließlich zur Reisolierung des Edukts **76**. Deshalb wurde in weiterführenden Reaktionen das Verhältnis des bimetallischen Reagenzes auf 2:2 erhöht. Die Tabelle 4.35 verdeutlicht, dass der Einsatz eines zweiten Äquivalents *tert*-Butyllithium zu einer erheblichen Reaktivitätssteigerung beiträgt. Unter alleiniger Verwendung des Lithiumalkyls konnte unerwartet das Carbometallierungsprodukt **182** erhalten werden. Die Reaktionen mit den Alkalimetall-*tert*-butanolaten weisen ebenfalls als Hauptprodukt das Carbometallierungsprodukt **182** auf, jedoch kann mit den schweren Alkalimetallen Natrium und Kalium auch die Bildung des γ-substituierten Produkts **119** beobachtet werden. Es zeigt sich, dass die Verwendung höherer Alkalimetalle auch mit einer Reaktivitätssteigerung einhergeht. Nichtsdestotrotz ist eine selektive Produktbildung, mit Hilfe der gewählten Reaktionsbedingungen, ausschließlich unter Verwendung der monometallischen Reagenzien zur Ausbildung des Carbometallierungsprodukts **182** möglich. Weiterhin zeigt sich der Trend, dass die Bildung des γ-substituierten Produkts **119** mit schwerem Alkalimetall zunimmt. Um die Löslichkeit der eingesetzten Alkoholate zu steigern, wurde im Folgenden der Anteil des Methyl-*tert*-butylethers in den Reaktionen erhöht.

Tabelle 4.36: Beobachtete Produktbildung der Deprotonierungsreaktion von **76** und anschließender Substitutionsreaktion mit Chlor(trimethyl)silan in Abhängigkeit der eingesetzten Metallreagenzien und Stöchiometrien.

M	MO ^t Bu [Äquiv.]	^t BuLi [Äquiv.]	MTBE [Äquiv.]	Produkt(e)
–	–	2.0	2.0	Carbometallierungsprodukt 182
Li	2.0	2.0	2.0	Carbometallierungsprodukt 182
Na	2.0	2.0	2.0	Carbometallierungsprodukt 182
K	2.0	2.0	2.0	γ -substituiertes Produkt 119

In Analogie zu den Reaktionen mit einem Äquivalent MTBE wurde unter alleinigem Einsatz von *tert*-Butyllithium, jedoch auch in Kombination mit Lithium- und Natrium-*tert*-butanolat, selektiv das Carbometallierungsprodukt **182** erhalten. Dementgegen konnte in der Reaktion mit Kalium selektiv die Ausbildung des γ -substituierten Produkts **119** beobachtet werden. Im Vergleich mit den Reaktionen mit einem Äquivalent MTBE wird die Bildung des γ -substituierten Produkts **119** bei Natrium sowie die Bildung des Carbometallierungsprodukts bei Kalium vollständig unterdrückt. Dies lässt darauf schließen, dass mit einem Äquivalent MTBE noch zwei Reaktionswege zur Umsetzung des Allylsilans **76** vorlagen, während die Verwendung eines zweiten Äquivalents MTBE definierte Reaktionswege, in Abhängigkeit vom Metall, vorgibt. Darüber hinaus zeigte sich, dass das γ -substituierte Produkt **119** hauptsächlich eine *E*-konfigurierte Doppelbindung aufweist und somit die Reaktion nicht nur regio-, sondern auch stereoselektiv abläuft. Dies konnte einerseits durch einen Vergleich der erhaltenen Retentionszeiten via GC/EI-MS, aber auch mittels NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums ergab ein Doppelbindungs-konfigurationsverhältnis von 97:3 zugunsten des *E*-konfigurierten Produkts. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.5.2 können in MTBE unter Verwendung eines Kaliumalkoholats ebenfalls hohe *E/Z*-Verhältnisse für die Substitutionsprodukte des Allylsilan **76** erhalten werden.

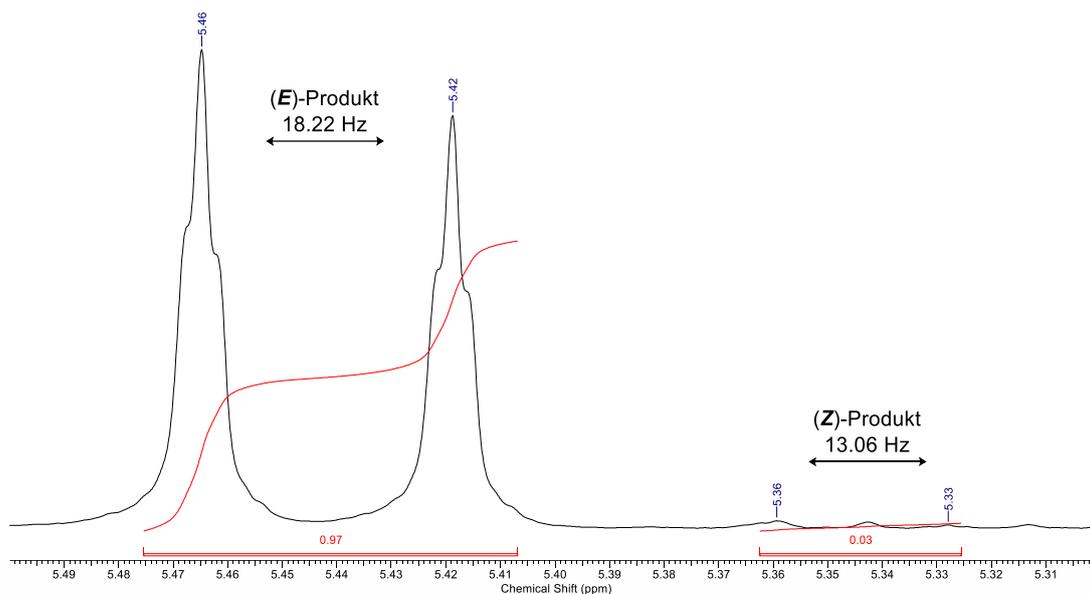
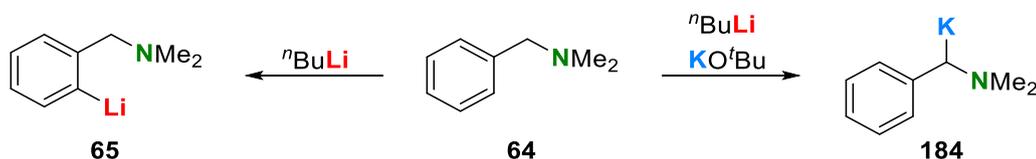


Abb. 4.87: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des γ -substituierten Produkts **119** nach Deprotonierungsreaktion mit einer kaliumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base in MTBE und erfolgter Substitution mit Chlor(trimethyl)silan.

Fazit: Im Rahmen dieses Kapitels konnte der Einfluss von MTBE auf die Metallierung, insbesondere mit Lochmann-Schlosser-Basen, gezeigt werden. Die Isolierung reiner und gemischter Alkoholatverbindungen verdeutlicht, dass unter Einsatz von MTBE die gleichen Struktur motive wie bei Verwendung von beispielsweise THF oder Diethylether beobachtet werden können. Im Vergleich mit THF konnten vor allem kleinere Aggregate oder ungewöhnliche Verbindungen metallorganischer Intermediate beobachtet werden, was auf die vergleichbare Koordinationsfähigkeit, aber einen größeren sterischen Anspruch zurückzuführen ist. Erste Reaktivitätsstudien zeigten außerdem, dass MTBE einen erheblichen Einfluss auf die Produktbildung ausübt. Generell zeigt sich, vergleichend mit anderen Ethern, eine etwas geringere Reaktivität sowie Selektivität, insbesondere bei Verwendung von Lithium- und Natriumalkoholaten und stöchiometrischen Mengen MTBE.

4.9 Eine aminomethylferrocen-basierte Lochmann-Schlosser-Base: Zugang zu einem enantiomerenreinen Metallierungsreagenz?

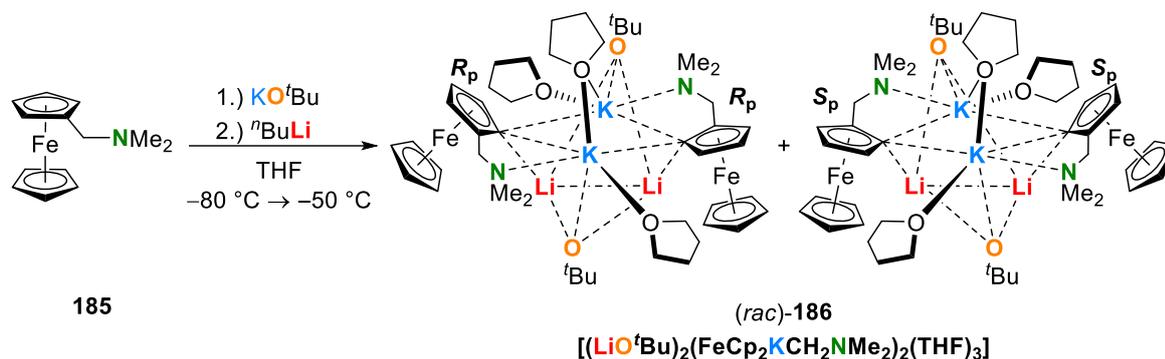
Deprotonierungen mit der Lochmann-Schlosser-Base sind seit den unabhängigen Entdeckungen ihrer Namensgeber zu einem unverzichtbaren und enorm wichtigen Werkzeug in der metallorganischen Chemie geworden.^[109,110] So können beispielsweise unterschiedliche Alkalimetalle eingeführt werden, um die Natur des gebildeten Anions zu verändern und auszunutzen^[52a] oder um die Positionen der Metallierung zur Synthese von Arzneimitteln zu kontrollieren.^[193] Der Mechanismus der Deprotonierungsreaktion ist noch immer Gegenstand aktueller Forschungen. Die ersten Studien von Schlosser gingen von einem viergliedrigen Metallierungsagens aus, das mit dem jeweiligen Substrat wechselwirkt.^[110] Ein erstes Modell für eine Superbase lieferten *Harder* und *Streitwieser* mit der Isolierung einer bimetalischen Organonatrium-Lithium-Alkoxid-Verbindung.^[136] 20 Jahre später wurde mit der Metallierung von Benzol in der eigenen Arbeitsgruppe ein erstes reaktives Zwischenprodukt einer Lochmann-Schlosser-Base isoliert und charakterisiert, die alle eingesetzten Komponenten beinhaltet.^[67] Es zeigte sich, dass das Aggregat selbst Toluol deprotoniert und damit wie eine Superbase agiert. Mit der alkanlöslichen Superbase von *Klett*, gebildet aus Neopentyllithium und Kalium-*tert*-butanolat, wurden weitere Erkenntnisse über die Deprotonierung mit den bimetalischen Basenmischungen gewonnen.^[55] Neben der Struktur der bimetalischen Reagenzien ist auch ihre Anwendung von enormer Bedeutung, da das superbasische System Reaktionen ermöglicht, die durch ihre Einzelkomponenten nicht erreicht werden können. So erfolgt zum Beispiel die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) mit Organolithiumreagenzien aufgrund der dirigierenden Gruppe (DMG) immer in *ortho*-Position,^[152a] die Metallierung mit der Lochmann-Schlosser-Base resultiert hingegen in der Deprotonierung des benzylichen Kohlenstoffzentrums.^[194] In diesem Zusammenhang könnten auch Chiralitätszentren etabliert werden, da durch eine stereoselektive Deprotonierung und anschließende Funktionalisierung gezielt eines der beiden Protonen adressiert und durch einen Substituenten ersetzt werden könnte. Dies würde ein geeignetes Deprotonierungsreagenz voraussetzen, da bisher in der Synthesechemie vor allem Alkylolithiumreagenzien in Kombination mit chiralen Aminliganden verwendet wurden,^[195,34b,36,37] was wiederum zur Bildung des unerwünschten *ortho*-Produkts bei der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) führen würde.



Schema 4.57: Regioselektive Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) in Abhängigkeit des Metallierungsreagenzes.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Weg zur enantioselectiven α -Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) geebnet werden. Als Modellsystem sollte eine einfach zugängliche Verbindung verwendet werden, die selbst nach einer Deprotonierungsreaktion Chiralität aufweist.

Als prädestiniert erwies sich die Verwendung von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**185**), das nach einer Deprotonierung in *ortho*-Position eine Planarchiralität aufweisen kann.^[196]



Schema 4.58: Deprotonierungsreaktion von **185** mit der Lochmann-Schlosser-Base zur Darstellung von (*rac*)-**186**.

In einem ersten Schritt sollte deshalb die Deprotonierung von **185** innerhalb einer Kristallisationsstudie untersucht werden, um erste Informationen über die gebildete Spezies mit einer Lochmann-Schlosser-Base zu erhalten. Die Umsetzung von *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**185**) resultierte in einer rot-orangefarbenen Lösung, die anschließend bei gleichbleibender Temperatur gelagert wurde. Es bildeten sich gelbe, blockförmige Einkristalle, die röntgenkristallographisch untersucht und charakterisiert werden konnten. Die Verbindung **186** kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C*₂. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Moleküls und co-kristallisiertes THF.

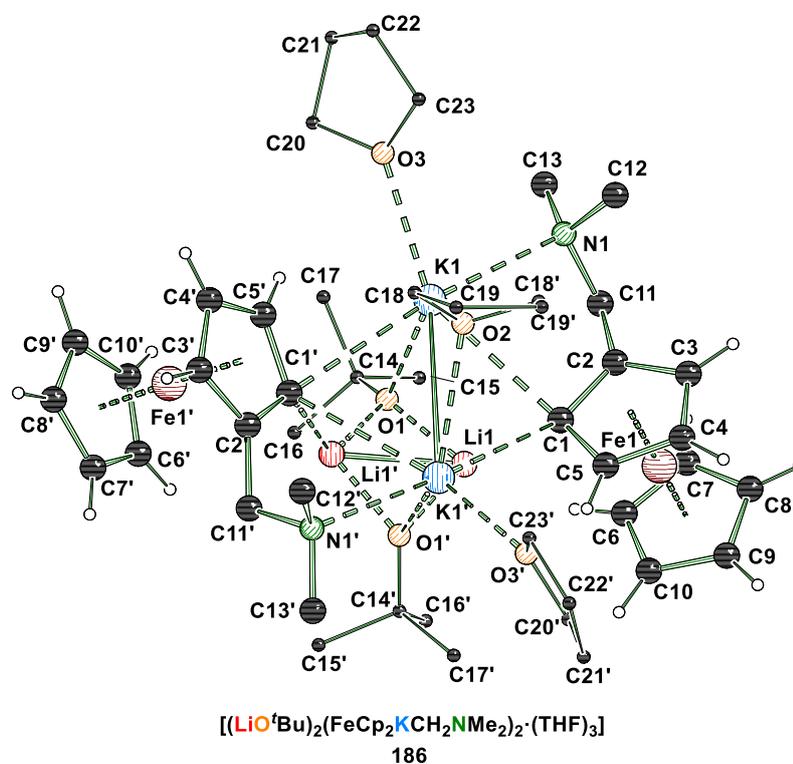


Abb. 4.88: Molekülstruktur von $[(\text{LiOtBu})_2(\text{FeCp}_2\text{KCH}_2\text{NMe}_2)_2(\text{THF})_3]$ im Festkörper (**186**, Fehlordnungen, co-kristallisiertes Lösungsmittel und einige Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht

dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Kaliumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 1-x, y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.623(3), K1–O2 2.776(3), K1–N1 2.848(4), K1–C2 3.471(3), K1–C1 3.118(3), K1–C1' 3.196(4), K1–C5 3.173(4), O1–Li1 1.876(5), O1–Li1' 1.913(6), C1–Li1 2.148(6), C2–C1' 1.513(6), C2–C3 1.437(5), C3–C4 1.390(8), C5–C4 1.452(6), C5–C1 1.447(5); C3–C2–C1 111.0(4), C1–C5–C4 110.8(4), C5–C1–C2 102.9(3), C4–C3–C2 108.0(4), C3–C4–C5 107.3(4), K1'–O2–K1 84.5(1), N1–K1–C1 69.8(1), N1–K1–Li1 92.9(1).

Bemerkenswerterweise erwies sich die Zusammensetzung von **186** als $[(\text{LiO}^t\text{Bu})_2(\text{FeCp}_2\text{KCH}_2\text{NMe}_2)_2 \cdot (\text{THF})_3]$ und enthält somit alle Komponenten einer Superbase im Verhältnis 1:1. Wie in den literaturbekannten Beispielen für superbasische Aggregate kann auch in **186** die Ausbildung eines viergliedrigen Rings, der sich aus zwei Lithiumzentren und zwei *tert*-Butanolat-Anionen zusammensetzt, als zentrale Einheit beobachtet werden. Diesem Motiv ist ein zweiter viergliedriger Ring überlagert, der von zwei Kaliumzentren und zwei Cyclopentadienyl-Anionen des Ferrocens gebildet wird. Die Koordinationsphäre der Kaliumzentren ist durch die Koordination der Stickstoffzentren der Aminomethyl-Henkel sowie der Sauerstoffatome der *tert*-Butanolat-Anionen und von je zwei THF-Molekülen abgesättigt. Ein THF-Molekül wirkt dabei als überbrückendes Element der beiden Kaliumzentren.

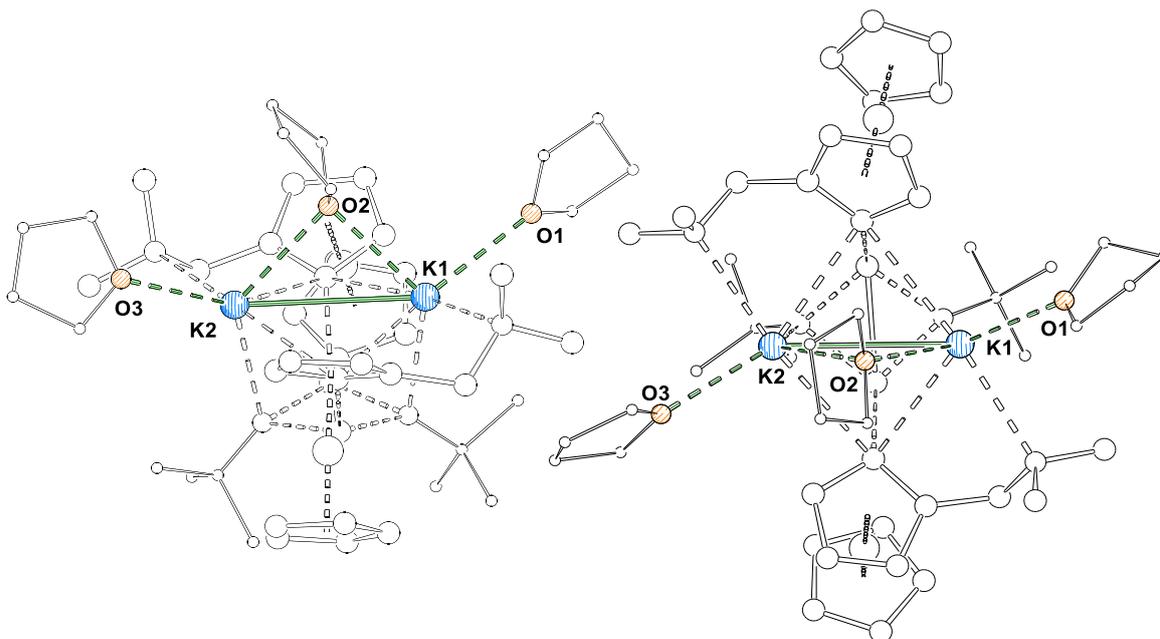


Abb. 4.89: Verschiedene Ansichten der THF-Koordination an die Kaliumzentren in der Verbindung **186** und Verdeutlichung der Metallüberbrückung durch das Sauerstoffzentrum O2.

Die beiden viergliedrigen Ringe sind um 90° zueinander verdreht, wobei die metallierten Kohlenstoffzentren in Richtung der Lithiumzentren zeigen, wodurch eine größtmögliche Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen mit typischen C–Li-Kontakten von 2.148(6) Å gewährleistet wird.^[196] Der kaliumhaltige Ring weist ebenfalls typische C–K-Bindungen zwischen 3.118(3) Å und 3.196(6) Å auf.^[67] Beide Ferrocene im Aggregat **186** sind in analogen *ortho*-Positionen deprotoniert, was zu einer Planarchiralität führt. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration im Festkörper nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (CIP-Regeln)^[197] führt zu einem

(R_p)-konfigurierten Produkt **186**, jedoch war die Bestätigung durch die anomale Dispersion nicht erfolgreich, da es sich bei dem Kristall um einen Inversionszwilling handelte, was darauf hindeutet, dass sowohl das (R_p)- als auch das (S_p)-konfigurierte Produkt im Kristall vorhanden sind. Exemplarisch kann dies anhand von Abb. 4.90 verdeutlicht werden. Im vorliegenden Kristall gibt es zwei Domänen (blau und rot), die verschiedene Orientierungen aufweisen. Im Beispiel von Verbindung **186** handelt es sich um einen sogenannten meroedrischen Zwilling, sodass das Zwillingselement zwar zur Lauegruppe aber nicht zur Punktgruppe des Kristalls gehört. Dementsprechend handelt es sich um ein Inversionszentrum und die zweite Domäne kann durch eine Inversionsmatrix beschrieben werden. Durch eine Inversion kann das (R_p)-konfigurierte Produkt in das (S_p)-konfigurierte Produkt umgewandelt werden, wodurch ein Racemat erzeugt wird, so wie es auch in Verbindung **186** vorliegt.

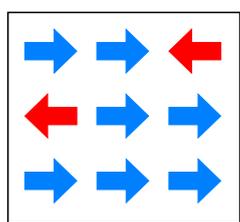
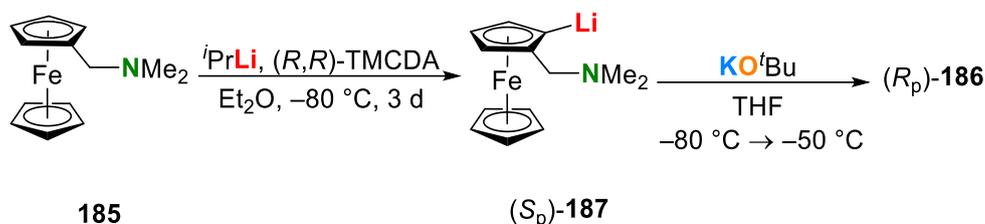


Abb. 4.90: Exemplarische Erklärung des auftretenden Inversionszwillings und inwiefern Verbindung **186** trotz chiraler Raumgruppe keine enantiomerenreine Verbindung darstellt.

Daraufhin wurden weitere Kristalle aus dem gleichen Ansatz getestet, die jedoch zum gleichen Ergebnis führten. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sollte die Verbindung **186** ausgehend von einer enantiomerenreinen Lithiumverbindung hergestellt werden, dessen Synthese bereits in Vorarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe untersucht wurde.^[196]

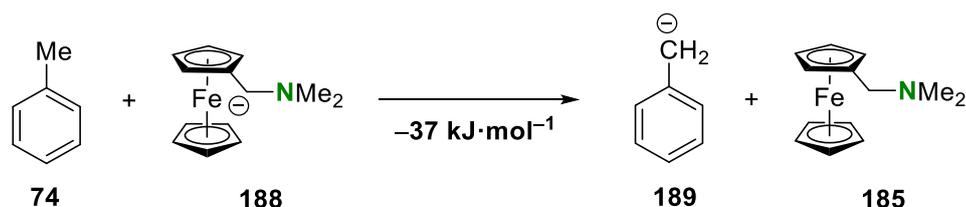


Schema 4.59: Stereoselektiver Ansatz für die Darstellung von (R_p)-**186**.

Dieser Ansatz führte tatsächlich zu dem gewünschten enantiomerenreinen Aggregat (R_p)-**186** und damit zur ersten strukturell aufgeklärten enantiomerenreinen Lochmann-Schlosser-Base. (R_p)-**186** kristallisiert ebenfalls aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$ und weist denselben strukturellen Aufbau wie Verbindung (*rac*)-**186** auf. Die Bindungslängen innerhalb des Aggregats entsprechen den bereits angegebenen und werden im Folgenden nicht weiter diskutiert.

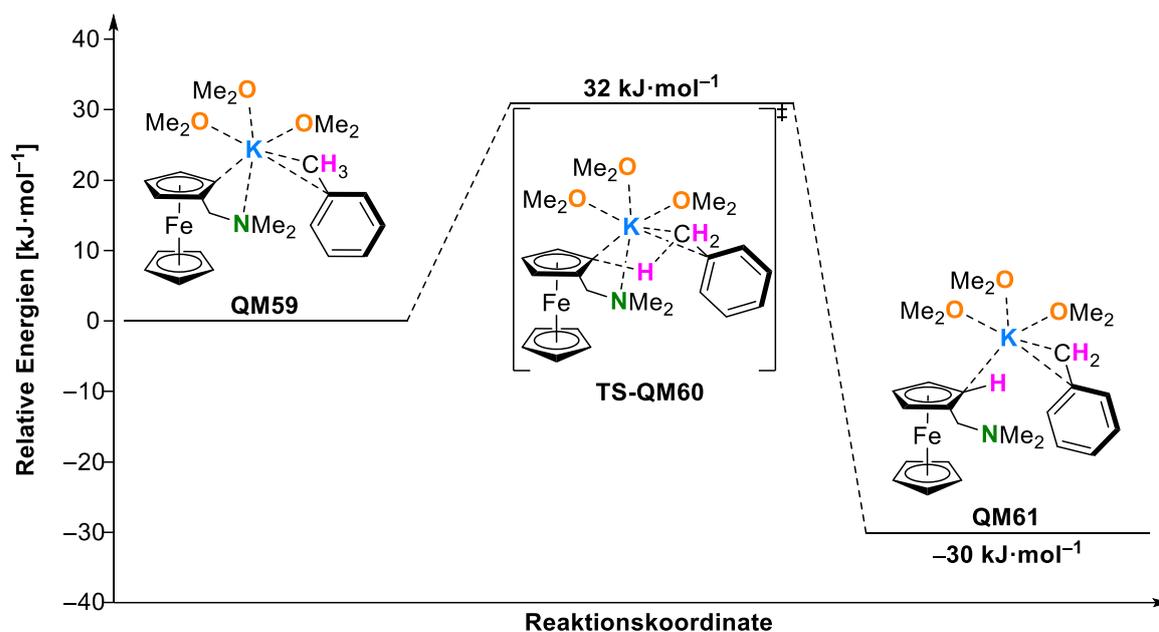
Der nächste Schritt bestand darin, die superbasischen Eigenschaften dieser Verbindung durch eine Deprotonierung von Substraten zu evaluieren. Als erstes Substrat, in Analogie zu den experimentellen Untersuchungen von *Unkelbach*, wurde Toluol untersucht. Die von Herrn *Tobias Schrimpf* durchgeführte Reaktion von (*rac*)-**186** mit Toluol resultierte unmittelbar in einer starken Rotfärbung der Reaktionslösung, die nach der Reaktion mit dem Elektrophil Chlor(trimethyl)silan

farblos wurde. Die Analyse des Rohprodukts mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie zeigte die Bildung von Benzyl(trimethyl)silan, während das metallierte Ferrocen der Verbindung (*rac*)-**186** nicht silyliert wurde. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass **186** Toluol quantitativ deprotoniert. Dies wurde auch durch quantenchemische Berechnungen zur Anionenstabilität unterstützt. Diese verdeutlichen, dass bei einer isodesmischen Reaktion zwischen Toluol (**74**) und dem *N,N*-Dimethylaminomethylferrocenyl-Anion (**188**) das Benzylanion **189** und *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**185**) als stabilere Produkte aus der Reaktion hervorgehen sollten, da diese energetisch um $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger sind.



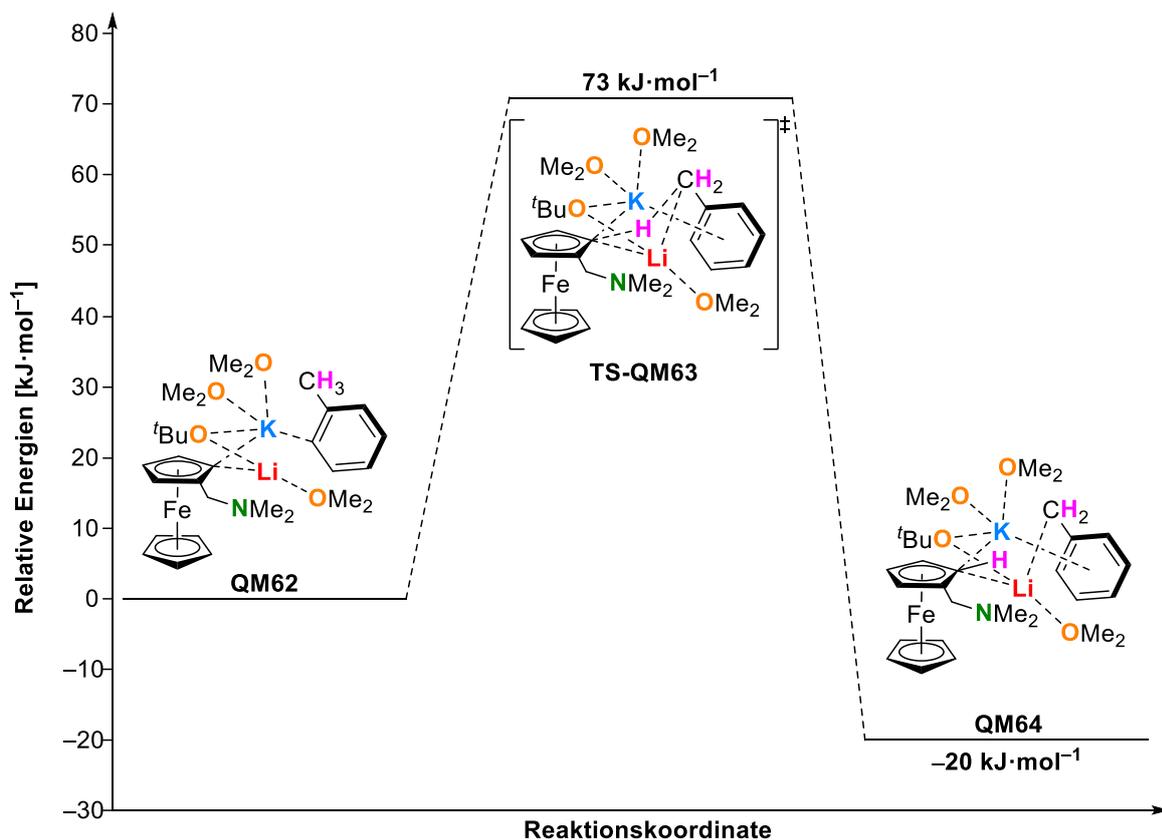
Schema 4.60: Isodesmische Reaktion von Toluol (**74**) mit dem *N,N*-Dimethylaminomethylferrocenyl-Anion (**188**) zur Bildung des Benzylanions **189** und *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**185**) als energetisch günstigere Produkte.

Weiterhin konnte die Energiebarriere für die Deprotonierungsreaktion mit einem vereinfachten Modell des Aggregats **186** berechnet werden. Dazu wurde in einer ersten Berechnung *N,N*-Dimethylaminomethylferrocenylkalium als Deprotonierungsreagenz angenommen, wobei die Koordinationssphäre des Kaliums selektiv mit THF-Molekülen gesättigt und ein Toluol-Molekül in relativer Nähe zu diesem Agens modelliert wurde, um Wechselwirkungen zwischen Metall und Substrat zu ermöglichen. Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten auf dem M062X/def2tzvpp-Theorieniveau.



Schema 4.61: Quantenchemische Berechnung der Deprotonierungsreaktion von Toluol mit *N,N*-Dimethylaminomethylferrocenylkalium; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

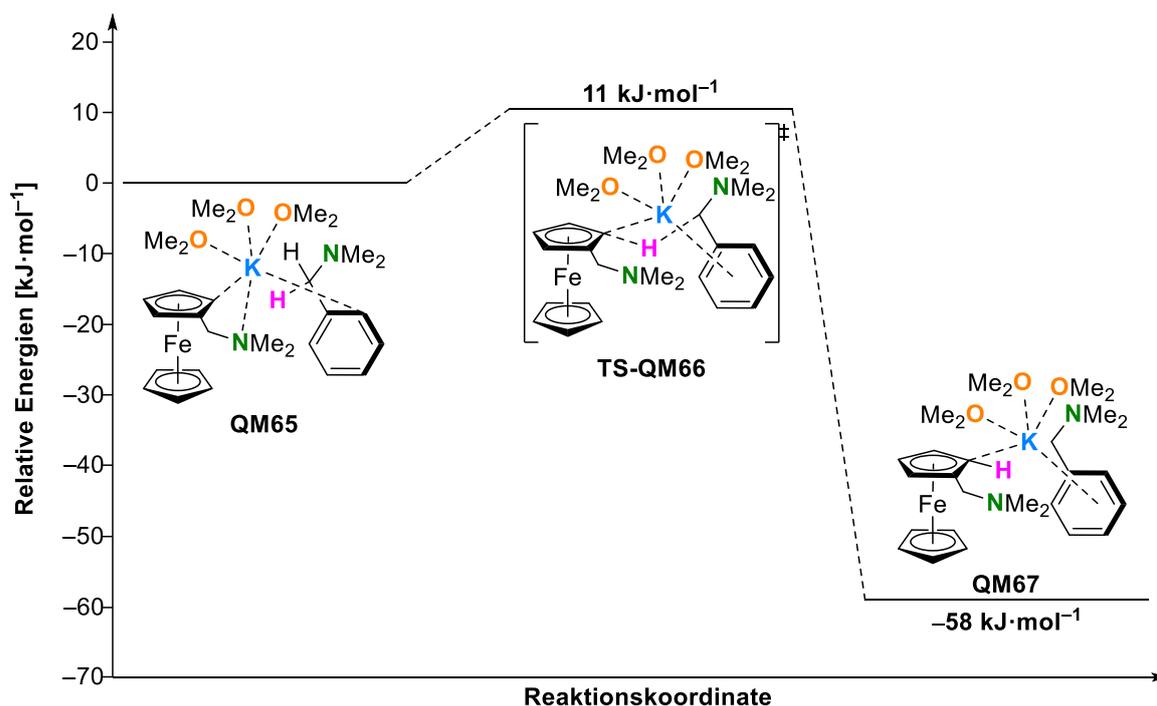
Für die Deprotonierung von Toluol konnte eine Aktivierungsbarriere von $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden, was in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen steht, dass die Deprotonierung von Toluol mit **186** auch bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Auch hier zeigt sich, dass das Benzylanion aufgrund der besseren Ladungsstabilisierungseigenschaften des aromatischen Systems das stabilere Anion ist. Zum Vergleich wurde die Rechnung mit der Hälfte des gebildeten Aggregats **186** unter Annäherung von Toluol an das Kaliumzentrum durchgeführt, um den Einfluss des bimetallichen Lochmann-Schlosser-Systems auf die Deprotonierungsbarriere zu untersuchen. Die Berechnung mit dem superbasischen Strukturelement resultiert in einer deutlich höheren Aktivierungsbarriere für den Übergangszustand **TS-QM63** von $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die etwas höhere Energiebarriere bei Verwendung des superbasischen Systems stimmt dennoch mit den experimentellen Ergebnissen überein, da die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde. In beiden Fällen sollte die Reaktion, nach Überwindung der Aktivierungsenergie, ablaufen, da sowohl das Schlosser-Produkt **QM64** als auch das Ferrocenylkalium-Produkt **QM61** energetisch günstiger als die eingesetzten Edukte sind. Zwar liegt das Schlosser-Produkt **QM64** mit $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ etwas höher als das Ferrocenylkalium-Produkt **QM61** mit $-30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jedoch ist bei beiden Reaktionen ein Energiegewinn in Relation zum Edukt zu beobachten.



Schema 4.62: Quantenchemische Berechnung der Deprotonierungsreaktion von Toluol mit einem superbasischen Strukturelement, basierend auf der isolierten Verbindung **186**; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Im Hinblick auf eine enantioselektive Deprotonierung sollte in einer nächsten Berechnungsreihe die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) analog mit den beiden Metallierungsreagenzien überprüft werden.

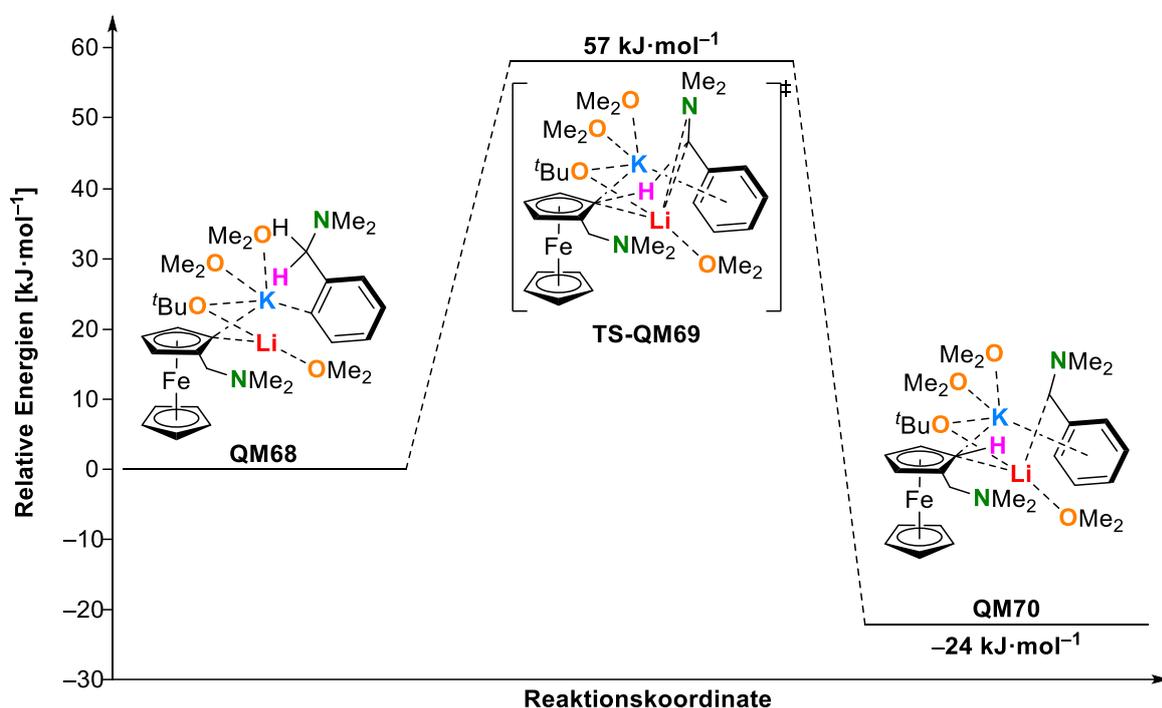
Auf Grundlage der Resultate zur Deprotonierung von Toluol wurde das Substrat **64** in die relative Nähe des Metallierungsagens modelliert, sodass der Aminomethyl-Henkel des Benzylamins **64** ein Metallzentrum koordinieren kann. Unter Verwendung des Ferrocenylkaliums verdeutlicht die Energieoptimierung der entsprechenden Eduktstruktur **QM65**, dass der Aminomethyl-Henkel nicht das Metallzentrum koordiniert, sondern das Kaliumatom mit dem π -System des Aromaten wechselwirkt. Im Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen^[80] und dieser Arbeit weisen die höheren Homologe der Gruppe 1 eine Bevorzugung von π -Koordinationen gegenüber σ -Koordinationen einzelner Atome auf. Bei Verwendung des Ferrocenylkaliums zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) liegt die Deprotonierungsbarriere lediglich bei $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was darauf hindeutet, dass die Metallierungsreaktion bereits bei niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Dabei verläuft die Deprotonierung über einen viergliedrigen Übergangszustand **TS-QM66**. Das gebildete Reaktionsprodukt stellt eine Benzylkaliumverbindung **QM67** dar, die eine η^6 -Wechselwirkung zum Metall ausbildet, da die negative Ladung des gebildeten Benzylanions über das aromatische System delokalisiert vorliegt und so einen energetisch günstigen Zustand von $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ausbildet.



Schema 4.63: Quantenchemische Berechnung der Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) mit *N,N*-Dimethylaminomethylferrocenylkalium; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Wie schon bei der Optimierung des Edukts bei Berechnung mit Ferrocenylkalium zeigt sich bei Verwendung des Lochmann-Schlösser-Systems, dass *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) über das π -System des Aromaten mit dem Metallierungsreagenz wechselwirkt und das schwerere der beiden

Alkalimetalle, Kalium, koordiniert. Im Übergangszustand der Deprotonierung **TS-QM69** dreht sich der Aminomethyl-Henkel um die C–N-Bindung und koordiniert das Lithiumzentrum, während das Kaliumzentrum weiterhin mit dem π -System des Aromaten interagiert. Die Deprotonierung verläuft, wie auch schon bei der Deprotonierung von Toluol, über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, in dem alle Komponenten der Lochmann-Schlosser-Base zu finden sind. Die Aktivierungsbarriere beträgt $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und liegt damit deutlich höher als bei Verwendung des reinen Ferrocenylkaliums. Nichtsdestotrotz liegt der Wert in einem Bereich, in dem von einer Deprotonierung, selbst bei niedrigeren Temperaturen, ausgegangen werden kann. Das gebildete Reaktionsprodukt weist mit $-24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwar eine geringere thermodynamische Stabilität als das Produkt **QM67** auf, ist jedoch im Vergleich mit dem Edukt **QM68** energetisch günstiger.



Schema 4.64: Quantenchemische Berechnung der Deprotonierungsreaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) mit einem superbasischen Strukturelement, basierend auf der isolierten Verbindung **186**; Theorieniveau M062X/def2tzvpp.

Zur Überprüfung der theoretischen Ergebnisse wurden anschließend im Rahmen der Masterarbeit von *Tobias Schrimpf* experimentelle Untersuchungen zur Struktur der enantiomerenreinen Lochmann-Schlosser-Base in Lösung und zur Fähigkeit einer enantioselektiven Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) durchgeführt. Erste Versuchsreihen zeigten indes, dass die Deprotonierung von **64** bei verschiedenen Temperaturen möglich ist. Dementsprechend können die durchgeführten theoretischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit als Ansatzpunkt für weiterführende Studien dienen. Im Hinblick auf die enantioselektive Deprotonierung ist jedoch zu beachten, dass nicht nur das Deprotonierungsreagenz eine stabile Konfiguration aufweisen muss, sondern auch die metallierte Verbindung, die während der Metallierungsreaktion *in situ* erzeugt wird.^[198]

Fazit: In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit konnte erstmals die selektive Synthese einer enantiomerenreinen Lochmann-Schlosser-Base demonstriert werden. Während die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**185**) mit dem typischen LICKOR-System in einem Gemisch aus (*R_p*)- und (*S_p*)-konfiguriertem Produkt resultiert, konnte die vorherige enantioselektive Lithiierung des Ferrocens und die anschließende Umsetzung mit Kalium-tert-butanolat den Weg für die enantiomerenreine Lochmann-Schlosser-Base **186** ebnen. Die experimentell durchgeführte Deprotonierung von Toluol verdeutlicht die superbasischen Eigenschaften der isolierten Verbindung **186**. Vergleichende quantenchemische Berechnungen eines Ferrocenylkaliums mit der Lochmann-Schlosser-Base zeigen, dass die Deprotonierung verschiedener Substrate unter Verwendung der reinen Kaliumspezies zwar thermodynamisch günstiger ist, diese dennoch auch mit der Lochmann-Schlosser-Base ablaufen sollten.

Tabelle 4.37: Kristallographische Daten der Verbindungen (*rac*)-**186** und (*R_p*)-**186**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 186 ^a	(<i>R_p</i>)- 186
Empirische Formel	C ₄₆ H ₇₄ Fe ₂ K ₂ Li ₂ N ₂ O ₅	C ₄₆ H ₇₄ Fe ₂ K ₂ Li ₂ N ₂ O ₅
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	938.85	938.85
Temperatur [K]	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2	C2
a [Å]	13.1476(8)	13.1182(4)
b [Å]	17.5529(11)	17.5657(5)
c [Å]	12.2361(7)	12.2444(4)
α [°]	90	90
β [°]	111.206(2)	111.2160(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2632.6(3)	2630.25(14)
Z	2	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.184	1.185
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.749	0.750
F(000)	1000.0	1000.0
Kristallgröße [mm ³]	0.336 × 0.3 × 0.182	0.15 × 0.138 × 0.059
Messbereich 2θ [°]	4.538 bis 61.082	4.058 bis 56.708
Indexbereiche	-18 ≤ h ≤ 18, -25 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17, -23 ≤ k ≤ 23, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	53464	33026
Unabhängige Reflexe	8044 [R _{int} = 0.0377, R _{sigma} = 0.0231]	6564 [R _{int} = 0.0419, R _{sigma} = 0.0304]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	8044/31/332	6564/37/319
Goodness-of-fit an F ²	1.037	1.038
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1043	R ₁ = 0.0393, wR ₂ = 0.0883
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1120	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.0946
Flack-Parameter	–	–0.004(6)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.45/–0.49	0.47/–0.51

^aZwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.20(2)]

4.10 Darstellung gemischter Alkalimetall-Alkoholat-Aggregate aus Lochmann-Schlosser-Basenmischungen

Im Rahmen der Kristallisationsstudien metallierter Intermediate durch die Deprotonierung mit der Lochmann-Schlosser-Base konnten neben der metallierten Verbindung auch oftmals Nebenprodukte erhalten werden, die im Anschluss nochmals gezielt synthetisiert wurden. Bei Verwendung des typischen LICKOR-Systems konnten ausschließlich bekannte Verbindungen erhalten werden, die in der eigenen Arbeitsgruppe durch *Unkelbach* bereits charakterisiert werden konnten.^[183] Deshalb konzentrierten sich die Untersuchungen vor allem auf die Isolierung von Nebenprodukten der anderen Alkalimetalle. Im Folgenden wurde *n*-Butyllithium mit Natrium-*tert*-butanolat und Chinuclidin in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Daraufhin bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle, die röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten. Die Verbindung **190** kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des inversionssymmetrischen Moleküls.

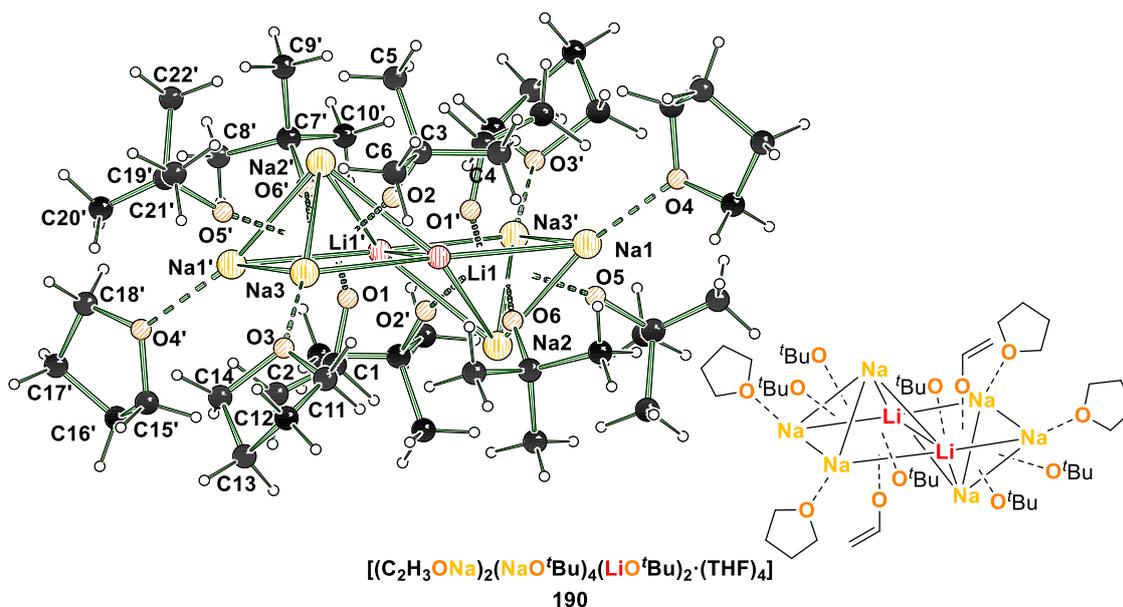
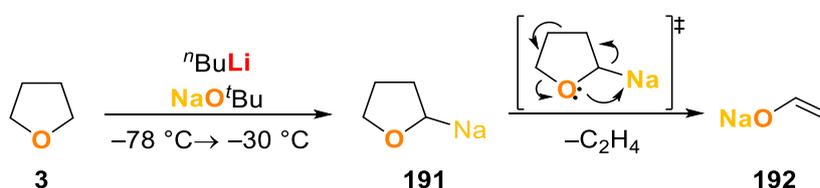


Abb. 4.91: Molekülstruktur von $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa})_2(\text{NaO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_2 \cdot (\text{THF})_4]$ im Festkörper (**190**, Fehlorderungen und Teile des Nummerierungsschemas sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Natriumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 1-x, 1-y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Na1–Na2 2.885(1), Na1–Na3' 3.431(1), Na1–O1' 2.483(1), Na1–O5 2.257(1), Na1–O6 2.260(1), Na1–Li1 3.011(3), Na2–Na3' 2.878(), Na2–O1' 2.702(1), Na2–O2' 2.213(1), Na2–O5 2.257(1), Na2–O6 2.212(1), Na2–Li1 2.940(2), Na3–O1 2.479(1), Na3–O2 2.261(1), Na3–Li1 2.998(3), Na3–O5' 2.254(1), O1–Li1' 2.064(3), O1–Li1 2.049(3), O2–Li1 1.881(3); Na2–Na1–Na3' 53.4(1), Na2–Na1–Li1 59.8(1), Na1–Na2–Li1 62.3(1), Na1–Na2–Li1' 94.9(1), Na3'–Na2–Na1 73.1(1), Na3'–Na2–Li1 95.2(1).

Bei der Verbindung **190** handelt es sich um ein bimetallisches Alkalimetall-Alkoholat-Aggregat, das als zentrales Strukturmotiv zwei verknüpfte quadratisch-planare Pyramiden, bestehend aus den Metallzentren, aufbaut. Die Grundfläche der Pyramiden bilden zwei Natrium- und zwei

Lithiumkationen, wobei die Verknüpfung der Pyramiden über die Lithiumkationen erfolgt, die Teil beider quadratisch-planarer Grundflächen sind, sodass sich insgesamt ein Na_4 -Rechteck ergibt. Auf den langen Seiten des Rechtecks sind die Lithiumkationen mittig lokalisiert. Die Natriumzentren Na_2 und Na_2' sind einmal oberhalb und einmal unterhalb des Li_2Na_2 -Quadrates positioniert. Der Pyramidenspitze gegenüberliegend überkappt ein Vinylalkoholat anion die Li_2Na_2 -Grundfläche der quadratisch-planaren Pyramide. Die Na_3 - sowie LiNa_2 -Dreiecksflächen werden von *tert*-Butanolat anionen überkappt. Die Natriumzentren Na_1 und Na_3 werden zusätzlich von je einem THF-Molekül σ -koordiniert und ihre Koordinationssphäre somit abgesättigt. Während die Na_3 -Dreiecksflächen von den *tert*-Butanolatresten mittig überkappt werden [$\text{Na}_1\text{--O}5' 2.257(1) \text{ \AA}$, $\text{Na}_2\text{--O}5' 2.257(1) \text{ \AA}$, $\text{Na}_3\text{--O}5' 2.254(1) \text{ \AA}$], werden die LiNa_2 -Dreiecksflächen, aufgrund der kürzeren Lithium–Sauerstoff-Bindungen, asymmetrisch überkappt [$\text{Li}_1\text{--O}2 1.881(3) \text{ \AA}$, $\text{Na}_2\text{--O}1 2.702(1) \text{ \AA}$, $\text{Na}_3\text{--O}1 2.261(1) \text{ \AA}$]. Dementsprechend koordiniert das Sauerstoffzentrum $\text{O}1$ des Vinylalkoholats die quadratische Grundfläche nicht zentral, sondern ist zu den Lithiumzentren hin verschoben [$\text{O}1\text{--Li}1 2.049(3) \text{ \AA}$, $\text{O}1\text{--Li}1' 2.064(3) \text{ \AA}$, $\text{Na}_3\text{--O}1 2.479(1) \text{ \AA}$, $\text{Na}_1\text{--O}1 2.483(1) \text{ \AA}$]. Doch inwiefern kommt es zur Bildung eines Enolats in der Reaktionsmischung? Die Anwesenheit des Vinylalkoholat anions kann mit der Deprotonierung und anschließenden Zersetzung von THF durch das bimetallische Lochmann-Schlosser-Basengemisch, im Zuge der Erwärmung der Reaktionslösung, erklärt werden. Offenbar führt die Anwesenheit von Chinuclidin zu einer Reaktivitätssteigerung, sodass die Metallierung des Lösungsmittels schon bei Temperaturen von $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ vollzogen werden kann. Generell ist die Zersetzung von Ethern durch Alkalimetallalkyle keine ungewöhnliche Beobachtung und verläuft unter Freisetzung von Ethen, als thermodynamische Triebkraft, und der Bildung des entsprechenden Alkalimetallvinylalkoholats **192**.



Schema 4.65: Bildung des Natriumvinylalkoholats **192** aus THF durch eine α -Metallierung und Spaltung mittels einer [3+2]-Cycloreversion.

Wie bereits in Kapitel 4.8 gezeigt, können sich die Spaltungsprodukte von Ethern in bimetallische Aggregate einbauen. Ein solches Strukturmotiv konnte bisher mit Natrium nicht isoliert und charakterisiert werden, jedoch gibt es verwandte Struktur motive, die ebenfalls die geometrische Form einer quadratischen Pyramide aufweisen. Beispielsweise isolierte *Unkelbach* im Rahmen seiner Dissertation ein gemischtes Lithium-Kalium-Alkoholat in Form einer quadratisch-planaren Pyramide. Die Grundfläche wird durch vier Lithiumzentren aufgebaut, während ein Kaliumzentrum die Spitze der Pyramide bildet.^[183] In starker Analogie zu den Lithiumalkylen soll auch in den gemischten Alkoholatverbindungen eine größtmögliche Wechselwirkung zwischen den Ladungen gewährleistet werden, sodass Polyederstrukturen ausgebildet werden. Die Isolierung dieser Verbindung ist insofern von großem Interesse, da sie einen Aufschluss darüber gibt, warum die Stöchiometrie bei Verwendung der Lochmann-Schlosser-Base ein entscheidender Faktor ist. Das

Aggregat weist eine 3:1-Stöchiometrie bezogen auf Natrium und Lithium auf. Folglich handelt es sich um eine natriumreiche Verbindung, die erklärt, inwiefern das schwere Alkalimetall aus der Reaktion entfernt wird und ein Einsatz im Überschuss nötig sein kann. Durch die Bildung der Verbindung **190** wird einerseits das Metall Natrium durch die Deprotonierung des THF, andererseits durch den Einbau von Natrium-*tert*-butanolat in das Aggregat verbraucht.

Weitere bimetallische Alkoholat-Aggregate konnten ebenfalls mit Rubidium und Cäsium erhalten werden. Eine äquimolare Reaktion von *n*-Butyllithium mit Rubidium-*tert*-butanolat in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultierte nach zehn Tagen Lagerung bei selbiger Temperatur in der Ausbildung farbloser Blöcke, die mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Verbindung **193** kristallisiert im rhomboedrischen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet das gesamte Molekül.

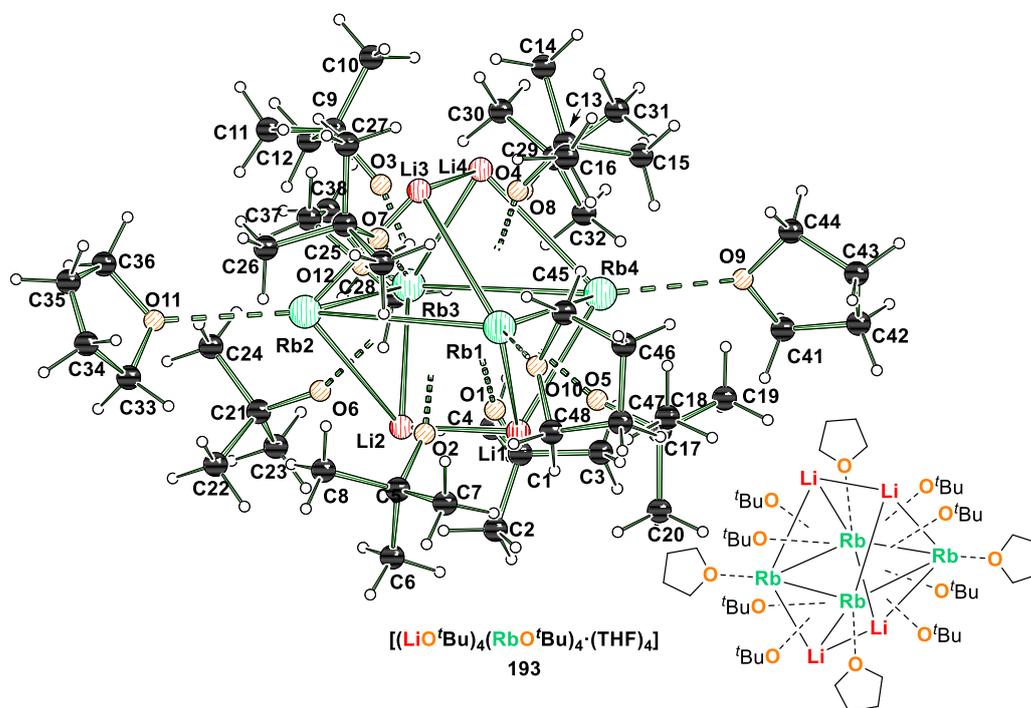
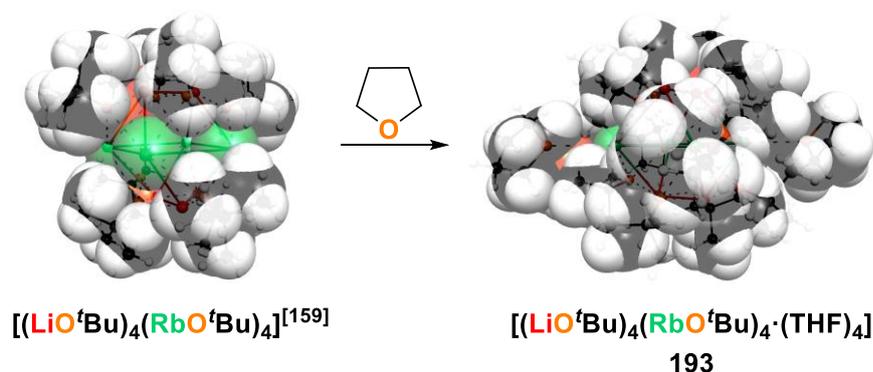


Abb. 4.92: Molekülstruktur von $[(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{RbO}^t\text{Bu})_4 \cdot (\text{THF})_4]$ im Festkörper (**193**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Rb1–Rb2 4.040(1), Rb1–Rb4 4.022(1), Rb3–Rb4 4.163(1), Rb2–Rb3 4.141(1) Rb1–O2 3.050(2), Rb1–O5 2.820(2), Rb1–O10 2.848(2), Rb1–Li1 3.223(4), Rb1–Li3 3.242(4), Rb2–Rb3 4.141(1), Rb2–O3 3.134(2), Rb2–O7 2.813(2), Rb2–O11 2.911(2). Li1–Li2 2.458(5), Li3–Li4 2.475(6); Rb1–Rb2–Rb3 89.3(1), Rb2–Rb3–Rb4 89.0(1), Rb4–Rb1–Rb2 92.5(1), Rb2–Rb3–Li1 62.9(1), Rb4–Rb3–Li1 44.5(1).

Die Verbindung $[(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{RbO}^t\text{Bu})_4 \cdot (\text{THF})_4]$ (**193**) kristallisiert als THF-Solvat und stellt eine bimetallisches Alkoholat-Aggregat dar, das zu gleichen Teilen aus Lithium- und Rubidium-*tert*-butanolat zusammengesetzt ist. Das Aggregat weist das sogenannte „Harnisch“-Motiv auf und stellt das THF-Solvat des literaturbekannten Aggregats $[(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{RbO}^t\text{Bu})_4]$ dar, das bereits von der Gruppe um *Mulvey* charakterisiert werden konnte.^[159] Die Synthese ohne *Lewis*-basisches Lösungsmittel erfolgte durch die Umsetzung von Lithium- und Rubidium-*tert*-butanolat in heißem Toluol und anschließender Umkristallisation aus TMEDA und Hexan. Die isostrukturelle Verbindung

mit Kalium konnte *Unkelbach* bereits im Rahmen seiner Dissertation erfolgreich charakterisieren.^[183] Das zentrale Strukturmotiv dieser Verbindung bildet ein verdrehter Doppelkeil, der aus einer Rb₄-Grundfläche aufgebaut ist, die jeweils von zwei gegeneinander um 90° verdrehten Li₂-Kanten überkappt ist. Jede der insgesamt acht Flächen (vier Li₂Rb₂-Vierecks- und vier LiRb₂-Dreiecksflächen) werden von *tert*-Butanolatanionen überspannt. Jedes der Rubidiumzentren der Rb₄-Ebene wird zusätzlich von einem THF-Molekül koordiniert. Demnach ergeben sich für jedes Lithiumzentren drei und für jedes Rubidiumzentrum vier Sauerstoffkontakte innerhalb des Li₄Rb₄O₈-Aggregats. Wie auch schon im THF-Solvat der Kaliumverbindung beobachtet werden konnte, führt die Koordination von THF einerseits zu einer Aufweitung der Grundstruktur im Vergleich zur THF-freien Verbindung und andererseits zu einer Abschirmung freier Koordinationsstellen an den Metallzentren der schweren Alkalimetalle.

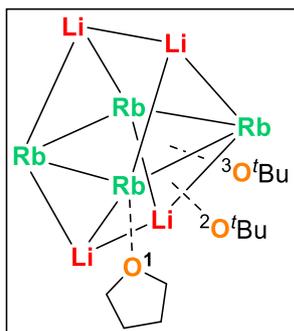


Schema 4.66: Kalottenmodelle der Rubidium-,Harnisch“-Motive zur Veranschaulichung der offenen Koordinationsstellen der Rubidiumzentren von $[(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{RbO}^t\text{Bu})_4]^{[159]}$ (links) und deren Abschirmung durch die Koordination von THF im Aggregat **193** (rechts).

Am stärksten wird die Aufweitung bei einem Vergleich der Rb–Rb-Kontakte sowie der Rb–O-Kontakte zu den *tert*-Butanolatresten, die die Vierecksflächen des Aggregats überkappen, verdeutlicht.

Tabelle 4.38: Gegenüberstellung der jeweils längsten M–M- und M–O-Abstände in den beiden „Harnisch“-Motiv-Aggregaten; unten: Ausschnitt aus dem Strukturmotiv.

Abstände [Å]	Li–Li	Rb–Rb	Li–O ²	Li–O ³	Rb–O ¹	Rb–O ²	Rb–O ³
$[(\text{LiO}^t\text{Bu})_4(\text{RbO}^t\text{Bu})_4]^{[159]}$	2.45	4.10	1.93	1.82	–	3.11	2.79
193	2.48	4.16	1.94	1.82	2.93	3.22	2.83



Analog zu der Reaktion mit Rubidium wurde diese auch mit Cäsium-*tert*-butanolat unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Nach erfolgter Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildeten sich farblose, blockförmige Einkristalle, die röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnten. Die Verbindung **194** kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Moleküls. Die Verbindung $[(\text{CsO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4 \cdot (\text{THF})_6]$ (**194**) stellt das THF-Solvat der bereits von der Gruppe um *Mulvey* charakterisierten cäsiumhaltigen „Harnisch“-Motiv-Struktur dar.

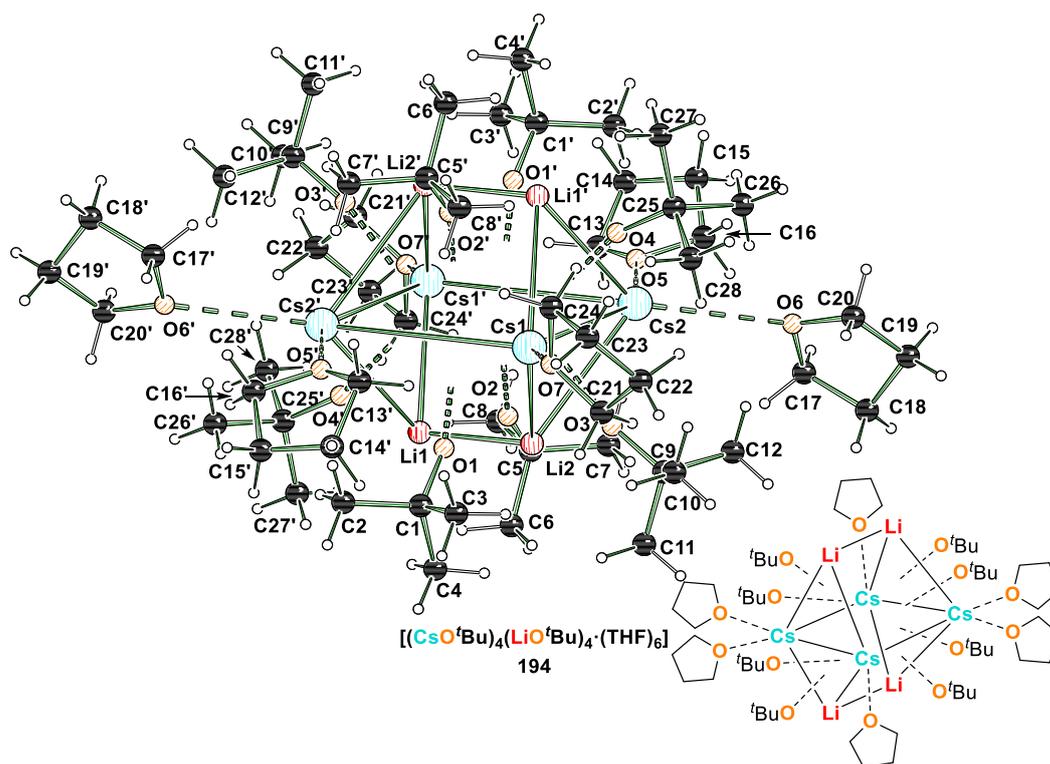
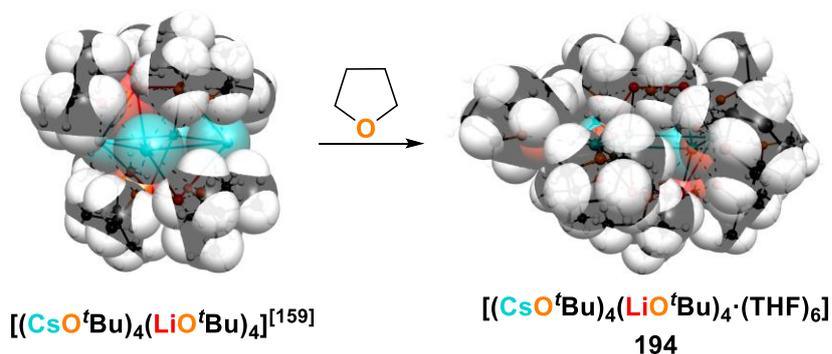


Abb. 4.93: Molekülstruktur von $[(\text{CsO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4 \cdot (\text{THF})_6]$ im Festkörper (**194**, Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Um die Koordinationsumgebung der Cäsiumzentren darzustellen, wurden symmetrieäquivalente Positionen miteinbezogen (#1': 1-x, 1-y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cs1–Cs2 4.147(1), Cs1–O1 3.270(1), Cs1–O3 2.941(1), Cs2–O5 3.309(1), Cs2–O6 3.223(1), O1–Li1 1.915(2), O1–Li2 1.917(2), O3–Li2 1.828(2), O4–Li1 1.816(2), Li1–Li2 2.451(3); Cs1–Cs2–Cs1' 84.1(1), Li2–Cs2–Cs1' 68.6(1), Li2–Cs2–Cs1 51.2(1), Li1'–Cs1–Cs2 54.4(1), Li1'–Cs1–Li2 99.3(1), Li2–Cs1–Cs2 54.9(1), Cs1–O1–Cs2' 83.2(1), O5–Cs2–O1' 82.5(1), O6–Cs2–O5 78.1(1).

Das gemischte Alkalimetall-Alkoholat-Aggregat ist zu gleichen Teilen aus Lithium- und Rubidium-*tert*-butanolat zusammengesetzt. Das zentrale Strukturmotiv bildet ebenfalls ein Doppelkeil, jedoch weist die Verbindung **194** eine strukturelle Besonderheit auf, die sie von den bisher isolierten Doppelkeilstrukturen im „Harnisch“-Motiv unterscheidet. Im Gegensatz zu den THF-freien und/oder THF-solvatisierten Doppelkeilverbindungen von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium wird die gebildete Cs₄-Fläche nicht von zwei gegeneinander um 90° verdrehten, sondern von parallel angeordneten Li₂-Kanten überkappt. Die Cäsiumzentren Cs1 und Cs1' werden von je einem THF-Molekül, die Cäsiumzentren Cs2 und Cs2' sogar von zwei THF-Molekülen koordiniert, sodass insgesamt sechs Lösungsmittelmoleküle die schweren Alkalimetalle σ -koordinieren und die Koordinationssphäre absättigen. Begründet ist die Koordination zusätzlicher THF-Moleküle im Vergleich zu den Kalium- und Rubidium-Derivaten im größeren Ionenradius und der damit einhergehenden größeren Koordinationssphäre. Die resultierenden acht Flächen des oktanuklearen Aggregats werden isostrukturell zu den bekannten „Harnisch“-Motiven von *tert*-Butanolatanionen überkappt. Jedes Cäsiumzentrum weist also insgesamt vier Kontakte und jedes Lithiumkation drei Kontakte zu Sauerstoffzentren innerhalb des Cs₄Li₄O₈-Aggregats auf. Analog zu den bisher charakterisierten THF-Solvaten der „Harnisch“-Motiv-Strukturen führt die THF-Koordination zu einer starken Abschirmung der freien Koordinationsstellen an den Cäsiumzentren, die mit Hilfe von Kalottenmodellen verdeutlicht werden kann.

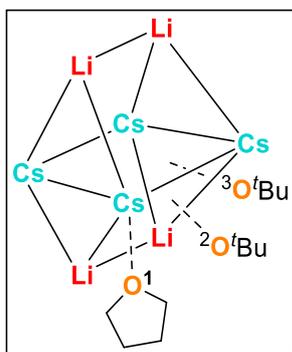


Schema 4.67: Kalottenmodelle der Cäsium-„Harnisch“-Motive zur Veranschaulichung der offenen Koordinationsstellen der Cäsiumzentren von $[(\text{CsO}^t\text{Bu})_4(\text{LiO}^t\text{Bu})_4]^{159}$ (links) und deren Abschirmung durch die Koordination von THF im Aggregat **194** (rechts).

Infolge der Koordination des *Lewis*-basischen Lösungsmittels kommt es zu einer starken Verzerrung der Cs₄-Ebene. Während die Cs1–Cs2-Bindung mit einer Länge von 4.147(1) Å deutlich kürzer als die im vergleichbaren „Harnisch“-Motiv-Aggregat von *Mulvey* ist, zeigt sich für die Cs1–Cs2'-Bindung eine starke Aufweitung mit einer Länge von 4.412(1) Å. Dies liegt vor allem in der strukturellen Umwandlung, von einem „verdrehten“ zu einem „parallelen“ Doppelkeil, begründet. Die weiteren Metall–Metall- sowie Metall–Sauerstoff-Abstände liegen in einem vergleichbaren Bereich. Dementsprechend wirkt sich der Einsatz von THF, unter Verwendung von Cäsium-*tert*-butanolat, stark auf das gebildete Strukturmotiv aus.

Tabelle 4.39: Gegenüberstellung der jeweils längsten M–M- und M–O-Abstände in den beiden „Harnisch“-Motiv-Aggregaten; unten: Ausschnitt aus dem Strukturmotiv.

Abstände [Å]	Li–Li	Cs–Cs	Li–O ²	Li–O ³	Cs–O ¹	Cs–O ²	Cs–O ³
[(CsO ^t Bu) ₄ (LiO ^t Bu) ₄] ^[159]	2.47	4.29	1.93	1.83	–	3.30	2.96
194	2.45	4.41	1.92	1.83	3.31	3.27	3.00



Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten „Harnisch“-Motiv-Strukturen der Verbindungen **193** und **194** demonstrieren, dass oktanukleare bimetallische Aggregate, in Anlehnung an die Vorarbeiten von *Mulvey*, auch in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF ausgebildet werden können, ohne dass das *Lewis*-basische Additiv Einfluss auf die Aggregation nimmt. Dennoch kann das gebildete Strukturmotiv leichte Abwandlungen aufweisen, die infolge einer Aufweitung der Metall–Metall-Abstände auftreten können und durch die THF-Koordination initiiert werden.

Fazit: Im vorliegenden Kapitel konnten neuartige bimetallische Alkalimetall-Alkoholat-Aggregate erstmals isoliert und charakterisiert werden. Einerseits verdeutlicht der Einbau von Etherzersetzungsprodukten wie wichtig eine kontrollierte Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen sein kann und andererseits zeigt die Stöchiometrie der isolierten Aggregate, was mit überschüssigem oder unreaktiertem schwerem Alkalimetallalkoholat sowie mit dem gebildeten Lithiumalkoholat passiert. Einhergehend mit der Bildung der bimetallischen Aggregate wird das schwere Alkalimetall des Metallierungsreagenzes aus der Reaktion entfernt, sodass ein Überschuss dessen für eine vollständige Metallierungsreaktion benötigt wird. Weiterhin konnte der Einfluss von THF auf die „Harnisch“-Motiv-Aggregate der Metalle Rubidium und Cäsium verdeutlicht werden, obschon letzteres eine strukturelle Umwandlung infolge der Koordination erfährt.

Tabelle 4.40: Kristallographische Daten der Verbindungen **190**, **193** und **194**.

Verbindung	190^a	193	194
Empirische Formel	C ₄₄ H ₉₂ Li ₂ Na ₆ O ₁₂	C ₄₈ H ₁₀₄ Li ₄ O ₁₂ Rb ₄	C ₂₈ H ₆₀ Cs ₂ Li ₂ O ₇
Formelmass [g·mol ⁻¹]	964.99	1242.95	788.46
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Wellenlänge [Å]	1.54178	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	trigonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>R</i> 3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.3168(4)	50.591(5)	13.2378(7)
<i>b</i> [Å]	14.2983(7)	50.591(5)	22.0816(11)
<i>c</i> [Å]	14.4415(7)	17.9309(15)	13.7090(7)
α [°]	110.409(2)	90	90
β [°]	94.725(2)	90	112.753(2)
γ [°]	105.513(2)	120	90
Zellvolumen [Å ³]	1704.19(14)	39744(8)	3695.5(3)
Z	1	18	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.940	0.935	1.417
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.852	2.238	2.008
<i>F</i> (000)	524.0	11664.0	1600.0
Kristallgröße [mm ³]	0.302 × 0.207 × 0.098	0.953 × 0.858 × 0.75	0.427 × 0.307 × 0.274
Messbereich 2 θ [°]	6.658 bis 149.95	4.26 bis 57.998	4.898 bis 59.998
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-68 ≤ <i>h</i> ≤ 67, -68 ≤ <i>k</i> ≤ 68, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	39509	216537	229249
Unabhängige Reflexe	6996 [<i>R</i> _{int} = 0.0482, <i>R</i> _{sigma} = 0.0326]	23389 [<i>R</i> _{int} = 0.0574, <i>R</i> _{sigma} = 0.0371]	10777 [<i>R</i> _{int} = 0.0393, <i>R</i> _{sigma} = 0.0102]
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	6996/470/433	23389/54/697	10777/0/541
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.122	1.063	1.131
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0560, <i>wR</i> ₂ = 0.1852	<i>R</i> ₁ = 0.0408, <i>wR</i> ₂ = 0.1137	<i>R</i> ₁ = 0.0165, <i>wR</i> ₂ = 0.0435
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0593, <i>wR</i> ₂ = 0.1910	<i>R</i> ₁ = 0.0633, <i>wR</i> ₂ = 0.1245	<i>R</i> ₁ = 0.0171, <i>wR</i> ₂ = 0.0438
Flack-Parameter	–	–	–
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.31/–0.63	0.72/–0.50	1.23/–0.46

5 Zusammenfassung

Die Verwendung alkalimetallhaltiger metallorganischer Reagenzien konnte sich in den letzten 70 Jahren immer mehr etablieren und insbesondere das letzte Jahrzehnt zeigte, welches enorme Potential die Verwendung der schweren Homologe des Lithiums birgt. Die Chemie und der Einfluss der schwersten stabilen Alkalimetalle Rubidium und Cäsium blieb dabei jedoch weitestgehend unbeachtet. In Folge des stetig wachsenden Interesses an der Alkalimetallchemie und in Anlehnung an das Konzept der „Alkali Metal Mediation Chemistry“ sollte die vorliegende Arbeit einen gewinnbringenden Beitrag zum Verständnis über Synthese, Struktur, Stabilität und Reaktivität alkalimetallhaltiger Organylverbindungen leisten.

Alkalimetallbenzylverbindungen

Deprotonierungsreagenzien

Ein erstes Ziel dieser Arbeit war die **selektive Synthese** definierter **organometallischer Reagenzien der Alkalimetalle Natrium bis Cäsium**, um diese anschließend in Substrate **einführen** zu können. Dieses Unterfangen stellt bis heute ein großes Hindernis dar, da bisher entweder bimetallische Reagenzien, in denen ein zweites Metall oder eine Alkoholatkomponente zur Bildung von Nebenprodukten führen kann, oder Alkylverbindungen verwendet wurden, die zwar eine hohe Reaktivität aufweisen, jedoch selbst *Lewis*-basische Additive deprotonieren und gleichzeitig in reinen Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Darüber hinaus stellt ihre Zersetzung via β -Hydrideliminierung ein zusätzliches Problem dar. Einen zielführenden **Ansatzpunkt**, der die **Eigenschaften** sowie den **Kompromiss** aus **Reaktivität** und **Stabilität** organoalkalimetallischer Reagenzien vereint, weisen die **Benzyilverbindungen der Alkalimetalle** auf. In vorangegangenen Arbeiten wurde zur strukturellen Untersuchung solcher Verbindungen auf aminbasierte Chelatliganden zurückgegriffen, die jedoch aus folgenden Gründen keinen Einzug in die organische Synthese fanden: Der Einsatz polydentater Aminliganden führt aufgrund der starken Ligand–Metall-

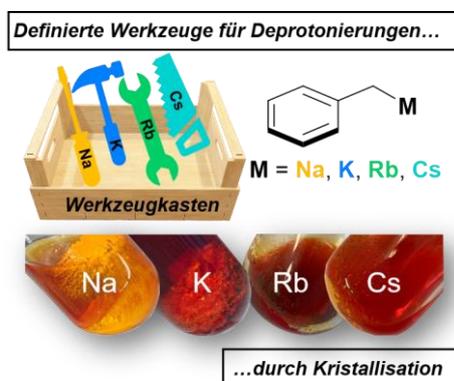


Abb. 5.1: Neuartige Werkzeuge der Alkalimetallchemie für Deprotonierungen durch eine selektive Kristallisations-synthese.

Wechselwirkung zu einer Abschirmung des Metallzentrums, sodass sich die Koordination eines Substrats als schwierig erweist. Des Weiteren ebnet chelatisierende Aminliganden andere Reaktionspfade als es monodentate, labile Liganden tun würden. Aufgrund dessen und basierend auf vorherigen Erkenntnissen der eigenen Arbeitsgruppe wurden die **THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen** der Metalle **Natrium**, **Rubidium** und **Cäsium** synthetisiert. Diese bisher unbekanntes Verbindungen konnten durch die Deprotonierung von Toluol mit einer Lochmann-Schlosser-Base und anschließender Kristallisation

erstmalig **selektiv dargestellt** werden. Somit konnte die **Reihe der THF-löslichen Alkalimetallbenzylverbindungen vervollständigt** werden, um so das jeweils passende **Werkzeug** für die **Einführung** verschiedener schwerer **Alkalimetalle** in kleine organische Moleküle zu erhalten. Die experimentellen Ergebnisse aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie belegen die Bildung der THF-solvatisierten Benzylkalium-, -rubidium- und -cäsiumverbindung. In diesem Zusammenhang lieferten die **Röntgenbeugungsstudien des THF-solvatisierten Benzylcäsiums die ersten Strukturdaten überhaupt** für eine gezielt synthetisierte und isolierte **Benzylcäsiumverbindung** ohne zusätzliche Substituenten, die mit den bisherigen experimentellen Ansätzen nicht zugänglich war. **Quantenchemische Berechnungen** dieser reaktiven Zwischenprodukte zeigen einen **Zusammenhang** zwischen dem **Koordinationsmodus** bestimmter Alkalimetalle im **Festkörper** und der **Ladungsverteilung im Anion**. Einige Beispiele in der Arbeit zeigen außerdem die Anwendung in der synthetisch-organischen Chemie als Deprotonierungsreagenz bzw. als **Alkalimetallvermittler**.

Neben der Isolierung der reinen THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen konnten weitere Benzylmetallverbindungen der schweren Alkalimetalle isoliert werden, die im Fall des Kaliums bereits indirekt durch vorherige Arbeiten von *Lochmann* auf dem Gebiet postuliert wurden. Durch die gezielte Zugabe eines Überschusses der Alkalimetallalkoxide während der Deprotonierung von Toluol und einer anschließenden Kristallisation aus THF konnten die **THF-solvatisierten Alkalimetallbenzyl-Alkoxid-Addukte** von **Kalium, Rubidium und Cäsium** erhalten werden (s. Abb. 5.2). Diese weisen **alle Komponenten** eines **monometallischen, superbasischen Systems** auf. Unterstützende **quantenchemische Berechnungen** mit dem Kalium-Derivat zeigten, dass eine **Anwendung zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin** vielversprechend ist.

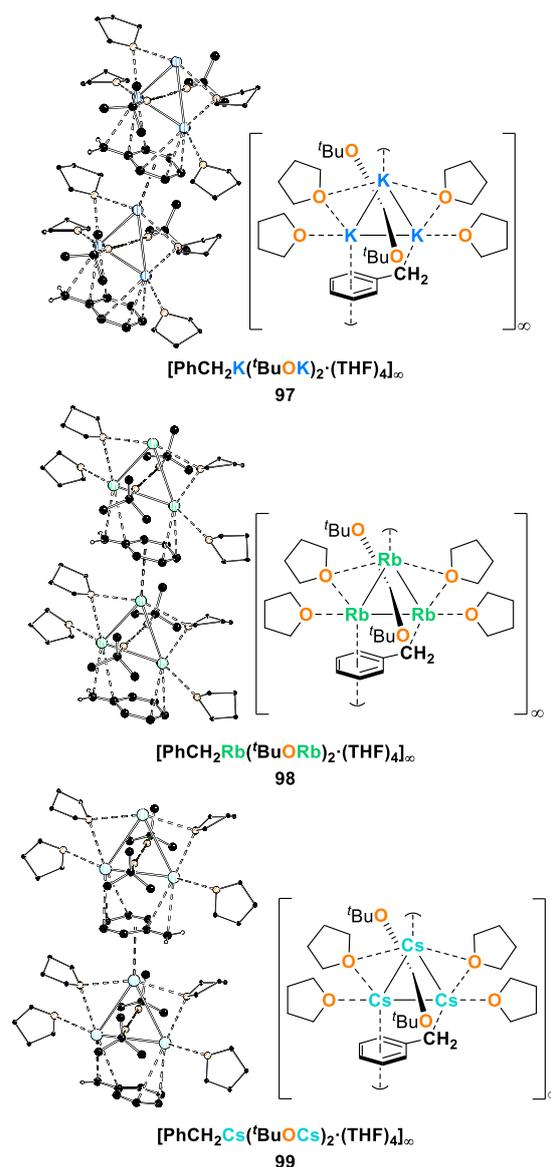


Abb. 5.2: Übersichtsdarstellung der erhaltenen Benzyl-Alkoxid-Addukte der Metalle Kalium bis Cäsium.

Metalleffekte

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die **Natur** verschiedener **Benzylanionen** in **Abhängigkeit** der **Alkalimetalle** Lithium bis Cäsium zu untersuchen und ihre potentielle Reaktivität davon abzuleiten. In Anlehnung an vorherige Arbeiten sollten zunächst **unsubstituierte Benzylverbindungen** und im Anschluss solche mit **ladungsstabilisierenden** Substituenten synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden (s. Abb. 5.4). Die **Analyse** der **Bindungssituation** erfolgte daraufhin mit Hilfe **quantenchemischer Berechnungen** oder, falls möglich, durch eine **Verfeinerung** der experimentell bestimmten **Elektronendichte**. Der Metalleffekt verdeutlicht sich in allen betrachteten Benzylanionen insofern, als dass die **negative Ladung** mit **größerem Ionenradius** des Metalls **stärker delokalisiert** vorliegt, was sich in starken **geometrischen Deformationen** des Anions bemerkbar macht.

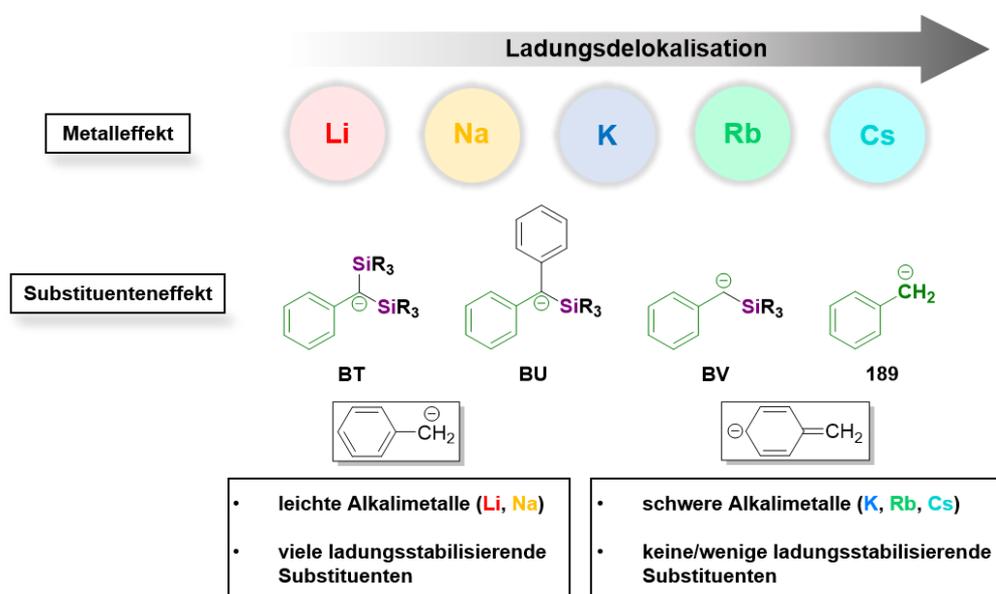


Abb. 5.4: Zusammenspiel aus Alkalimetall- und Substituenteneffekten zum Beitrag der Ladungsdelokalisation in unsubstituierten und substituierten Benzylanionen.

Die Einführung **ladungsstabilisierender Silylsubstituenten** sorgt für eine **geringere Delokalisierung** der negativen Ladung, begründet durch den α -Effekt des Siliciums. Zusätzliche **Phenylsubstituenten** tragen ebenfalls zu einer **weniger ausgeprägten geometrischen Deformation** bei, da sich auch das zweite aromatische System, wenn auch nur schwach, an der Ladungsstabilisierung beteiligt. Daraus wird ersichtlich, dass

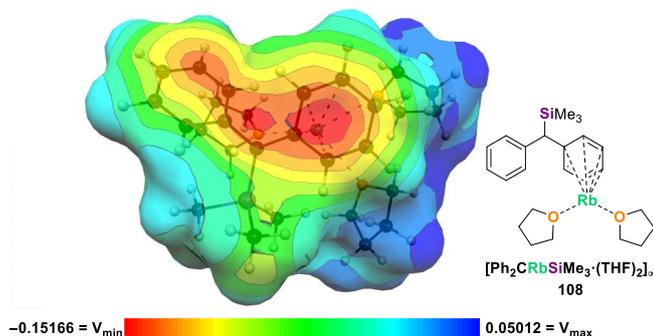


Abb. 5.3: Conolly-Oberfläche mit elektrostatischem Potential einer ladungsstabilisierenden Benzylverbindung zur Verdeutlichung einer möglichen Reaktion mit einem Elektrophil am Aromaten.

ein **Zusammenspiel** aus **Metall-** und **Substituenteneffekten** für die Stärke der Ladungsdelokalisierung und die damit einhergehende geometrische Veränderung des Benzylanions verantwortlich ist. In diesem Kontext wurde anhand eines Beispiels überprüft, inwiefern die **Delokalisation** der negativen Ladung die **Regioselektivität** der Reaktion mit Elektrophilen beeinflusst. Der Einsatz großer Elektrophile, um eine Funktionalisierung an benzylicher Position kinetisch zu hemmen, führte dabei teilweise zu der gewünschten Veränderung der Regioselektivität, was im Einklang mit unterstützenden quantenchemischen Berechnungen des **elektrostatischen Potentials** (ESP) steht, die ebenfalls die **Verschiebung der Elektronendichte** in das aromatische System indizieren (s. Abb. 5.3).

Allylsilane

Im Hinblick auf den Einfluss des Alkalimetalls auf Folgereaktionen mit Elektrophilen sollten außerdem **Allylsysteme** hinsichtlich ihrer **Regio-** und **Stereochemie** näher betrachtet werden. Insbesondere sollte, aufbauend auf vorangegangene Untersuchungen der eigenen Arbeitsgruppe mit Lithium, ein aminomethylsubstituiertes Allylsilan in Kombination mit den **Alkalimetallen Natrium** bis **Cäsium** studiert werden. Die Alkalimetalle sollten dabei mit Hilfe verschiedener Reagenzien in die Substrate eingebracht werden, um nicht nur den **Effekt des Metalls**, sondern auch den **des Reagenzes** evaluieren zu können. Zunächst erfolgte jedoch eine **strukturelle Untersuchung metallierter Verbindungen**, um mögliche Rückschlüsse auf die Reaktivität dieser Verbindungen ziehen zu können (s. Abb. 5.5). Im Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen

konnte auch innerhalb der strukturellen Studien eine **Abhängigkeit der Rotationsbarriere des Allylanions** vom verwendeten **Alkalimetall** beobachtet werden. Während im Natrium-Derivat eine Fehlordnung des Allylanions mit einem Besetzungsverhältnis von 92:8 verfeinert werden konnte, ist eine solche Positionsfehlordnung im Kalium-Derivat nicht zu finden. Anschließende **Funktionalisierungsstudien** der metallierten Verbindungen mit **Chlor(trimethyl)silan** zeigten bei Verwendung der **Lochmann-Schlosser-Base** eine **hohe Regioselektivität** in der **γ -Position** des Allylfragments, jedoch eine **metallabhängige Stereoselektivität** bezüglich der Konfiguration der Doppelbindung. Die Verwendung von **Chlor(trimethyl)stannan** hingegen führt zu einer **höheren Stereoselektivität** der Doppelbindungskonfiguration unter Ausbildung des γ -Produkts, doch insgesamt zu einer **geringeren Regioselektivität**, da auch in geringen Mengen das α -Produkt

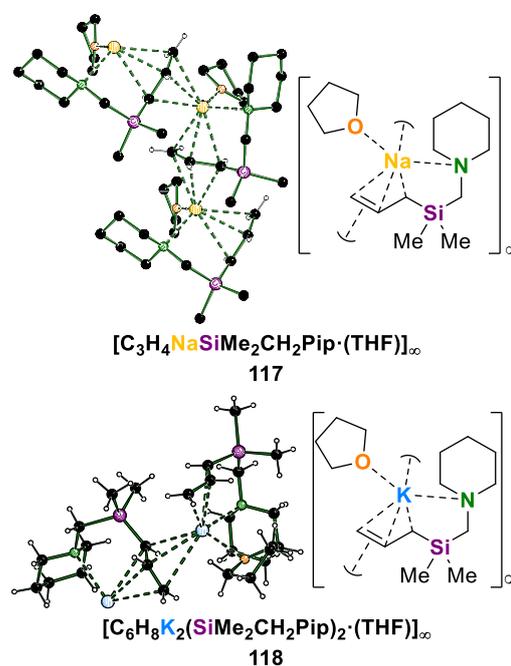
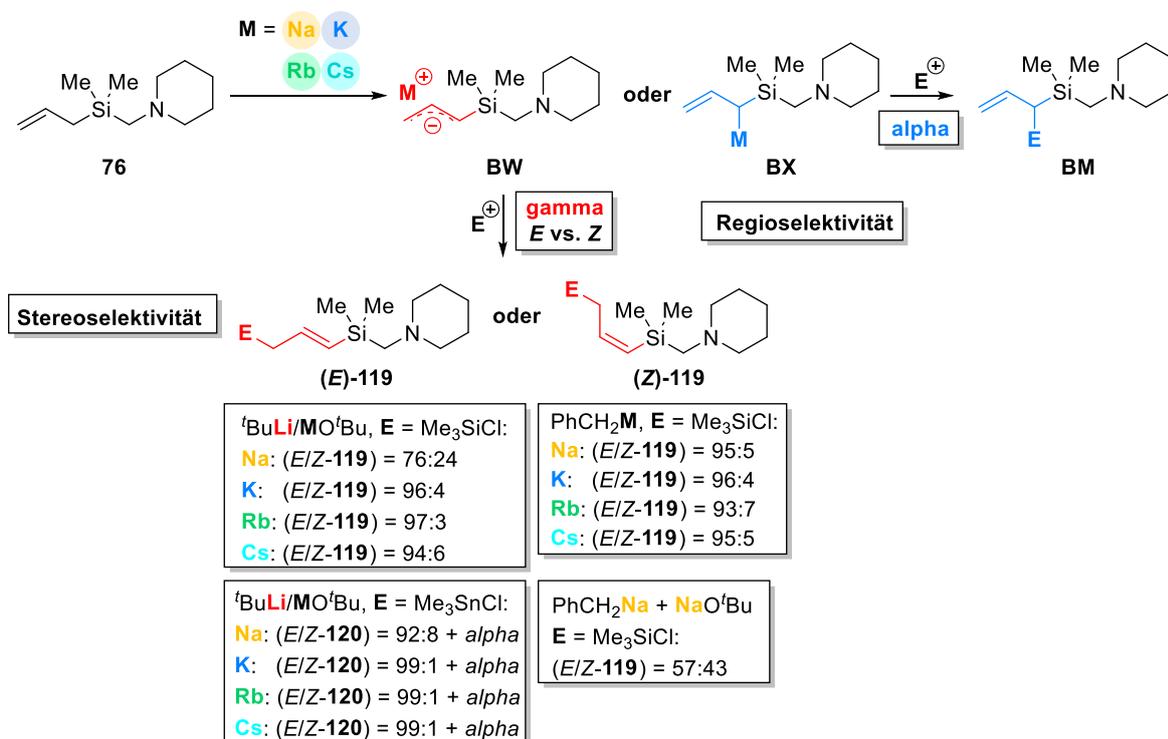


Abb. 5.5: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte metallierte Allylsilane.

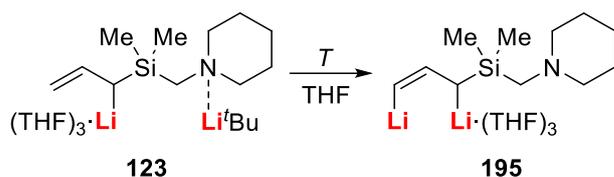
entsteht. Wird ein **monometallisches Metallierungsreagenz** in Form der **Alkalimetallbenzylverbindungen** verwendet, kann eine **metallabhängige Stereoselektivität unterdrückt**, jedoch die **Regioselektivität** der Reaktion **beibehalten** werden.



Schema 5.1: Stereoselektivität der Doppelbindungskonfiguration des gebildeten Hauptprodukts unter Verwendung verschiedener Metallierungsreagenzien und Elektrophile.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die gezielte Zugabe von **Natrium-tert-butanolat** bei der Metallierung mit Benzylnatrium zu einer erheblichen **Verringerung** der **Stereoselektivität** führt, was einen ersten Erklärungsansatz für die geringere Stereoselektivität der natriumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base gegenüber der des Benzylnatriums darstellt (s. Schema 5.1). Dies konnte insofern bestätigt werden, dass die **Kristalle** des **Natrium-Derivats isoliert** und anschließend mit **Chlor(trimethyl)silan umgesetzt** wurden. Ohne die Anwesenheit des Alkoxids stellte sich auch in diesem Fall ein **hohe Stereoselektivität** der Doppelbindungskonfiguration unter regioselektiver Ausbildung des γ -Produkts ein. Mit den Kristallen des Kalium-Derivats konnte ein ähnliches Ergebnis erzielt werden.

Intermediat einer Mehrfachmetallierung



Schema 5.2: Reaktion der Dilithierung ausgehend vom Prälithierungskomplex **123**.

Weiterhin konnten mit Hilfe von *in situ* FT-IR-Spektroskopie Kinetikstudien zur Deprotonierung des aminomethylsubstituierten Allylsilans durchgeführt und unter Berücksichtigung verschiedener Prälithierungskomplexe mit übereinstimmenden quantenchemischen Berechnungen verglichen werden. Die erfolgreiche Durchführung war ausschließlich in Alkanen möglich. In THF verläuft die Deprotonierung deutlich schneller und die gebildete lithiierte Spezies wandelt sich in eine bisher nicht identifizierte Verbindung um. In Folge weiterer Kristallisationsstudien konnte ein Prälithierungskomplex eines dilithierten Intermediats isoliert und charakterisiert werden (s. Abb. 5.6), der den Grundstein für nachfolgende quantenchemische Berechnungen hinsichtlich einer Dilithierung des Allylsilans legte. Thermodynamische Aussagen über die Produktstabilität konnten nur bedingt getroffen werden, da die quantenchemischen Berechnungen ein nicht abgesättigtes Lithiumzentrum sowie den Verbleib von Butan im Produkt miteinbeziehen. Unter Annahme eines höher aggregierten Produktes und unter Freisetzung des Butans aus dem Produkt sollte die Produktbildung thermodynamisch bevorzugt sein. Somit deuten die theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf eine Dilithierung bei höheren Temperaturen hin, sodass es sich bei der nicht identifizierten Spezies, die bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde, tatsächlich um den gebildeten Prälithierungskomplex handeln könnte. Insgesamt bietet diese Methode ein nützliches Werkzeug, um Einblicke in den Prozess von oftmals kinetisch gehemmten Mehrfachmetallierungen erhalten zu können.

Weiterhin konnten mit Hilfe von *in situ* FT-IR-Spektroskopie Kinetikstudien zur Deprotonierung des aminomethylsubstituierten Allylsilans durchgeführt und unter Berücksichtigung verschiedener Prälithierungskomplexe mit übereinstimmenden quantenchemischen Berechnungen verglichen werden. Die erfolgreiche Durchführung war ausschließlich in Alkanen möglich. In THF verläuft die Deprotonierung deutlich schneller und die gebildete lithiierte Spezies wandelt sich in eine bisher nicht identifizierte Verbindung um. In Folge weiterer Kristallisationsstudien konnte ein Prälithierungskomplex eines dilithierten Intermediats isoliert und charakterisiert werden (s. Abb. 5.6), der den Grundstein für nachfolgende quantenchemische Berechnungen hinsichtlich einer Dilithierung des Allylsilans legte. Thermodynamische Aussagen über die Produktstabilität konnten nur bedingt getroffen werden, da die quantenchemischen Berechnungen ein nicht abgesättigtes Lithiumzentrum sowie den Verbleib von Butan im Produkt miteinbeziehen. Unter Annahme eines höher aggregierten Produktes und unter Freisetzung des Butans aus dem Produkt sollte die Produktbildung thermodynamisch bevorzugt sein. Somit deuten die theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf eine Dilithierung bei höheren Temperaturen hin, sodass es sich bei der nicht identifizierten Spezies, die bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde, tatsächlich um den gebildeten Prälithierungskomplex handeln könnte. Insgesamt bietet diese Methode ein nützliches Werkzeug, um Einblicke in den Prozess von oftmals kinetisch gehemmten Mehrfachmetallierungen erhalten zu können.

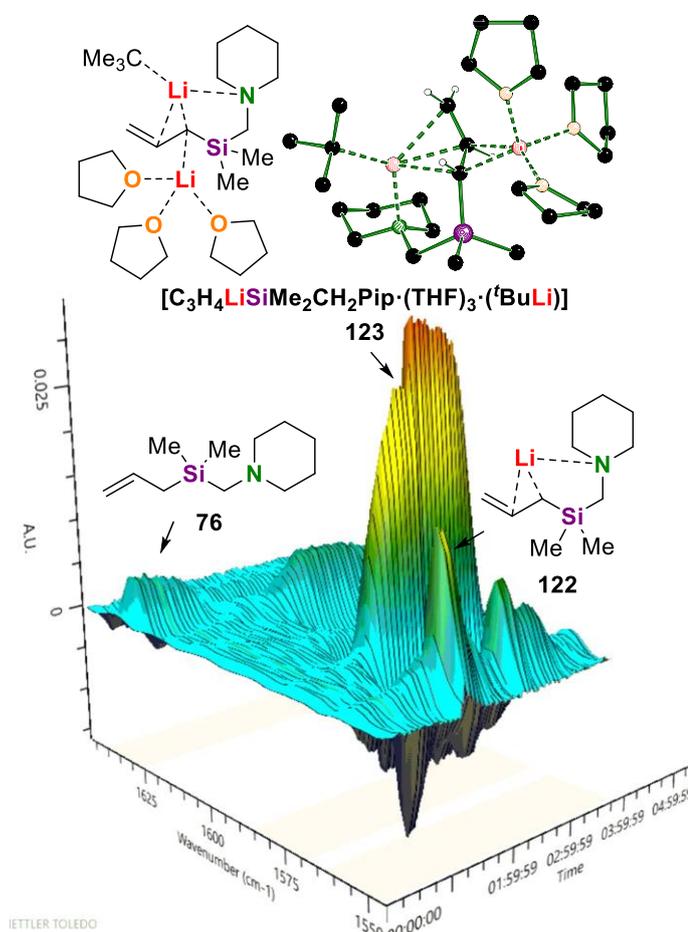


Abb. 5.6: Molekülstruktur des Prälithierungskomplexes **123** im Festkörper sowie die 3D-Oberfläche des Intensität-Zeitverlaufs einer *in situ* FT-IR-Studie der Lithierung des aminomethylsubstituierten Allylsilans in THF.

Phenethylamine

Im Kontext weiterer organischer Transformationen sollten aufgrund der enormen Relevanz von Phenethylaminen in der Pharmazie sowie der immer größeren Bedeutung von Alkalimetallen in katalytischen Prozessen, die **Stabilität** und **Synthese von Phenethylamin-Derivaten** vor allem hinsichtlich des Einsatzes **schwererer Alkalimetalle** unter-

sucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass **Rubidium** und **Cäsium**, durchaus besser als Kalium, zur **Stabilisierung β -metallierter Phenethylamin-Derivate** geeignet sind. Entsprechende quantenchemische Berechnungen konnten dahingehend in Kombination mit isolierten und charakterisierten metallierten Verbindungen im Festkörper sowie in

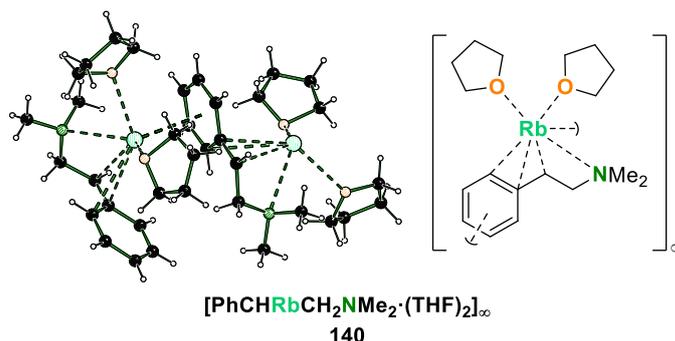
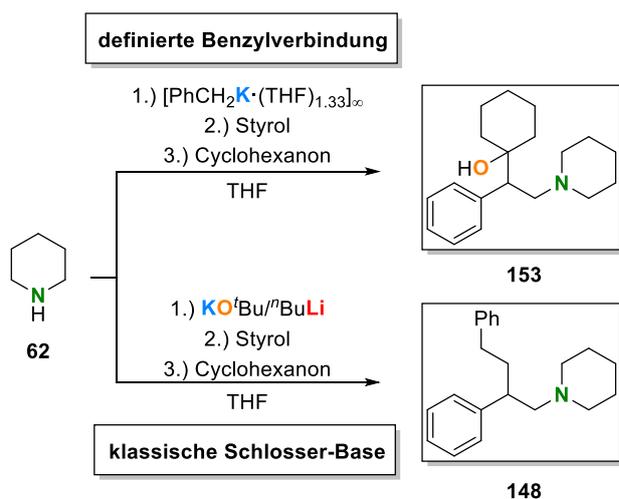


Abb. 5.7: Beispiel eines β -metallierten Phenethylamin-Derivats aus der Reihe Natrium bis Cäsium in der vorliegenden Arbeit.

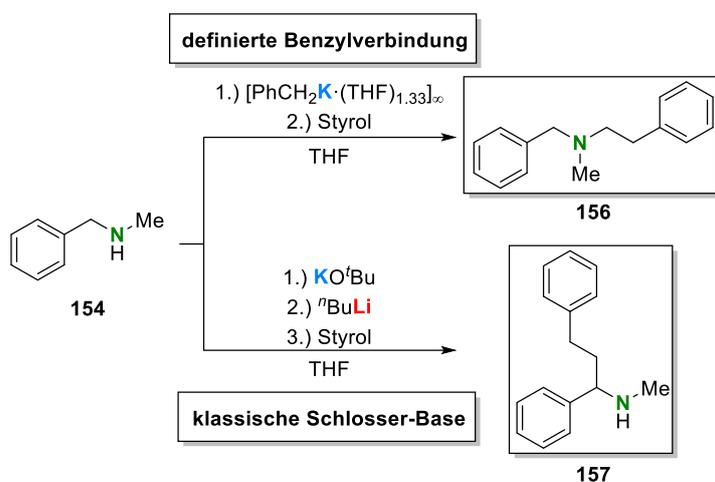
Lösung bestätigt werden (s. Abb. 5.7).

Darüber hinaus konnte nicht nur der **Metalleffekt**, sondern auch der **Beitrag des Amins zur Erhöhung der Stabilität** aminometallierter Produkte und die Struktur dieser evaluiert werden. Im Gegensatz zu bisherigen Synthesen konnten in dieser Arbeit erstmals **Hydroaminierungs- und Aminometallierungsreaktionen** unter **Verwendung definierter monometallischer Reagenzien** erfolgreich durchgeführt werden. Daraus erwuchs außerdem die Synthese eines **Derivats des Antidepressivums Venlafaxin**, die erstmalig in einer „Eintopf“-Reaktion realisiert werden konnte (s. Schema 5.3).



Schema 5.3: Synthese des Venlafaxin-Derivats unter Verwendung eines monometallischen Reagenzes vs. Bildung des Polymerisationsprodukts unter Einsatz der Lochmann-Schlosser-Base.

Ein auftretendes **Problem** bei Reaktionen mit Styrol war die einsetzende **anionische Polymerisationsreaktion**. Diese konnte jedoch durch Verwendung eines **sterisch anspruchsvollen Benzylamins kinetisch gehemmt** werden. Darüber hinaus konnten durch den gezielten Einsatz



Schema 5.4: Verwendetes Benzylamin zur kinetischen Unterdrückung der Polymerisationsreaktion sowie die Adressierung unterschiedlicher Funktionalitäten durch verschiedene Reagenzien.

bestimmter **Metallierungsreakgenzien** verschiedene **reaktive Gruppen** des Amins **adressiert** und eine Reaktion mit Styrol zu einer **C-C- und N-C-Bindungsknüpfung** vollzogen werden (s. Schema 5.4). Abschließend konnten in diesem Zusammenhang zwei **Molekülstrukturen von Alkalimetallpiperididen** im Festkörper erhalten werden, die zum Verständnis der Reaktion mit Doppelbindungssystemen beitragen können.

Lochmann-Schlosser-Basen

Lösungsmiteleinfluss

Des Weiteren konnten in dieser Arbeit nicht nur Informationen über neuartige, definierte monometallische Reagenzien erhalten, sondern das bekannteste bimetallische Reagenz zur Einführung schwerer Alkalimetalle in einem neuen Blickwinkel betrachtet werden. Die Kombination der Lochmann-Schlosser-Base mit **Methyl-tert-butylether** (MTBE) konnte erstmals systematisch untersucht und Erkenntnisse über die Struktur und Reaktivität des Metallreagenzes in diesem Ether gewonnen werden. Im Gegensatz zu THF zeichnet sich MTBE durch einen **größeren sterischen Anspruch**, vielmehr jedoch durch seine **höhere Stabilität** gegenüber hochreaktiven, superbasischen Verbindungen aus. Während sich THF bereits bei -50 °C in Gegenwart von LICKOR-Systemen zersetzt, kann MTBE bis zu einer Temperatur von -20 °C funktionalisiert werden. Die Deprotonierung erfolgt dabei bevorzugt an der Methylgruppe, wie anhand von Abb. 5.8 ersichtlich wird. Die Isolierung und Charakterisierung reiner und **gemischter Alkalimetallalkoholatverbindungen** mit MTBE verdeutlicht, dass die **gleichen**

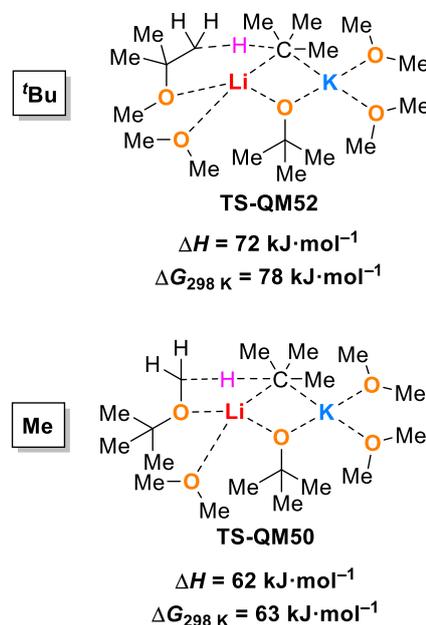


Abb. 5.8: Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe vs. Deprotonierung der Methylgruppe; [M062X/6-31+G(d)].

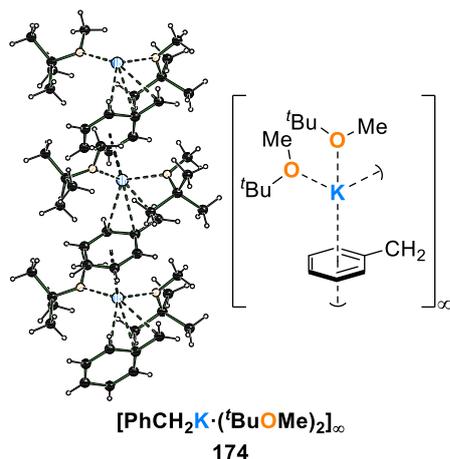


Abb. 5.9: Darstellung des MTBE-solvatisierten Benzylkaliums, das ein 1D-Koordinationspolymer ausbildet.

Struktur motive wie bei Verwendung von THF oder Diethylether ausgebildet werden. **Metallorganische Intermediate** mit MTBE hingegen weisen entweder **kleinere** oder **ungewöhnliche Struktur motive** auf (s. Abb. 5.9). Im Fall einer Benzylkaliumverbindung konnte, statt eines 2D-Koordinationspolymers in THF, ein 1D-Koordinationspolymer in MTBE erhalten werden. In ersten Reaktivitätsstudien erwies sich MTBE im Vergleich mit THF als **reaktionsträger** und **weniger selektiv**. Dies zeigt sich insbesondere, wenn es in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird oder monometallische beziehungsweise natriumhaltige Superbasen eingesetzt werden. Nichtsdestotrotz konnte ein erheblicher **Einfluss** auf die **Produktbildung** einzelner Testsubstrate verifiziert werden.

Reaktive Spezies

Vor dem Hintergrund, dass der Reaktionsmechanismus der Lochmann-Schlosser-Base noch immer Gegenstand aktueller Untersuchungen ist, sollte im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen werden, eine weitere reaktive Spezies des bimetallichen Systems zu isolieren und diese auch auf die Metalle Rubidium und Cäsium auszuweiten. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es durch die **Metallierung** von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**185**) eine **Molekülstruktur im Festkörper** zu isolieren und zu charakterisieren, die über **alle Komponenten** des typischen **LICKOR-Systems** verfügt: **Lithium**, **Kalium**, **Alkoholat** und **Carbanion**. Die in Abb. 5.10 gezeigte Verbindung **186** ist erst die vierte bimetalliche Molekülstruktur, die diese Merkmale aufweist und röntgenkristallographisch untersucht werden konnte. Darüber hinaus weist das isolierte superbasische Strukturmotiv eine **Planarchiralität** mit definierter Konfiguration auf und ist somit die erste **enantiomerenreine Lochmann-Schlosser-Base**, die selektiv synthetisiert und isoliert werden konnte. Erste experimentelle Untersuchungen hinsichtlich der **Deprotonierung** von **Toluol** und damit einhergehenden Bestätigungen eines **superbasischen Verhaltens** waren erfolgreich. Unterstützende **quantenchemische Berechnungen** verdeutlichten außerdem, dass die **Deprotonierung verschiedener Substrate** unter Verwendung

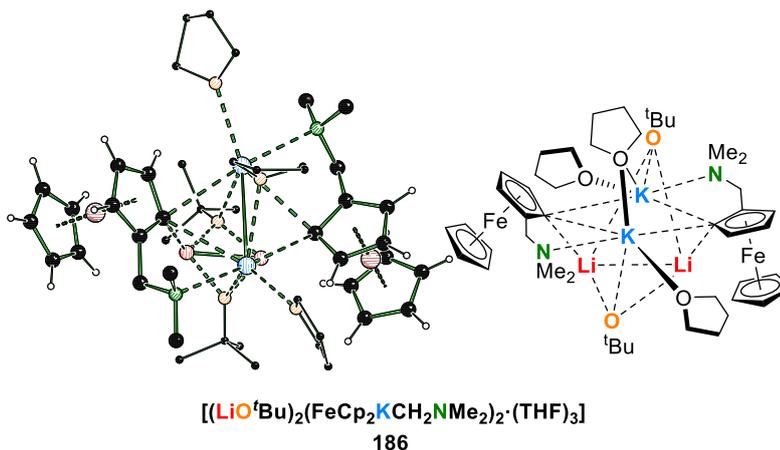
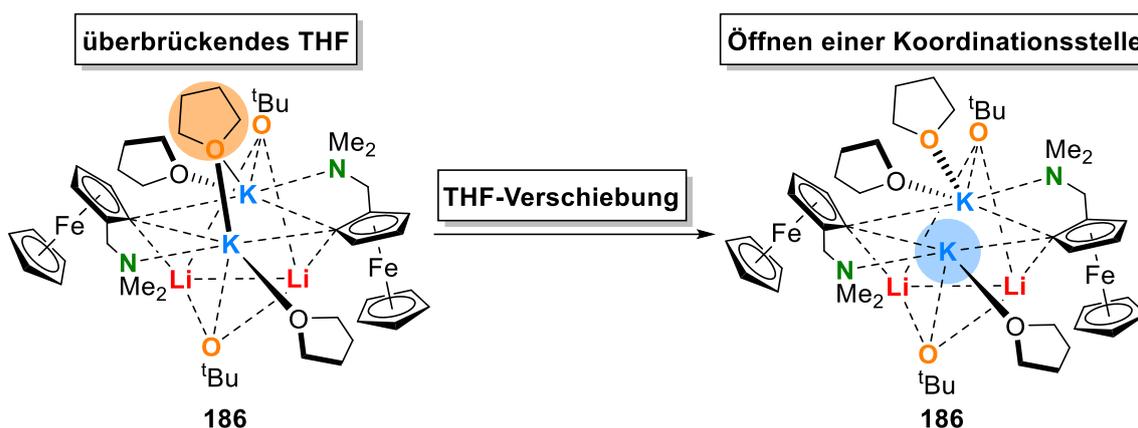


Abb. 5.10: Molekülstruktur im Festkörper der ferrocenbasierten Lochmann-Schlosser-Base **186**.

sichtlich der **Deprotonierung** von **Toluol** und damit einhergehenden Bestätigungen eines **superbasischen Verhaltens** waren erfolgreich. Unterstützende **quantenchemische Berechnungen** verdeutlichten außerdem, dass die **Deprotonierung verschiedener Substrate** unter Verwendung

einer reinen Ferrocenylkaliumspezies zwar thermodynamisch günstiger ist, diese jedoch auch mit der ferrocenbasierten Lochmann-Schlosser-Base **ablaufen** sollten. Die strukturelle Besonderheit eines **überbrückenden THF-Moleküls** könnte zudem zur **Erklärung der Interaktion eines Substrates mit der reaktiven Spezies** dienlich sein (s. Schema 5.5). Aufgrund der knapp bemessenen Ressourcen im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnten genauere Untersuchungen diesbezüglich nicht mehr durchgeführt werden. Trotzdem sind **Informationen** über die Rolle des überbrückenden THF-Moleküls von **großer Relevanz**, da sie auch auf andere Systeme, wie beispielsweise die **Benzylmetall-Alkoxid-Addukte**, **übertragbar** sein könnten.



Schema 5.5: Erklärungsansatz für das superbasische Verhalten von Verbindung **186** durch eine Verschiebung des überbrückenden THF-Moleküls und die damit einhergehende Öffnung einer Koordinationsstelle am Kaliumzentrum. (links: Lewisformel der Molekülstruktur **186**; rechts: potientes reaktives Isomer).

Nebenprodukte

Die Verwendung der Lochmann-Schlosser-Base birgt, wie in Kapitel 4.1 bereits erwähnt, nicht nur Vorteile. Durch die gebildeten und eingesetzten Alkoholate können **Nebenprodukte** entstehen, die die Metalle aus der Reaktion entfernen. Innerhalb der Synthesen mit Lochmann-Schlosser-Basen gelang es in dieser Arbeit, verschiedene **bimetallische Alkalimetall-Alkoholat-Aggregate** erstmals zu isolieren und strukturell zu charakterisieren (s. Abb. 5.11). Infolge einer **THF-Zersetzung** konnte ein **gemischtes Lithium-Natrium-Alkoholat** erhalten werden, welches die **Bedeutung** einer **kontrollierten Reaktionsführung** bei tiefen Temperaturen unter Verwendung einer Lochmann-Schlosser-Base in THF unterstreicht. Weiterhin konnten **rubidium-** und **cäsiumhaltige „Harnisch“-Motiv-Aggregate** gemischter Alkoholate aus THF kristallisiert und strukturell charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den nicht koordinierten „Harnisch“-Strukturmotiven weisen diese eine **Aufweitung** ihrer Polyederstruktur auf, was sogar zu einer **strukturellen Umwandlung** des Cäsium-Derivats führt. Insgesamt verdeutlichen die isolierten Verbindungen und deren Stöchiometrie, inwiefern überschüssiges oder unreaktiertes schweres **Alkalimetallalkoholat** in Verbindung mit gebildetem Lithiumalkoholat aus der Reaktion **entfernt** wird und warum die Wahl des richtigen **stöchiometrischen Verhältnisses** aus Lithiumorganyl und Alkalimetallalkoholat von enormer Bedeutung sein kann.

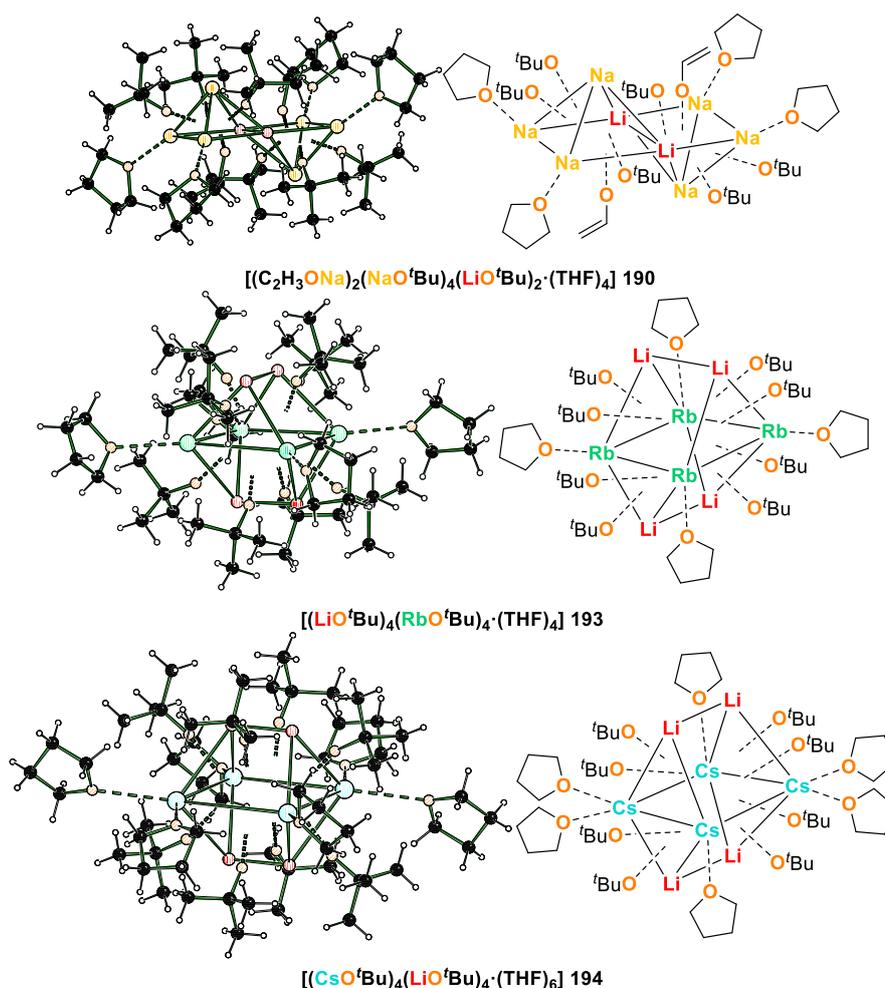


Abb. 5.11: Im Rahmen dieser Arbeit isolierte gemischte Alkalimetall-Alkoholat-Aggregate.

Resümee

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit vielfältige neue Beispiele alkalimetallhaltiger Organylverbindungen synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden. Das Spektrum der Untersuchungen erstreckte sich dabei von der Untersuchung neuer **Alkalimetallbenzylverbindungen** für Deprotonierungsreaktionen über den **Einfluss des Metalls** auf die elektronische Struktur verschiedener Benzylanionen bis hin zur Anwendung im Bereich der **Allylsilane**, deren Reaktion mit Elektrophilen hinsichtlich ihrer Regio- und Stereochemie untersucht wurde. Darüber hinaus konnte ein Einblick in den **Präliithierungskomplex** einer **mehrfachmetallierten Spezies** erhalten werden, um diese mechanistisch besser verstehen zu können. Weitere Fortschritte wurden bei der Synthese pharmazeutisch relevanter **Phenethylamine** unter entscheidendem Einfluss des gewählten Reagenzes erzielt. Neben neuen Reagenzien konnte die bereits etablierte **Lochmann-Schlosser-Mischung** in einer neuen Perspektive, inklusive Isolierung einer **reaktiven Spezies**, betrachtet und mechanistisch relevante Erkenntnisse gewonnen werden. Die präsentierten Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass neben den klassischen Vertretern der Lithiumorganyle auch die alkalimetallorganischen Reagenzien der höheren Homologe einen entscheidenden Einfluss in der organischen Synthesechemie aufweisen.

6 Experimentaltteil

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Transformationen mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien (Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsiumorganyle sowie Natrium-, Kalium, Rubidium-, Cäsiumalkoholate, reines Rubidium, reines Cäsium und Chlorsilane) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der *Firma Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ($1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar) ausgeheizt. Die Handhabung sämtlicher oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte ebenfalls unter einer Argonatmosphäre.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Für die Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden die Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Tetrahydrofuran, Methyl-*tert*-Butylether, Diethylether sowie Toluol über Natriumdraht getrocknet, vor Verwendung destilliert und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Tetrahydrofuran sowie Diethylether wurden vorher bereits über KOH gelagert. Der hohe Wassergehalt des Tetrahydrofurans erforderte außerdem eine Vordestillation über Natriumdraht.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der lithiumorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Die als Feststoff oder in Lösung eingesetzten Alkalimetallalkoholate waren Erzeugnisse der Firmen *Sigma Aldrich GmbH*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics* und *ABCR*. Rubidium- sowie Cäsium-*tert*-butanolat wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert und unter Argonatmosphäre gelagert. Sofern Natrium- und Kalium-*tert*-butanolat nicht als Lösung eingesetzt wurden erfolgte vor Verwendung eine Sublimation der Feststoffe. Alle flüssigen Reagenzien (Chlorsilane, Ketone, Amine, Phenylethylene, Pinene) wurden vor Verwendung destillativ aufgereinigt. Die Lösungsmittel für NMR-spektroskopische Untersuchungen waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH*, *Deutero*, sowie *Eurisotop*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und das verwendete Wasser war entionisiert. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Sigma Aldrich GmbH*, *FLUKA*, und *ABCR*. Die Metallampullen der Alkalimetalle Rubidium und Cäsium wurden von *Prof. Dr. Florian Kraus* von der Philipps-Universität Marburg zur Verfügung gestellt.

6.1.1.4 Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Aufreinigung wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.040–0.075 nm) der Firma *Merck* verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung am Rotationsverdampfer destilliert. Die eingesetzten Lösungsmittelgemische sind in den jeweiligen Arbeitsvorschriften angegeben.

6.1.1.5 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm).

6.1.1.6 Kugelrohrdestillation

Für einige destillative Aufreinigungen wurde eine *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* verwendet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

6.1.1.7 In situ FTIR-Spektroskopie

Es wurde das *ReactIR 700* der Firma *Mettler Toledo* verwendet. Die Sonde, ausgestattet mit einem *DiComp (diamond-composite)* Probenkopf, ist an eine AgX 6 mm x 1.5 m Glasfaser (Silberhalogenid) gekoppelt. Die Messung erfolgte in einem Wellenzahlenbereich von 3000 cm⁻¹ bis 650 cm⁻¹ bei einer Auflösung von 4 Wellenzahlen. Die Scanoption lag hier jeweils bei Autoselekt. Die digitale Auswertung erfolgte mit der geräteeigenen Software *iC IR 7.1*.

6.1.1.8 Mikrowelle

Für die Mikrowellenreaktionen wurde das Gerät *Discover SP* der Firma *CEM GmbH* verwendet. Es wurden 10 mL und 35 mL Reaktionsgefäße aus Borosilikatglas mit Silikondeckeln genutzt. Die Regulierung der Energie erfolgte über eine Temperatursteuerung. Die Parameter Temperatur, Energie, Zeit sowie die äußere Kühlung mittels Druckluft (*PowerMAX*) wurden variiert. Die Druckbegrenzung lag bei 17.2 bar und die Rührleistung war auf Stufe „hoch“ eingestellt.

6.1.2 Allgemeine Messtechniken

6.1.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 500.2 MHz, 600.3 MHz), Bruker Avance NEO (500.2 MHz) und Agilent DD2 (499.88 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (CHCl₃, $\delta = 7.26$ ppm), Benzol-*d*₆ (C₆D₅H, $\delta = 7.16$ ppm), Toluol-*d*₈ (C₇D₇H, $\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$ ppm), THF-*d*₈ (C₄D₇HO, $\delta = 1.72, 3.58$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

^1H -NMR-DOSY Messungen

Spektrometer Bruker Avance NEO (500.2 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Toluol- d_8 ($\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$, $\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$ ppm); Messtemperatur 0 °C. Für die Gradienten wurde eine lineare Verteilung der relativen Gradientenstärke von 3% bis 98% in 32 Schritten gewählt. Die maximale Stärke des Gradienten wurde zuvor mittels 1D-DOSY-Experimenten bestimmt.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 600.3 MHz) und Bruker Avance NEO (500.2 MHz). Messtemperatur ca. 25 °C und 0 °C. Die ^7Li -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR-DOSY Messungen

Spektrometer Bruker Avance NEO (500.2 MHz). Messtemperatur 0 °C. Für die Gradienten wurde eine lineare Verteilung der relativen Gradientenstärke von 3% bis 98% in 32 Schritten gewählt. Die maximale Stärke des Gradienten wurde zuvor mittels 1D-DOSY-Experimenten bestimmt.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 500.2 MHz, 600.3 MHz) und Agilent DD2 (499.88 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform- d_1 (CHCl_3 , $\delta = 77.2$ ppm), Benzol- d_6 (C_6D_6 , $\delta = 128.1$ ppm), Toluol- d_8 ($\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$, $\delta = 20.4, 125.1, 128.0, 128.9, 137.5$ ppm), THF- d_8 ($\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$, $\delta = 25.3, 67.2$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch 2D-Experimente (HSQC, HMBC) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den jeweiligen Zuordnungen enthalten und nicht extra aufgeführt. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 600.3 MHz). Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettssignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung ($\{^1\text{H}\}$).

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz). Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettssignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung ($\{^1\text{H}\}$).

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben [$^nJ_{(x,y)}$:Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n-Bindungen entfernten Kern Y]. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und

Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, br. s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett, td = Triplett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, m = Multipllett.

Die Kohlenstoffzentren der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffzentrum in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffzentrum in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffzentrum in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffzentrum in *para*-Position.

Die ^1H -NMR-DOSY-Messungen sowie die ^7Li -DOSY-Messungen wurden von Herrn *Johannes Kleinheider* durchgeführt.

6.1.2.2 Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse wurde das Gerät *vario MICRO cube* der Firma *elementar* verwendet. Wenn möglich wurden bei literaturunbekannten Verbindungen die Anteile der jeweiligen Elemente einer Verbindung in Prozent angegeben.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn *Markus Hüffner* durchgeführt.

6.1.2.3 Massenspektrometrie

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgende Temperaturprogramme lagen den Messungen zugrunde: Methode A: [80 °C (1 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C·min⁻¹, 170 °C (2.5 min) – 250 °C (1 min) mit 50 °C·min⁻¹]; Methode B: [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹]; Methode C: [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C·min⁻¹]; Methode D: [50 °C (0.5 min) – 290 °C (2 min) mit 20 °C·min⁻¹]; Methode E: [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹]; Methode F: [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min) mit 40 °C·min⁻¹] EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S , ^{120}Sn).

6.1.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ und Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ 3.0 Mo bzw. Cu von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite*^[199] (v2018.7-2, v2019.1-0 und v2019.11-0) und integrierte Programme *SAINT* (V8.40A; Integration) und *SADABS* (2018/7; Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Zur weiteren Bearbeitung wurden die *SHELX*-Programme verwendet.^[200] Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe mit dem Programm *SHELXT*^[201], die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*^[202]. Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallsstrukturdaten erfolgte mit Programm *OLEX²* v1.5.^[203] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang zu finden: U_{eq} ist definiert als ein

Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$ für CH_2 und CH und mit $U_{iso}(H) = -1.5 U_{eq}(C)$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12}]$.

Die Wasserstoffatome wurden, wenn nicht anders unter Kapitel 6.1.3 angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Bei besonderer Güte der Daten wurden die Strukturen durch ein *Hirshfeld Atom Refinement*^[204] mit Hilfe des in *OLEX²* v1.5 implementierten Programms *NoSpherA2*^[205] sowie unter Einbeziehung von *ORCA*^[206] mit der Methode *PBE0*^[207] und einem auf die Struktur angepassten Basissatz verfeinert.

Die Einkristalle der metallierten Spezies wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*^[208] unter einem *SMZI270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCRC*) wurden die Kristalle auf einem *MicroMount*, *MicroLoop* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen* montiert und anschließend zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und gemessen.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack*-Parameter).

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Folgende Wasserstoffatome der röntgenkristallographisch untersuchten Verbindungen wurden in der Differenz-Fourier Karte gefunden und frei verfeinert. Weiterhin ist angegeben, ob eine Verfeinerung mit *NoSpherA2* möglich war. Die entsprechenden Datensätze sind im Anhang zu finden. Die kristallographischen Daten für die Verbindungen **92**, **93**, **94** und **144** wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) als zusätzliche Veröffentlichungsnummern hinterlegt (s. Tabelle 6.1). Kopien dieser Daten können kostenlos angefordert werden bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Fax: 144-(0)1223-336033 oder E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

92: H1A und H1B.

94: H1A und H1B.

57: H1A und H1B.

101: H1A, H1B, H8A und H8B.

104: H1; *NoSpherA2*-Verfeinerung möglich.

105: H1–H15; *NoSpherA2*-Verfeinerung möglich.

107: H25A.

108: NoSpherA2-Verfeinerung möglich.

109: H8A, H8B, H8C, H9A, H9B, H9C, H10A, H10B und H10C; NoSpherA2-Verfeinerung möglich.

114: H1–H32; NoSpherA2-Verfeinerung möglich; Multipol-Verfeinerung von Frau *Annika Münch* durchgeführt.

118: H1, H2, H3A, H3B, H16, H17, H18A und H18B.

123: H1, H2, H3A und H3B.

140: H1.

142: H8A und H8B.

143: H1–H13.

153: H1 und H2.

174: H1A und H1B.

175: H3, H13A und H13B.

190: H1, H2A und H2B.

194: H1–H12, H26–H28.

Tabelle 6.1: CCDC Veröffentlichungsnummern der röntgenkristallographisch aufgeklärten Verbindungen.

Verbindung	CCDC Veröffentlichungsnummern
92	2051649
93; 100	2051670; 2052133
94	2051720
144	2051743

6.1.4 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe folgender Programme durchgeführt: Die Moleküle, sofern diese nicht aus Molekülstrukturen im Festkörper transferiert werden konnten, wurden mit dem Interface *GaussView* 6.0^[209] modelliert und ein *Gaussian Job File* (gjf, Eingabedateien) erstellt. Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen *Gaussian 09* Revision E.01^[210] sowie mit *Gaussian 16* Revision B.01.^[211] Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte, wenn nicht anders angegeben, keine imaginären Frequenzen für die Miniumstrukturen. Die quantenchemischen Berechnungen wurden unter Verwendung der Basissätze 6–31+G(d)^[212], 6–311+G(d)^[213], 6–311+G(2d,p)^[214] und def2-tzvp^[176] sowie der Hybrid-DFT-Funktionale *B3LYP*^[174] und *M062X*^[215] durchgeführt. Sofern eine Dispersionskorrektur nicht in dem Funktional inbegriffen gewesen ist, wurde eine zusätzliche Dispersionskorrektur *D3* nach *Grimme* verwendet.^[175] Die NBO-Analysen^[216] wurden mit *Gaussian 16* durchgeführt. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel* 4.32^[217], die Visualisierung der Molekülorbitale mit den Programmen *MOLDEN*^[218] und *IboView*^[219]. Erhaltene Elektronendichten wurden für die *QTAIM*-Analysen mit dem Programm *AIMAll*^[220] ausgewertet sowie visualisiert. Die Auswertung erfolgte durch Frau *Rana Seymen*.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktkorrekturen (ZPE), freien Enthalpien (ΔH) und Standard-Gibbs-Energien (ΔG) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Dabei wurden als Bedingungen für die Temperatur 298.15 K (Raumtemperatur) und für den Druck 1 bar (Normaldruck) gewählt.

6.1.5 Farblegende

In der folgenden Tabelle 6.2 sind die verwendeten RGB Farbcodes für die Farbgebung der entsprechenden Atome in Lewis-Strukturen, *Molekel*-Bildern oder *Schakal*-Bildern aufgeführt.

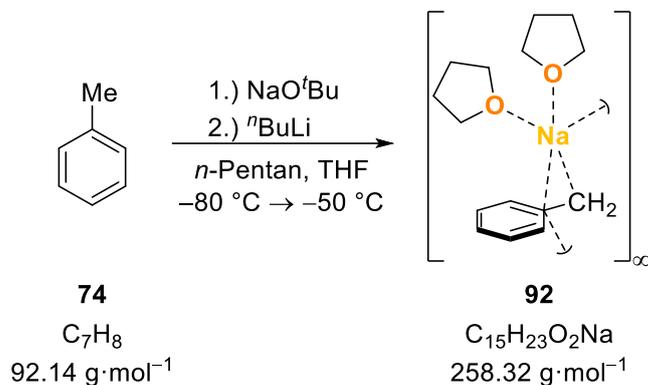
Tabelle 6.2: RGB-Farbcode der Atome in dieser Arbeit.

Element	R		G		B	
	Dezimal	%	Dezimal	%	Dezimal	%
 H	255	0.7	255	0.7	255	0.7
 Li	255	1.0	0	0	0	0
 C	0	0.25	0	0.25	0	0.25
 N	0	0	127	0.5	0	0
 O	255	1.0	127	0.5	0	0
 Na	255	1.0	191	0.75	0	0
 Si	127	0.5	0	0	127	0.5
 Cl	0	0	127	0.5	0	0
 K	0	0	128	0.5	255	1.0
 Rb	0	0	204	0.8	107	0.4
 Sn	0	0	128	0.5	192	0.75
 Cs	0	0	210	0.8	210	0.8

6.2 Synthesevorschriften

6.2.1 Synthese neuartiger THFsolvatierter Alkalimetall-Benzylverbindungen

6.2.1.1 Kristallisation von 92

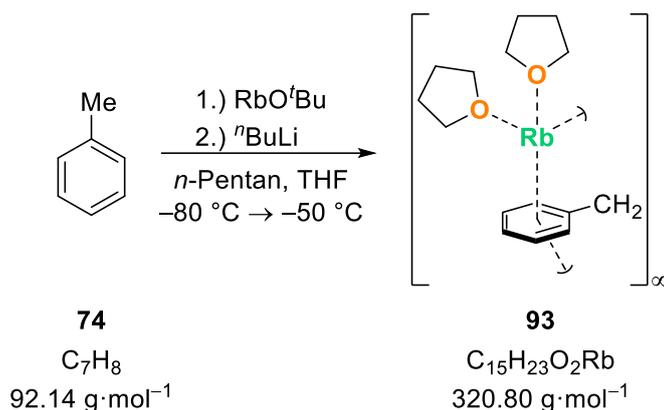


Zu einer Suspension aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 0.5 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 2.0 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die entstandene gelbe Lösung wurde langsam auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend mit *n*-Pentan (1.0 mL) überschichtet. Nach sechs Tagen bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Nadeln der Verbindung **92** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle im Feinvakuum bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet, um eine Zersetzung durch das Entfernen des co-kristallisierten THFs zu vermeiden. Die Verbindung **92** konnte in einer Ausbeute von 77% (198 mg, 0.77 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.1.2.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 1.76 - 1.79$ [m, 16H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 1.93 [s, 2H; C(CH_2)], 3.60 – 3.64 [m, 16H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 5.02 – 5.06 (m, 1H; H_{para}), 5.85 – 5.89 (m, 2H; H_{ortho}), 6.14-6.18 (m, 2H; H_{meta}) ppm.

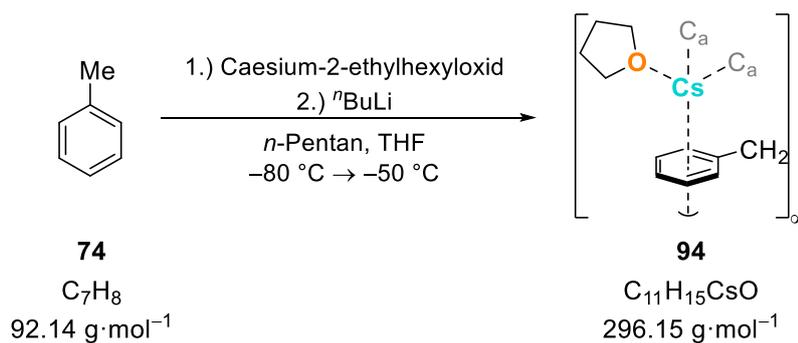
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 26.6$ [8C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)] 41.1 (1C, CNaCH₂), 68.4 [8C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 100.4 (1C; C_{para}), 113.4 (2C; C_{ortho}), 126.3 (2C; C_{meta}), 157.7 (1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.1.2 Kristallisation von 93



Zu einer Suspension aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 158 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat bei 0 °C wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Es fiel sofort ein orange-roter Feststoff aus, der nach 30 Minuten mit *n*-Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Anschließend wurde der Feststoff in frisch getrocknetem THF aufgenommen, auf -80 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet. Nach einem Tag bei -80 °C konnten rote Nadeln der Verbindung **93** erhalten werden. Aufgrund der schwachen THF-Metallbindung waren die Kristalle bei Raumtemperatur nicht gewichtsstabil, jedoch konnte mit einer gekühlten Probe die Ausbeute von 83% (266 mg, 0.83 mmol) abgeschätzt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.1.2.

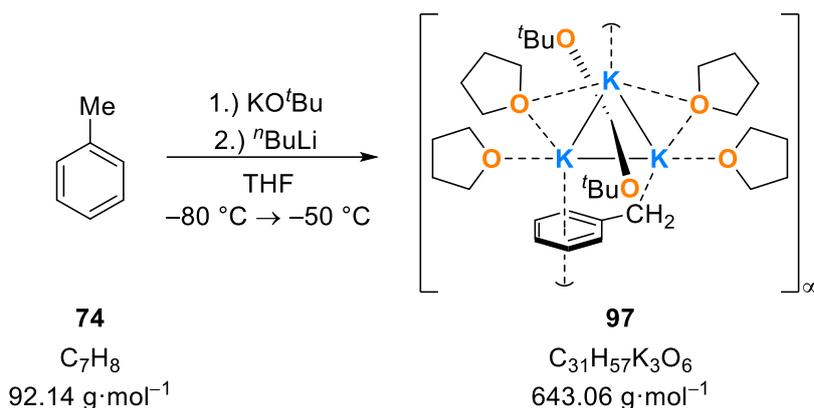
¹H-NMR	(400.1 MHz, THF- <i>d</i> ₈): $\delta = 1.76 - 1.79$ [m, 4H; β -CH ₂ (THF)], 2.25 [s, 2H; C(CH ₂)], 3.60 - 3.64 [m, 4H; α -CH ₂ (THF)], 4.70 (tt, ³ J _{H,H} = 6.6 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.0 Hz, 1H; H _{para}), 5.47 (dd, ³ J _{H,H} = 8.6 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.2 Hz, 2H; H _{ortho}), 6.02 (dd, ³ J _{H,H} = 8.6 Hz, ³ J _{H,H} = 6.6 Hz, 2H; H _{meta}) ppm.
{¹H}¹³C-NMR	(100.64 MHz, THF- <i>d</i> ₈): $\delta = 26.5$ [2C; β -CH ₂ (THF)] 54.6 (1C, CRbCH ₂), 68.4 [2C; α -CH ₂ (THF)], 95.2 (1C; C _{para}), 111.4 (2C; C _{ortho}), 130.9 (2C; C _{meta}), 153.2 (1C; C _{ipso}) ppm.

6.2.1.3 Kristallisation von **94**

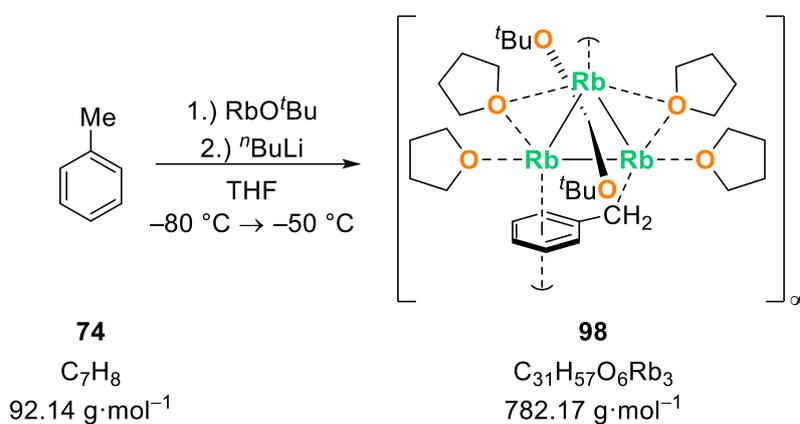
Zu einer Suspension aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 1.25 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 0.8 M in Octan/Toluol) Cäsium-2-ethylhexyloxid bei 0 °C wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Es fiel sofort ein orange-roter Feststoff aus und nach 30 Minuten wurde das restliche Lösungsmittel entfernt, der Niederschlag mit *n*-Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der orange-rote Feststoff in frischem THF gelöst, auf -80 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet. Nach eintägiger Lagerung bei -80 °C bildeten sich orangefarbene Plättchen von Verbindung **94**. Aufgrund der schwachen THF-Metallbindung waren die Kristalle bei Raumtemperatur nicht gewichtsstabil, aber mit einer kalten Probe konnte eine Ausbeute von 71% (210 mg, 0.71 mmol) abgeschätzt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.1.2.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_6): $\delta = 1.76 - 1.79$ [m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 2.29 [s, 2H; C(CH_2)], 3.60 – 3.64 [m, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 4.68 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H; H_{para}), 5.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 2H; H_{ortho}), 6.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.74 MHz, THF- d_6): $\delta = 26.5$ [2C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 56.3 (1C, CCsCH_2), 68.4 [2C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 94.6 (1C; C_{para}), 112.7 (2C; C_{ortho}), 131.0 (2C; C_{meta}), 154.1 (1C; C_{ipso}) ppm.

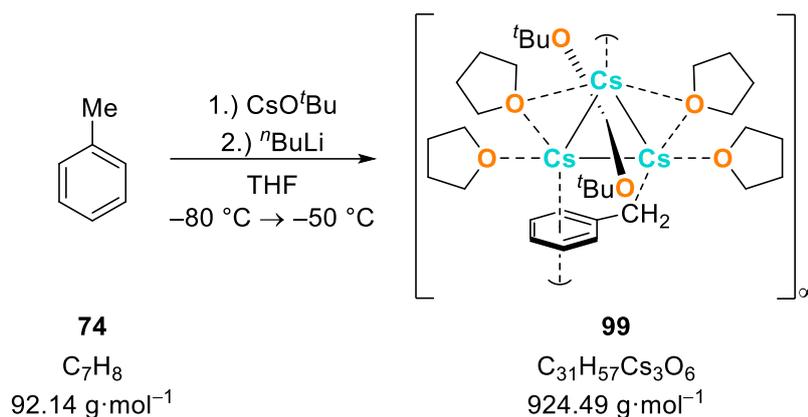
6.2.1.4 Kristallisation von **97**

Zu einer Lösung aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 336 mg (3.00 mmol, 3.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach zwei Tagen bildeten sich gelbe Plättchen der Verbindung **97**. Zwischen den gelben Platten wurden außerdem rote Nadeln des in der eigenen Arbeitsgruppe bereits untersuchten Benzylkalium-THF-Solvats erhalten, was darauf hindeutet, dass die Verbindung nicht selektiv kristallisiert. Daher konnte weder eine Ausbeute noch ein reines NMR-Spektrum von **97** bestimmt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.2.

6.2.1.5 Kristallisation von **98**

Zu einer Lösung aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 475 mg (3.00 mmol, 3.0 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach einer Woche bildeten sich orangefarbene Nadeln der Verbindung **98**. Neben der gewünschten Verbindung **98** kristallisierten auch **93** und **100** aus, einmal als rote Nadeln **93** und einmal als orangefarbene Blöcke **100** was darauf hinweist, dass die Verbindung nicht selektiv kristallisiert. Daher konnte weder eine Ausbeute noch ein reines NMR-Spektrum von **98** bestimmt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.2.

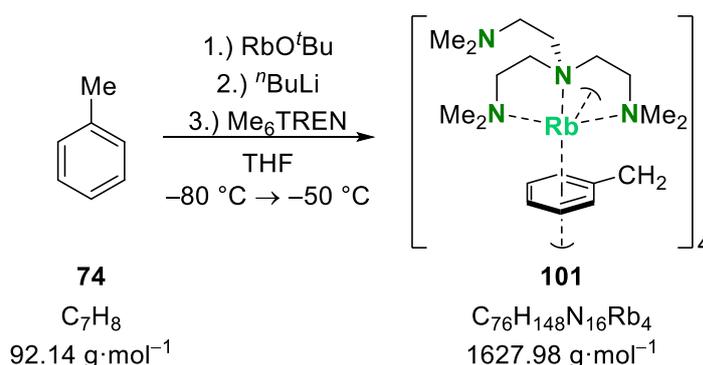
6.2.1.6 Kristallisation von 99



Zu einer Lösung aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 618 mg (3.00 mmol, 3.0 Äquiv.) Caesium-*tert*-butanolat bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach einem Tag bildete sich ein orangefarbener Niederschlag. Der Feststoff wurde von der Mutterlauge separiert, mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach der Zugabe von frisch getrocknetem THF löste sich der Feststoff und wurde erneut bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einem Tag konnten orangefarbene Blöcke der Verbindung **99** erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert nicht selektiv, da auch orangefarbene Plättchen der Verbindung **94** auskristallisierten. Daher konnte weder eine Ausbeute noch ein reines NMR-Spektrum von **99** bestimmt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.2.

6.2.2 Synthese von Benzylrubidium und -caesium mit Me_6TREN

6.2.2.1 Kristallisation von 101



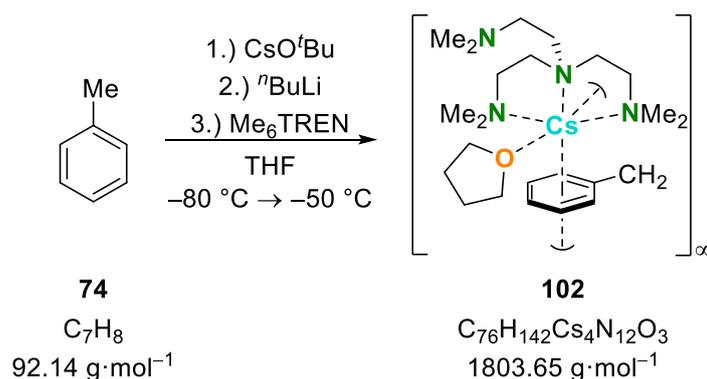
Zu einer Suspension aus 0.11 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 158 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv) Rubidium-*tert*-butanolat bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die entstandene orange-rote Suspension wurde für 30 Minuten gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das überschüssige Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit kaltem *n*-Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff

wurde in frischem THF aufgenommen, auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 0.27 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me6TREN) versetzt. Die rote Lösung wurde daraufhin mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einem Tag konnten orangefarbene Plättchen der Verbindung **101** erhalten werden. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **101** konnte mit einer Ausbeute von 81% (331 mg, 0.81 mmol) isoliert werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.3.

$^1\text{H-NMR}$ (499.88 MHz, THF- d_6): δ = 2.15 [s, 18H; N(CH₃)₂], 2.23 [s, 2H; C(CH₂)], 2.30 [t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.8 Hz, 6H; NCH₂CH₂N(CH₃)₂], 2.55 [t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.8 Hz, 6H; NCH₂CH₂N(CH₃)₂], 4.67 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.6 Hz, 1H; H_{para}), 5.46 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, 2H; H_{ortho}), 6.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 1.5 Hz, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.71 MHz, THF- d_6): δ = 46.4 [6C; N(CH₃)₂], 54.3 (1C; CCH₂), 54.6 [3C; NCH₂CH₂N(CH₃)₂], 59.4 [3C; NCH₂CH₂N(CH₃)₂], 94.8 (1C; C_{para}), 111.8 (2C; C_{ortho}), 130.5 (2C; C_{meta}), 153.8 (1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.2.2 Kristallisation von **102**



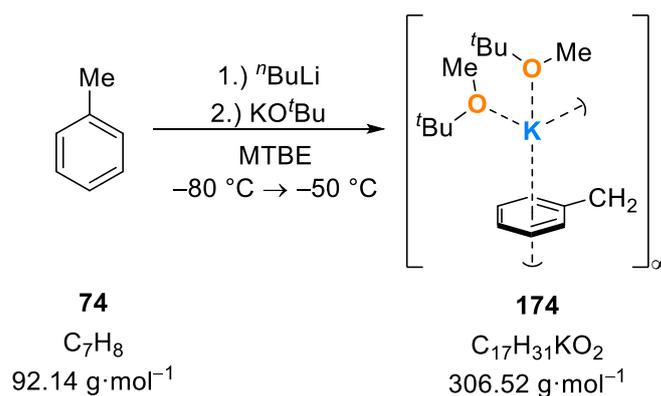
Zu einer Suspension aus 0.10 mL (0.96 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 197 mg (0.96 mmol, 1.0 Äquiv.) Caesium-*tert*-butanolat bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.46 mL (1.14 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die entstandene orange-rote Suspension wurde für 30 Minuten gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das überschüssige Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit kaltem *n*-Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in frischem THF aufgenommen, auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 0.25 mL (0.96 mmol, 1.0 Äquiv.) Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me6TREN) versetzt. Die rote Lösung wurde daraufhin mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einem Tag konnten orangefarbene Plättchen der Verbindung **102** erhalten werden. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **102** konnte mit einer Ausbeute von 54% (235 mg, 0.52 mmol) isoliert werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.3.

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.85 - 1.87$ [m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 2.24 [s, 18H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.34 [s, 2H; $\text{C}(\text{CH}_2)$], 2.38 [t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.63 [t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.69 – 3.71 [m, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 4.81 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H; H_{para}), 5.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H; H_{ortho}), 6.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.94 MHz, THF- d_8): $\delta = 26.6$ [2C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 46.5 [6C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 54.6 [3C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 56.8 (1C; CCH_2), 59.4 [3C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 68.4 [2C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)] 95.2 (1C; C_{para}), 112.7 (2C; C_{ortho}), 131.3 (2C; C_{meta}), 153.8 (1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.3 Synthese von Alkalimetall-Benzylverbindungen mit etherischen Lösungsmitteln

6.2.3.1 Kristallisation von 174



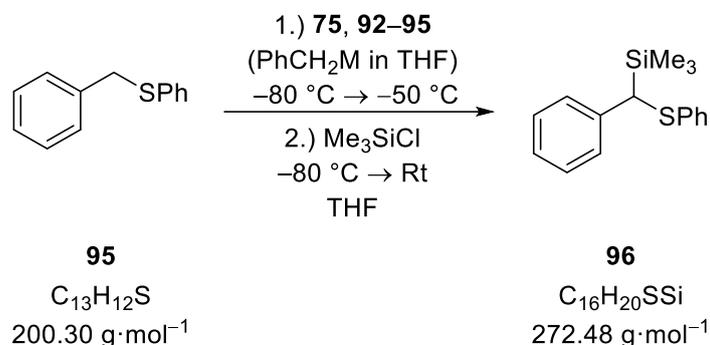
Zu einer Lösung aus 0.10 mL (0.96 mmol, 1.0 Äquiv.) Toluol und 56 mg (0.50 mmol, 0.5 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat in MTBE bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.48 mL (1.20 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde langsam auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für eine Woche bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Daraufhin konnten orangefarbene Kristalle der Verbindung **174** erhalten werden. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **174** konnte mit einer Ausbeute von 67% (205 mg, 0.67 mmol) isoliert werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.8.7.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.12$ [s, 9H; $\text{O}(\text{CH}_3)_3$], 2.22 [s, 2H; $\text{C}(\text{CH}_2)$], 3.11 [s, 3H; $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$], 4.75 (br. s, 1H; H_{para}), 5.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H; H_{ortho}), 6.05 – 6.08 (m, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_8): $\delta = 27.2$ [3C; $\text{O}(\text{CH}_3)_3$], 34.9 [1C; $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$], 52.3 (1C, CCH_2), 72.5 [1C; $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$], 95.3 (1C; C_{para}), 111.0 (2C; C_{ortho}), 130.3 (2C; C_{meta}), 153.2 (1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.4 Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (95) mit THF-solvatisierten Alkalimetallbenzylverbindungen

6.2.4.1 Synthese von Benzyl(trimethylsilyl)phenylsulfid (96)



Es wurden die THF-solvatisierten Benzylmetallverbindungen **75** und **92–94** (s. Tabelle 6.3) in THF (2 mL) gelöst und auf –80 °C gekühlt. Daraufhin wurden 110 mg (0.55 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzylphenylsulfid hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei maximal –50 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut auf –80 °C abgekühlt und mit 0.34 mL (2.73 mmol, 5.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan wurden versetzt. Die Reaktionslösung wurde nun für weitere 2 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (2 mL) beendet und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Eine einfach Filtersäule (SiO₂, *n*-Pentan zu Et₂O) ergab das Produkt **96** als farbloses Öl in sehr guten Ausbeuten (s. Tabelle 6.4).

Tabelle 6.3: Art und Menge der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
92 [PhCH ₂ Na(THF) ₂]	(1.09 mL, 1.09 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
75 [PhCH ₂ K(THF) _{1.33}]	(1.09 mL, 1.09 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
93 [PhCH ₂ Rb(THF) ₂]	(1.09 mL, 1.09 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
94 [PhCH ₂ Cs(THF) _{0.5}]	(1.09 mL, 1.09 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)

Tabelle 6.4: Produktausbeute in Abhängigkeit des Alkalimetalls.

Metall	Ausbeute
Na	148 mg (98%)
K	134 mg (90%)
Rb	135 mg (91%)
Cs	138 mg (93%)

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.12$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.77 (s, 2H; PhCHSi), 7.02 – 7.32 (m, 10H; H_{ar}) ppm.

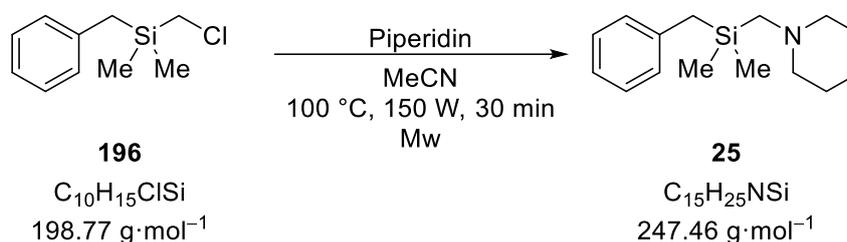
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 41.1 (1C; PhCHS), 125.4 (1C; C_{para}), 125.6 (1C; C_{para}), 127.7 (2C; C_{meta}), 128.0 (2C; C_{meta}), 128.4 (2C; C_{ortho}), 128.7 (2C; C_{ortho}), 138.4 (1C; C_{ipso}), 141.3 (1C; C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.6$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_{\text{R}} = 13.78$ min); m/z (%): 272 (83) (M^+), 257 (1) [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$], 199 (32) [$(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{S})^+$], 195 (40) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{SSi})^+$], 73 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+$].

6.2.5 Synthese des Benzylsilans **25** und metallierter Derivate

6.2.5.1 Synthese von Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**25**)



Es wurden 4.95 mL (25.16 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan in Acetonitril (10 mL) vorgelegt und 4.98 mL (50.31 mmol, 2.0 Äquiv.) Piperidin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 100 °C und 150 W für 30 min in der Mikrowelle gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **25** konnte als klare, leicht viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 91% (5.64 g, 22.79 mmol) erhalten werden.

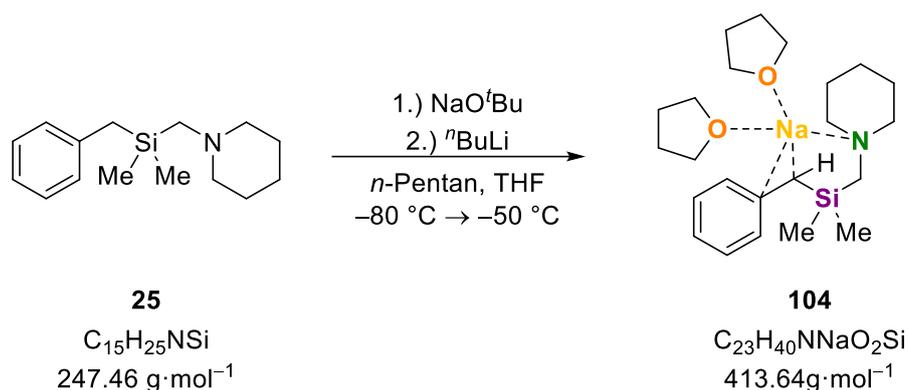
¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 0.02 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.29 – 1.32 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.50 – 1.56 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.82 [s, 2H; Si(CH₃)₂CH₂N], 2.09 (s, 2H; PhCH₂Si), 2.28 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 6.88 – 7.11 (m, 4H; *H*_{ortho}, *H*_{meta}), 7.19 (s, 1H; *H*_{para}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, C₆D₆): δ = –2.5 [2C; Si(CH₃)₂], 24.6 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 25.9 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 27.2 [1C; Si(CH₃)₂CH₂Ph], 50.2 [1C; Si(CH₃)₂CH₂N], 59.2 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 124.8 (1C; C_{para}), 128.9 (2C; C_{meta}), 129.0 (2C; C_{ortho}), 140.8 (1C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): δ = –1.1 [1Si; CH₂Si(CH₃)₂CH₂] ppm.

GC/EI-MS Methode C, (70 eV, *t*_R = 12.65 min); *m/z* (%): 247 (2) (M⁺), 232(3) [(M–CH₃)⁺], 156 (49) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺].

6.2.5.2 Kristallisation von 104

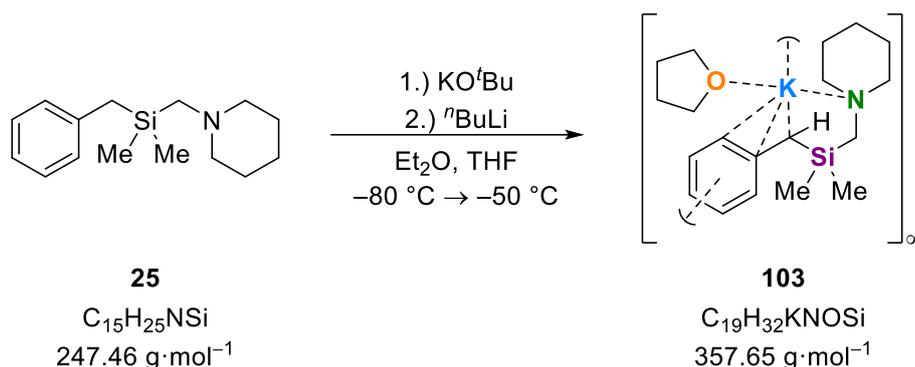


Zu einer Lösung aus 100 mg (0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und 0.20 mL (0.40 mmol, 1.0 Äquiv., 2.0 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat in 1.0 mL THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.16 mL (0.40 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach fünf Tagen bildeten sich gelbe Plättchen der Verbindung **104**. Die Einkristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **104** konnte mit einer Ausbeute von 63% (103 mg, 0.25 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.

^1H -NMR (600.29 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.05$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.21 – 1.27 [m, 2H; NCH₂CH₂CH₂], 1.50 – 1.56 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.70 (s, 1H; PhCHSi), 1.76 – 1.78 [m, 4H; β -CH₂ (THF)], 1.88 [s, 2H; Si(CH₃)₂CH₂N], 2.39 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 3.61 – 3.63 [m, 4H; α -CH₂ (THF)], 5.54 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H; H_{para}), 6.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2H; H_{ortho}), 6.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (150.94 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.5$ [2C; Si(CH₃)₂], 23.0 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.2 [2C; β -CH₂ (THF)], 27.1 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 39.5 (1C; PhCHSi), 55.4 [1C; Si(CH₃)₂CH₂N], 59.4 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 68.0 [2C; α -CH₂ (THF)], 105.9 (1C; C_{para}), 129.3 (4C; C_{ortho} , C_{meta}), 157.7 (1C; C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (119.26 MHz, THF- d_8): $\delta = -18.0$ [1Si; CH₂Si(CH₃)₂CH₂] ppm.

6.2.5.3 Kristallisation von **103**

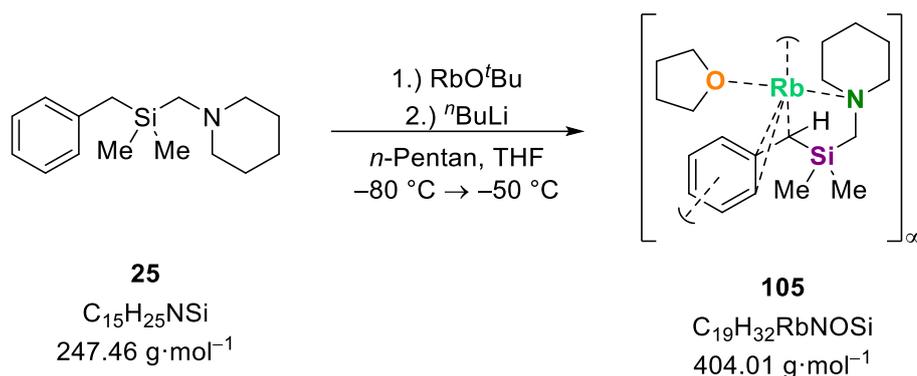
Zu einer Lösung aus 100 mg (0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und 1.00 mL (1.00 mmol, 2.5 Äquiv., 1.0 M in THF) Kalium-*tert*-butanolat in 2.0 mL Diethylether bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.40 mL (1.00 mmol, 2.5 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Wochen konnten gelb-orangefarbene Einkristalle der Verbindung **103** erhalten werden. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **103** konnte mit einer Ausbeute von 80% (114 mg, 0.32 mmol) isoliert werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, THF- d_6): $\delta = -0.07$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.35 (br. s, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.47 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.76 – 1.79 [m, 4H; β -CH₂ (THF)], 1.83 [s, 2H; Si(CH₃)₂CH₂N], 1.89 (s, 1H; PhCHSi), 2.34 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 3.61 – 3.63 [m, 4H; α -CH₂ (THF)], 5.35 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 1H; H_{para}), 6.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1 \text{ Hz}$, 1H; H_{ortho}), 6.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 1H; H_{ortho}), 6.34 (m, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.94 MHz, THF- d_6): $\delta = 0.8$ [2C; Si(CH₃)₂], 24.8 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.2 [2C; β -CH₂ (THF)], 27.2 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 48.9 (1C; PhCHSi), 55.1 [1C; Si(CH₃)₂CH₂N], 59.3 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 68.0 [2C; α -CH₂ (THF)], 103.1 (1C; C_{para}), 114.5 (1C; C_{ortho}), 119.0 (1C; C_{ortho}), 129.5 (1C; C_{meta}), 129.6 (1C; C_{meta}), 157.9 (1C; C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.26 MHz, THF- d_6): $\delta = -19.5$ [1Si; CH₂Si(CH₃)₂CH₂] ppm.

6.2.5.4 Kristallisation von 105



Zu einer Lösung aus 100 mg (0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und 63 mg (0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat in 1.0 mL THF bei $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.16 mL (0.40 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium gegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde auf $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet und bei $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen bildeten sich gelbe Blöcke der Verbindung **105**. Die Einkristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **105** konnte mit einer Ausbeute von 78% (125 mg, 0.31 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.

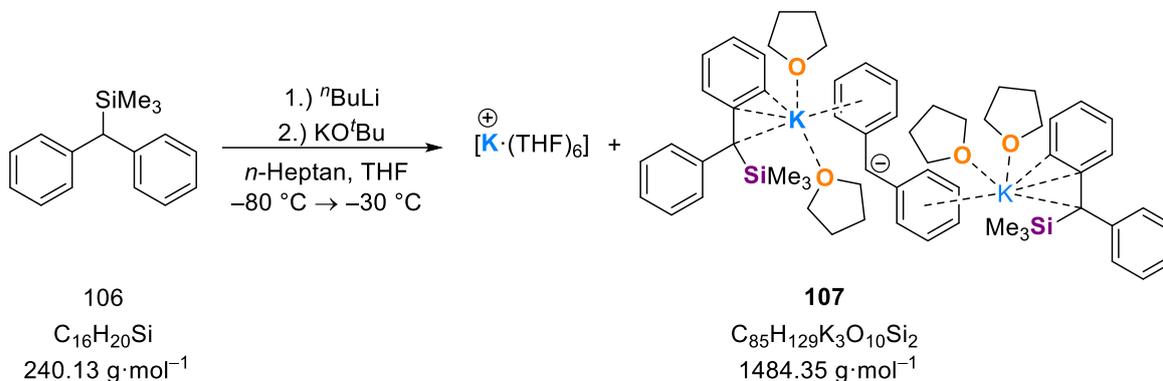
$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.07$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.36 (br. s, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.47 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.76 – 1.78 [m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 1.83 [s, 2H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}$], 1.94 (s, 1H; PhCHSi), 2.35 (br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.61 – 3.63 [m, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 5.31 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$, 1H; H_{para}), 6.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H; H_{ortho}), 6.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 67.8 \text{ Hz}$, 1H; H_{ortho}), 6.27 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H; H_{meta}), 6.34 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.94 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.7$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.7 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 [2C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 27.2 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 50.7 (1C; PhCHSi), 54.9 [1C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}$], 59.2 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 68.0 [2C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 102.3 (1C; C_{para}), 114.7 (1C; C_{ortho}), 119.2 (1C; C_{ortho}), 128.6 (1C; C_{meta}), 128.8 (1C; C_{meta}), 158.4 (1C; C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.26 MHz, THF- d_8): $\delta = -19.6$ [1Si; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$] ppm.

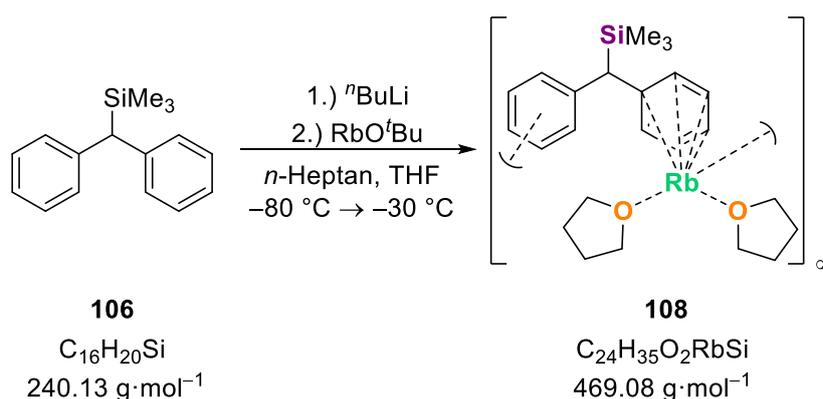
6.2.6 Synthese von metallierten und funktionalisierten Benzhydrylsilanen

6.2.6.1 Synthese von 107 als Solvens-separiertes Ionenpaar



Es wurden 200 mg (0.83 mmol, 1.0 Äquiv.) Diphenyl(trimethyl)silan in *n*-Heptan (2 mL) vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 205 mg (1.83 mmol, 2.2 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat und 0.73 mL (1.83 mmol, 2.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Alkoholats in *n*-Heptan wurde das Reaktionsgemisch mit THF (0.5 mL) versetzt und bis maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Daraufhin wurde die rote Reaktionslösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach 14 Tagen bildeten sich gelbe Blöcke der Verbindung **106**. Die schwache THF-Metallbindung sowie die hohe Instabilität des Solvens-separierten Ionenpaares verhinderten die Bestimmung der Ausbeute und eine weitere Charakterisierung, da sich die Kristalle auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ schnell zersetzten. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.1.

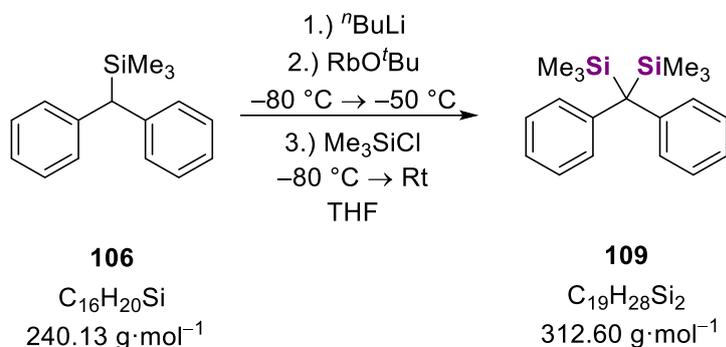
6.2.6.2 Synthese von 108



Es wurden 200 mg (0.83 mmol, 1.0 Äquiv.) Diphenyl(trimethyl)silan in *n*-Heptan (2 mL) vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Daraufhin wurde die farblose Lösung mit 290 mg (1.83 mmol, 2.2 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat und 0.73 mL (1.83 mmol, 2.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Alkoholats wurde THF (0.5 mL) hinzugegeben und die entstandene rote Reaktionslösung für 1 h bei maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurden die metallierte Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach drei Tagen konnten orangefarbene Blöcke der Verbindung **108** erhalten werden. Die Si-C-Bindung des Produktes wurde bei höheren

Temperaturen durch Reste des eingesetzten Alkoholats gespalten, sodass eine Ausbeute nicht bestimmt werden konnte. Auch der Versuch einer NMR-spektroskopischen Untersuchung war nicht erfolgreich. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.1.

6.2.6.3 Synthese von Diphenylbis(trimethylsilyl)methan (**109**)



200 mg (0.83 mmol, 1.0 Äquiv.) Diphenyl(trimethyl)silan wurden in THF (2 mL) gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 290 mg (1.83 mmol, 2.2 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat zugegeben und die Suspension so lange gerührt bis eine klare Lösung entstand. Daraufhin wurden 0.73 mL (1.83 mmol, 2.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft und für 2 h bei maximal $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde die rote Reaktionslösung erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 0.42 mL (3.32 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt. Durch die Zugabe von Wasser (10 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in Diethylether (5 mL) aufgenommen. Langsames verdampfen des Lösungsmittels ergab das Produkt **109** in quantitativer Ausbeute >99% (260 mg, 0.83 mmol) als farblose Kristalle. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.1.

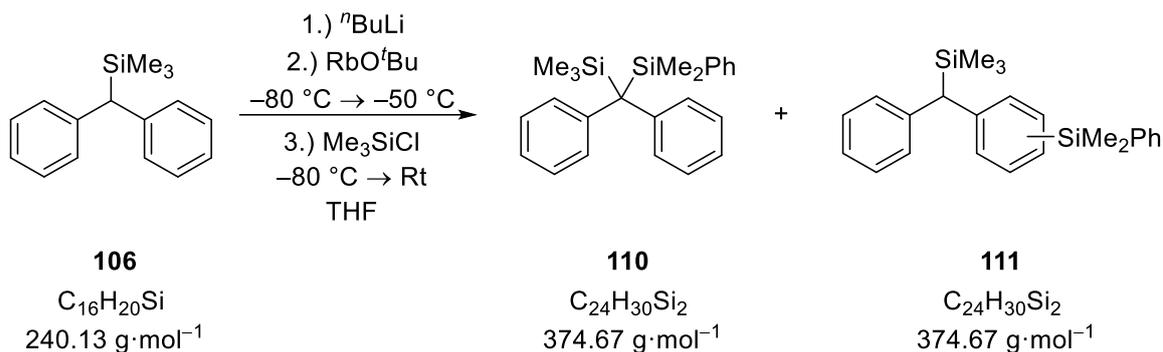
$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.08$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 7.17 – 7.24 (m, 2H; H_{ar}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.9$ [6C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 124.3 (2C; C_{para}), 127.5 (4C; C_{ortho}), 131.2 (4C; C_{meta}), 146.1 (2C; C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.1$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS Methode B, (70 eV, $t_{\text{R}} = 14.49$ min); m/z (%): 312 (11) (M^+), 297 (8) [($\text{M}-\text{CH}_3$) $^+$], 224 (100) [($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si}$) $^+$], 165 (6) [($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Si}$) $^+$], 73 (47) [($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$) $^+$].

6.2.6.4 Synthese von 110 und 111



200 mg (0.83 mmol, 1.0 Äquiv.) Diphenyl(trimethyl)silan wurden in THF (2 mL) gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 290 mg (1.83 mmol, 2.2 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat zugegeben und die Suspension so lange gerührt bis eine klare Lösung entstand. Daraufhin wurden 0.73 mL (1.83 mmol, 2.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft und für 2 h bei maximal $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde die rote Reaktionslösung erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 0.42 mL (3.32 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt. Durch die Zugabe von Wasser (10 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ($T = 185\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) aufgereinigt. Es konnte ein Produktgemisch aus **110** und **111** als farbloses, viskoses Öl erhalten werden. Die Produkte wurden via GC/EI-MS identifiziert.

110:**GC/EI-MS**

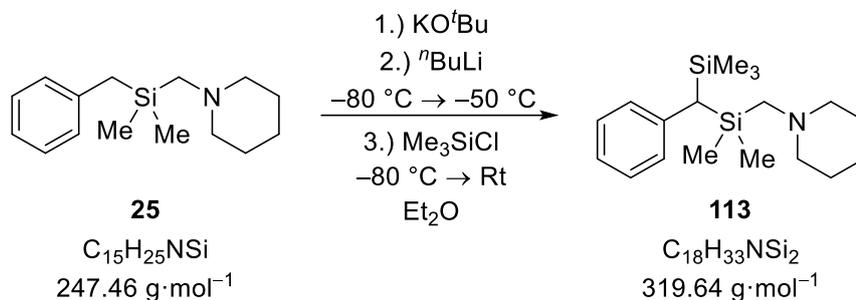
Methode E, (70 eV, $t_R = 19.46\text{ min}$): m/z (%) = 359 (3) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 239 (1) $[(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Si})^+]$, 224 (100) $[(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si})^+]$, 135 (70) $[(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Si})^+]$, 73 (33) $[(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+]$.

111:**GC/EI-MS**

Methode E, (70 eV, $t_R = 19.17\text{ min}$): m/z (%) = 374 (2) (M^+), 239 (1) $[(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Si})^+]$, 224 (100) $[(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si})^+]$, 135 (83) $[(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Si})^+]$, 73 (15) $[(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+]$.

6.2.7 Synthese des disilylierten Benzylsilans **113** und metallierter Derivate

6.2.7.1 Synthese von Trimethylsilylbenzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**113**)



Es wurden 2.00 g (8.08 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in Diethylether (50 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde anschließend auf -80 °C gekühlt und mit 1.81 g (16.16 mmol, 2.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat sowie 6.47 mL (16.16 mmol, 2.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 1 h und einer maximalen Temperatur von -50 °C wurde das Reaktionsgemisch erneut auf -80 °C gekühlt und 2.55 mL (20.21 mmol, 2.5 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan zugetropft. Nach 2 h und vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung wurden Wasser sowie Diethylether (je 10 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer Kugelrohrdestillation ($T = 150\text{ °C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) konnte das Produkt **113** als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 90% (2.33 g, 7.30 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.03$ [s, 6H; Si(CH₃)₃], 0.04 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.14 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 1.32 – 1.37 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.49 – 1.55 (quint, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.62 [s, 1H; PhCHSi(CH₃)₃], 1.78 [d, ³J_{H,H} = 1.3 Hz, 2H; Si(CH₃)₂CH₂N], 2.23 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 6.96 (dd, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 2H; *H*_{ortho}), 7.02 (tt, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H; *H*_{para}), 7.17 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H; *H*_{meta}) ppm.

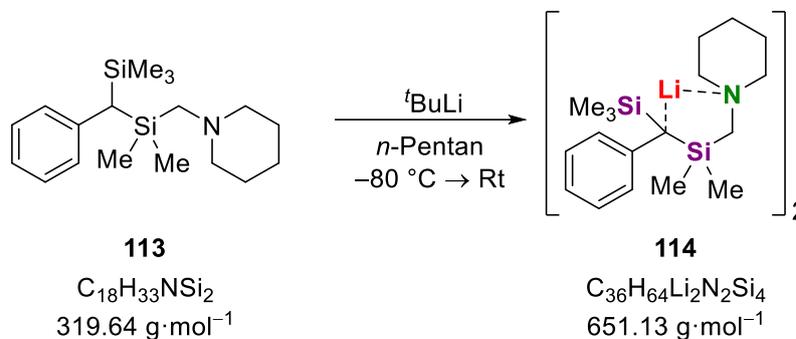
{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.0$ [1C; Si(CH₃)₂], -0.5 [1C; Si(CH₃)₂], 0.2 [3C, PhCHSi(CH₃)₃], 24.0 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.5 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 28.1 [1C; PhCHSi(CH₃)₃], 50.8 [1C; Si(CH₃)₂CH₂N], 58.6 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 123.4 (1C; *C*_{para}), 128.0 (2C; *C*_{meta}), 129.2 (2C; *C*_{ortho}), 143.0 (1C; *C*_{pso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.5$ [1Si; CH₂Si(CH₃)₂CH₂], 1.6 [1Si, PhCHSi(CH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 14.25\text{ min}$); m/z (%): 319 (3) (M⁺), 304(7) [(M-CH₃)⁺], 221 (2) [(C₁₂H₁₂Si₂)⁺], 156 (61) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (15) [(C₃H₉Si)⁺].

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 67.6%	H: 10.4%	N: 4.4%
	Gemessen:	C: 67.6%	H: 10.6%	N: 4.6%

6.2.7.2 Kristallisation von 114



Es wurden 0.20 g (0.63 mmol, 1.0 Äquiv.) (Trimethylsilyl)benzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und vorsichtig mit 0.40 mL (0.75 mmol, 1.2 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium überschichtet. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut. Über Nacht kristallisierte die Verbindung **114** in Form gelber Blöcke, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Einkristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) und im Vakuum getrocknet. (Trimethylsilyl)benzyl(lithio)(piperidinomethyl)dimethylsilan (**114**) konnte in einer Ausbeute von 86% (355 mg, 0.54 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.2.

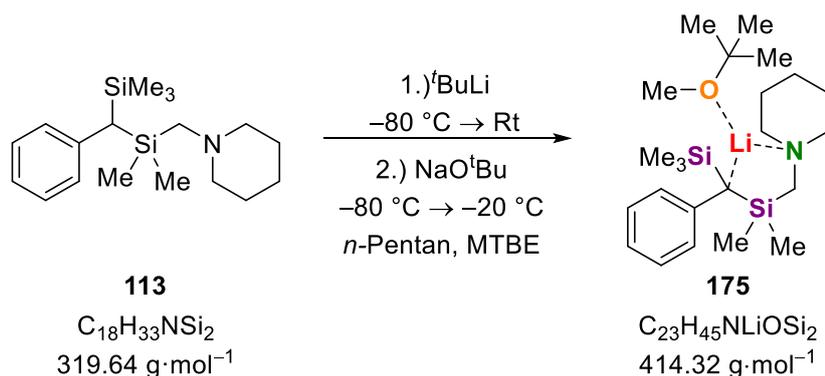
^1H -NMR (600.29 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ [s, 3H; $Si(CH_3)_2$], 0.43 [s, 3H; $Si(CH_3)_2$], 0.50 [s, 6H; $Si(CH_3)_3$], 1.19 – 1.23 (m, 2H; $NCH_2CH_2CH_2$), 1.46 – 1.64 (m, 4H; $NCH_2CH_2CH_2$), 1.72 [s, 2H; $Si(CH_3)_2CH_2N$], 1.90 (m, 4H; $NCH_2CH_2CH_2$), 6.63 (t, $^3J_{H,H} = 6.3 \text{ Hz}$, 1H; H_{para}), 7.02 (d, $^3J_{H,H} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H; H_{ortho}), 7.17 (d, $^3J_{H,H} = 12.6 \text{ Hz}$, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (150.94 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$ [1C; $Si(CH_3)_2$], 5.1 [1C; $Si(CH_3)_2$], 5.5 [3C, $PhCHSi(CH_3)_3$], 23.6 (1C; $NCH_2CH_2CH_2$), 25.1 (2C, $NCH_2CH_2CH_2$), 34.8 [1C; $PhCSi(CH_3)_3$], 56.4 [1C; $Si(CH_3)_2CH_2N$], 59.8 (2C, $NCH_2CH_2CH_2$), 114.5 (1C; C_{para}), 125.4 (2C; C_{ortho}), 130.4 (2C; C_{meta}), 157.4 (1C; C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR (233.30 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.18$ [1Li; $PhCHLiSi(CH_3)_3$] ppm.

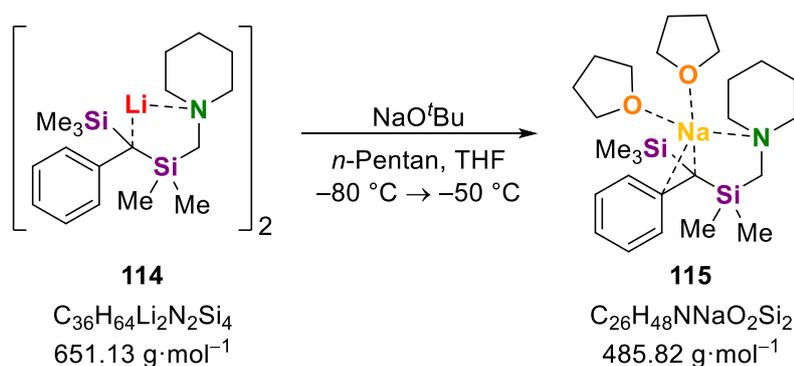
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (119.26 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.2$ [1Si; $CH_2Si(CH_3)_2CH_2$], -9.9 [1Si, $PhCHSi(CH_3)_3$] ppm.

6.2.7.3 Kristallisation von 175



Es wurden 100 mg (0.31 mmol, 1.0 Äquiv.) Trimethylsilylbenzyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) vorgelegt. Bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.32 mL (0.62 mmol, 1.2 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium hinzugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden Methyl-*tert*-Butylether (1 mL) und 30 mg (0.31 mmol, 1.0 Äquiv.) Natrium-*tert*-butanolat bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und dann bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach fünf Tagen bildeten sich farblose blockförmige Kristalle der Verbindung **175**. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und versucht im Vakuum zu trocknen. Aufgrund der schwachen THF-Metallbindung waren die Kristalle nicht gewichtsstabil und zersetzten sich auch bei tiefen Temperaturen, sodass keine Ausbeute bestimmt werden konnte. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war ebenfalls nicht möglich. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.8.7.

6.2.7.4 Kristallisation von 115

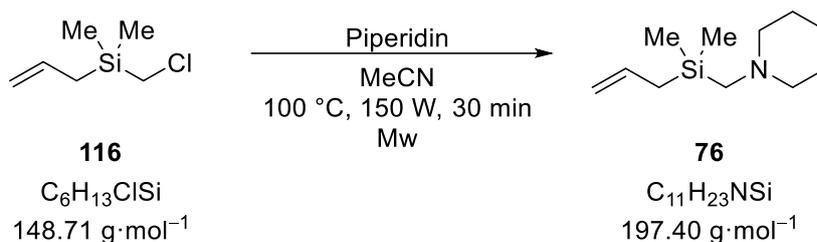


Es wurden 60 mg (0.18 mmol, 1.0 Äquiv.) Trimethylbenzylthio(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) vorgelegt und auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 0.18 mL (0.36 mmol, 2.0 Äquiv., 2.0 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat zugegeben und die entstandene orangefarbene Reaktionslösung bis maximal $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Danach wurde das Gemisch bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach acht Tagen entstanden farblose Plättchen der Verbindung **115**, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und versucht im Vakuum zu trocknen. Die schwache THF-Metallbindung erlaubte es weder eine

Ausbeute zu bestimmen, noch die Probe NMR-spektroskopisch zu untersuchen, da sich die Verbindung äußerst schnell zersetzte. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.2.

6.2.8 Synthese des Allylsilans **76**, metallierter sowie funktionalisierter Derivate

6.2.8.1 Synthese von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**)



Es wurden 5.00 mL (30.50 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(chlormethyl)dimethylsilan in Acetonitril (7 mL) vorgelegt und 7.55 mL (76.25 mmol, 2.5 Äquiv.) Piperidin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 100 °C und 150 W für 30 min in der Mikrowelle gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde danach über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer Kugelrohrdestillation ($T = 80 \text{ °C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) konnte das Produkt **76** als klare, leicht viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 84% (5.03 g, 25.49 mmol) erhalten werden.

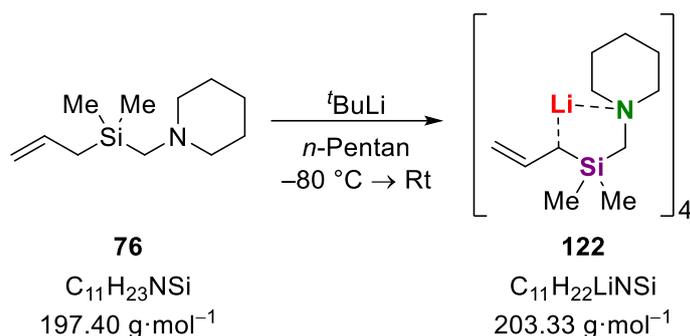
¹H-NMR (600.29 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.07$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.29 (br. s, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.52 (quint, ³J_{H,H} = 5.80 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.57 (dt, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 2H; SiCH₂CHCH₂), 1.85 (s, 2 H; SiCH₂N), 2.29 (br. s., 4H; NCH₂CH₂CH₂), 4.94 (t, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz 1H; CH₂CHCH₂Si) 4.96 (ddt, ²J_{H,H} = 8.2 Hz. ³J_{H,H} = 6.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H; CH₂CHCH₂Si), 5.85 (ddt, ³J_{H,H} = 16.5 Hz, ³J_{H,H} = 10.6, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H; SiCH₂CHCH₂) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.94 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.8$ [2C; Si(CH₃)₂], 23.9 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 24.7 (1C; SiCH₂CH), 27.2 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 50.3 (1C; SiCH₂N), 59.2 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 113.5 (1C; SiCH₂CH), 135.7 (1C; SiCH₂CHCH₂) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119.26 MHz, C₆D₆): $\delta = -1.9$ [1Si; Si(Me)₂] ppm.

GC/EI-MS Methode D, (70 eV, $t_R = 6.95 \text{ min}$): m/z (%) = 197 (5) (M⁺), 182 (6) [(M-CH₃)⁺], 168 (3) [(C₉H₁₇NSi)⁺], 156 (40) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 141 (5) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺].

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 66.9%	H: 11.7%	N: 7.1%
	Gemessen:	C: 66.7%	H: 12.0%	N: 7.1%

6.2.8.2 Kristallisation von **122**

Eine Lösung aus 197 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (1 mL) wurde auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 0.53 mL (1.00 mmol, 1.1 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einem Tag konnten farblose Blöcke der Verbindung **122** erhalten werden, die anschließend mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Allyllithio(piperidinomethyl)dimethylsilan (**122**) konnte in einer Ausbeute von 99% (202 mg, 0.99 mmol) erhalten werden.

NMR-spektroskopische Untersuchung in THF:

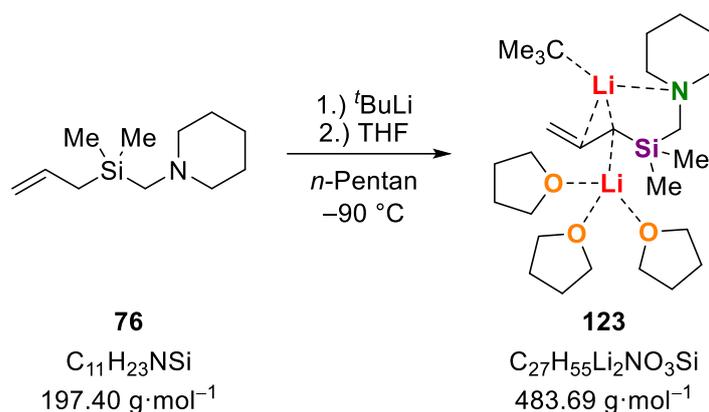
^1H -NMR (400.25 MHz, THF- d_6): $\delta = 0.14$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.49 – 1.57 (m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.70 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.19 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.65 \text{ Hz}$, 1H; SiCHCHCH_2), 1.90 [s, 2H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}$], 2.30 [br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 5.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 18.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 1.7 \text{ Hz}$; 1H, $\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2$), 6.06 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 18.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ 1H; SiCHCHCH_2) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.64 MHz, THF- d_6): $\delta = -2.2$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.9 [1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 24.7 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 24.8 (1C; CHCHCH_2Si), 51.4 (1C; SiCH_2N), 59.3 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 131.2 (1C, CHCHCH_2Si), 143.2 (CHCHCH_2Si) ppm.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR (233.30 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.82$ (1Li; $\text{LiCHCHCH}_2\text{Si}$) ppm.

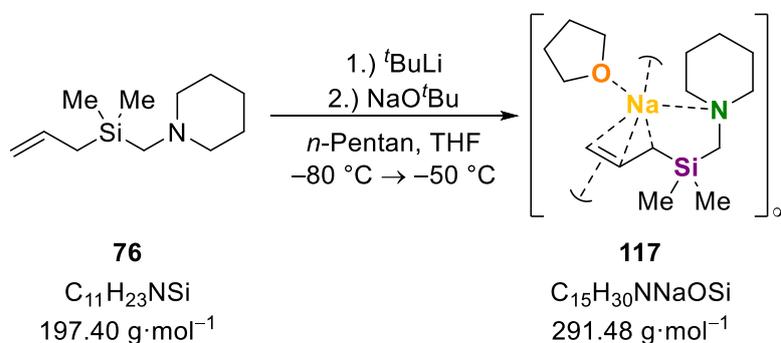
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.52 MHz, C_7D_8): $\delta = -10.6$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

6.2.8.3 Kristallisation von 123



Es wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) und 0.08 mL (1.02 mmol, 2.0 Äquiv.) THF vorgelegt und auf -90 °C abgekühlt. Im Anschluss wurden 0.32 mL (0.61 mmol, 1.2 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium hinzugegeben und Reaktionsgemisch bei -80 °C gelagert. Nach sechs Tagen konnten farblose Plättchen der Verbindung **123** erhalten werden. Aufgrund der schwachen THF-Metall Wechselwirkung und der hohen Temperatursensibilität der Verbindung konnten weder eine Ausbeute bestimmt noch spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.5.3.

6.2.8.4 Kristallisation von 117



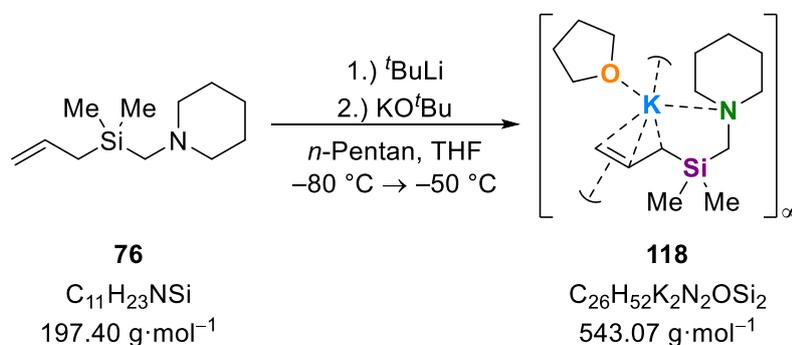
Es wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.32 mL (0.61 mmol, 1.2 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium zugetropft und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach einem Tag und erfolgter Kristallbildung wurde das Reaktionsgemisch erneut auf -80 °C gekühlt und 0.56 mL (1.12 mmol, 2.2 Äquiv., 2 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat zugegeben. Die nun gelbliche Lösung wurde langsam auf maximal -50 °C erwärmt und anschließend bei -80 °C gelagert. Nach fünf Tagen konnten gelbe Blöcke, geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse, der Verbindung **117** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die sodiierte Verbindung **117** konnte mit einer Ausbeute von 61% (90 mg, 0.31 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.5.1.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_6): $\delta = -0.11$ [s, 6H; Si(CH $_3$) $_2$], 1.35 – 1.41 (m, 2H; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1.53 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 4H; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1.73 (s, 1H; SiCHCHCH $_2$), 1.77 [m, 4H; α -CH $_2$ (THF)], 2.34 (br. s, 4H; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 2.64 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, 1H; SiCHCHCH $_{2\text{ex}}$), 3.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 14.8$ Hz, 1H; SiCHCHCH $_{2\text{en}}$), 3.62 [m, 4H; β -CH $_2$ (THF)], 6.61 (br. s, 1H; SiCHCHCH $_2$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_6): $\delta = 0.4$ [3C; Si(CH $_3$) $_2$], 22.7 (1C; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 27.1 (2C; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 51.2 (1C; SiCH $_2$ N), 56.8 (1C; CH $_2$ CHCHSi), 59.3 (2C; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 66.1 (1C, CH $_2$ CHCHSi), 148.2 (CH $_2$ CHCHSi) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, THF- d_6): $\delta = -10.6$ [1Si; Si(CH $_3$) $_2$] ppm.

6.2.8.5 Kristallisation von 118



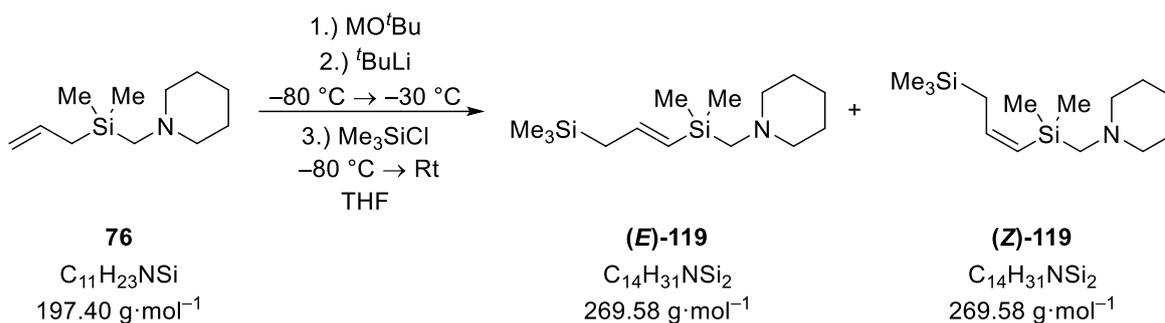
Es wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.32 mL (0.61 mmol, 1.2 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium zugetropft und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach einem Tag und erfolgter Kristallbildung wurde das Reaktionsgemisch erneut auf -80 °C gekühlt und 57 mg (0.56 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben. Die nun gelbe Lösung wurde langsam auf maximal -50 °C erwärmt und anschließend bei -80 °C gelagert. Nach sieben Tagen konnten farblose Plättchen, geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse, der Verbindung **118** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die metallierte Verbindung **118** konnte mit einer Ausbeute von 43% (121 mg, 0.22 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.5.1.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_6): $\delta = -0.10$ [s, 6H; Si(CH $_3$) $_2$], 1.34 – 1.40 (m, 2H; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1.54 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 4H; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1.71 (s, 2H; SiCH $_2$ N), 1.77 [m, 4H; α -CH $_2$ (THF)], 2.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz, 1H; SiCHCHCH $_2$), 2.32 (br. s, 4H; NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 2.75 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1H; SiCHCHCH $_{2\text{ex}}$), 3.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 14.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1H; SiCHCHCH $_{2\text{en}}$), 3.62 [m, 4H; β -CH $_2$ (THF)], 6.39 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H; SiCHCHCH $_2$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF-*d*₈): δ = 1.2 [3C; Si(CH₃)₂], 22.9 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 27.4 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 52.0 (1C; CH₂CHCHSi), 57.7 (1C; SiCH₂N), 59.4 (2C; N NCH₂CH₂CH₂), 66.5 (1C, CH₂CHCHSi), 148.3 (CHCHCH₂Si) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, THF-*d*₈): δ = -16.2 [1Si; Si(CH₃)₂] ppm.

6.2.8.6 Synthese von (*E*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan und (*Z*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan durch bimetallische Lochmann-Schlosser-Basenmischungen



Es wurde das Metallalkoholat (s. Tabelle 6.5) in THF (2 mL) vorgelegt, gelöst und auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 5 min stark gerührt. Danach wurden 0.54 mL (1.02 mmol, 2.0 Äquiv.) *tert*-Butyllithium vorsichtig hinzugegropft und das Reaktionsgemisch für 1 h bei maximal -50 °C gerührt. Dann wurde das Gemisch erneut auf -80 °C abgekühlt und mit 0.38 mL (2.02 mmol, 6.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt. Die entstandene farblose Lösung wurde daraufhin 2 h lang gerührt, auf Raumtemperatur aufgetaut sowie mit Wasser (2 mL) und Diethylether (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte ein Produktgemisch der Verbindungen (***E***-119 und (***Z***-119 als leicht gelbliches Öl erhalten werden. Die Ausbeute sowie die *E/Z*-Verhältnisse sind in Abhängigkeit des Metalls in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Tabelle 6.5: Art und Menge des eingesetzten Metallalkoholats.

Metallalkoholat	Menge
NaO ^t Bu	(0.51 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 2.0 M in THF)
KO ^t Bu	(1.02 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
RbO ^t Bu	(161 mg, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv.)
CsO ^t Bu	(210 mg, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv.)

Tabelle 6.6: Produktverhältnisse nach der Funktionalisierung des Silans **76** mit Chlor(trimethyl)silan in Abhängigkeit verschiedener Metalle bei der Metallierung mit der bimetalischen Lochmann-Schlosser Base.

Metall	Ausbeute Produktgemisch	<i>E/Z</i> - Verhältnis	Ausbeute <i>E</i>	Ausbeute <i>Z</i>
Na	118 mg (86%)	74:26	87 mg (63%)	31 mg (23%)
K	116 mg (84%)	96:4	111 mg (80%)	5 mg (4%)
Rb	94 mg (69%)	97:3	91 mg (67%)	3mg (2%)
Cs	74 mg (57%)	94:6	70 mg (51%)	4 mg (4%)

E-Isomer:

¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl₃): δ = -0.01 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.09 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.37 (br. s, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.56 – 1.57 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.63 [d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2H; (CH₃)₃SiCH₂CHCH], 1.95 (s, 2 H; SiCH₂N), 2.35 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 5.45 [d, ³J_{H,H} = 18.3 Hz, 1H; (CH₃)₂SiCHCH], 6.07 [dt, ³J_{H,H} = 18.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H; (CH₃)₃SiCH₂CHCH] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.94 MHz, CDCl₃): δ = -2.2 [2C; Si(CH₃)₂], -1.8 [3C; Si(CH₃)₃], 23.9 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.3 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 28.7 [1C; (CH₃)₃SiCH₂CHCH], 51.2 (1C; SiCH₂N), 58.6 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 126.7 (1C, CH₂CHCHSi), 144.9 (CH₂CHCHSi) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119.26 MHz, CDCl₃): δ = -10.8 [1Si; Si(CH₃)₂], 0.4 [1Si; Si(CH₃)₃] ppm.

Z-Isomer:

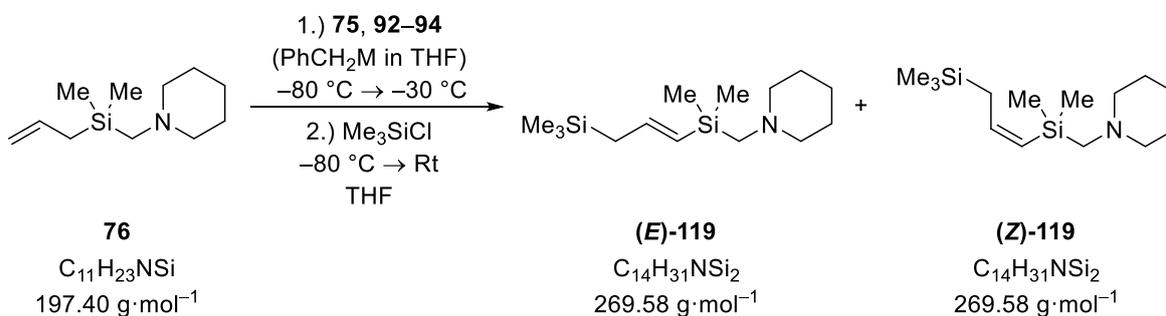
$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.02$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.10 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.37 (br. s, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.56 – 1.57 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.66 [dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}$], 1.97 (s, 2 H; SiCH_2N), 2.38 (br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 5.35 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 13.9$ Hz, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{SiCHCH}$], 6.36 [dt, $^3J_{\text{H,H}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.94 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.5$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -0.5 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.6 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.4 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.5 [1C; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}$], 50.0 (1C; SiCH_2N), 58.7 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 124.8 (1C, CH_2CHCHSi), 146.1 (CH_2CHCHSi) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.26 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.8$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.4 [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS γ -Produkte: Methode A, (70 eV, $t_R = 9.67$ min, 10.06 min): m/z (%) = 254 (4) [(M-CH₃)⁺], 196 (6) [(C₁₁H₂₃NSi)⁺], 156 (2) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 142 (16) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (21) [(C₃H₉Si)⁺].

6.2.8.7 Synthese von (*E*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan und (*Z*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan durch THF-solvatisierte Benzylmetallverbindungen



Es wurden die THF-solvatisierten Benzylmetallverbindungen **75, 92–94** (s. Tabelle 6.7) in THF (2 mL) gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Daraufhin wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 0.25 mL (2.02 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan wurden hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde nun für weitere 2 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (2 mL) und Diethylether (2 mL) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte ein Produktgemisch der Verbindungen (**E**-119 und (**Z**-119 als leicht gelbliches Öl erhalten werden. Die Ausbeute sowie die *E/Z*-Verhältnisse sind in Abhängigkeit des Metalls in Tabelle 6.8 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Art und Menge der Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
92 [PhCH ₂ Na(THF) ₂]	(1.02 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
75 [PhCH ₂ K(THF) _{1.33}]	(1.02 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
93 [PhCH ₂ Rb(THF) ₂]	(1.02 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
94 [PhCH ₂ Cs(THF) _{0.5}]	(1.02 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)

Tabelle 6.8: Produktverhältnisse nach der Funktionalisierung des Silans **76** mit Chlor(trimethyl)silan in Abhängigkeit verschiedener Metalle bei der Metallierung mit monometallischen THF-solvatisierten Benzylmetallverbindungen.

Metall	Ausbeute Produktgemisch	<i>E/Z</i> - Verhältnis	Ausbeute <i>E</i>	Ausbeute <i>Z</i>
Na	67 mg (49%)	95:5	64 mg (47%)	3 mg (2%)
K	71 mg (51%)	96:4	68 mg (49%)	3 mg (2%)
Rb	85 mg (63%)	93:7	82 mg (59%)	3mg (4%)
Cs	22 mg (16%)	95:5	21 mg (15%)	1 mg (1%)

***E*-Isomer:**

¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl₃): δ = -0.01 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.09 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.37 (br. s, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.56 – 1.57 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.63 [d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2H; (CH₃)₃SiCH₂CHCH], 1.95 (s, 2 H; SiCH₂N), 2.35 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 5.45 [d, ³J_{H,H} = 18.3 Hz, 1H; (CH₃)₂SiCHCH], 6.07 [dt, ³J_{H,H} = 18.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H; (CH₃)₃SiCH₂CHCH] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.94 MHz, CDCl₃): δ = -2.2 [2C; Si(CH₃)₂], -1.8 [3C; Si(CH₃)₃], 23.9 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.3 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 28.7 [1C; (CH₃)₃SiCH₂CHCH], 51.2 (1C; SiCH₂N), 58.6 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 126.7 (1C, CH₂CHCHSi), 144.9 (CH₂CHCHSi) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119.26 MHz, CDCl₃): δ = -10.8 [1Si; Si(CH₃)₂], 0.4 [1Si; Si(CH₃)₃] ppm.

Z-Isomer:

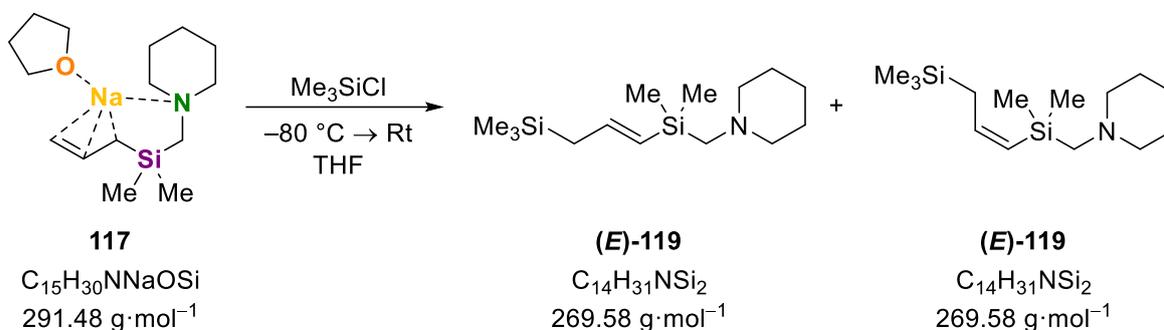
$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.02$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.10 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.37 (br. s, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.56 – 1.57 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.66 [dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}$], 1.97 (s, 2 H; SiCH_2N), 2.38 (br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 5.35 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 13.9$ Hz, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{SiCHCH}$], 6.36 [dt, $^3J_{\text{H,H}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.94 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.5$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -0.5 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.6 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.4 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.5 [1C; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}$], 50.0 (1C; SiCH_2N), 58.7 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 124.8 (1C, CH_2CHCHSi), 146.1 (CH_2CHCHSi) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.26 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.8$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.4 [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS γ -Produkte: Methode A, (70 eV, $t_R = 9.67$ min, 10.06 min): m/z (%) = 254 (4) [(M-CH₃)⁺], 196 (6) [(C₁₁H₂₃NSi)⁺], 156 (2) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 142 (16) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (21) [(C₃H₉Si)⁺].

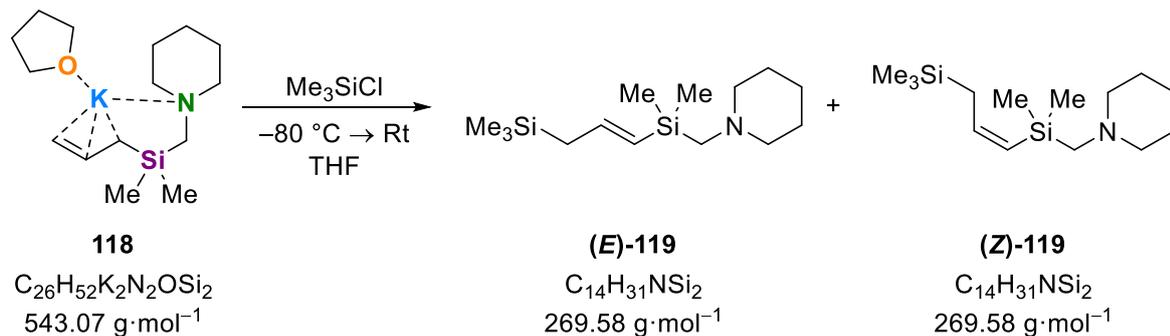
6.2.8.8 Synthese von (*E*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan und (*Z*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan durch Funktionalisierung der metallierten Verbindung 117



Es wurden 72 mg (0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) Allylsodio(piperidinomethyl)dimethylsilan in frischem THF (2 mL) aufgenommen und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 0.25 mL (2.04 mmol, 8.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt, eine 1 h lang gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde daraufhin mit Wasser (2 mL) und Diethylether (2 mL) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Ein Produktgemisch der Verbindungen (*E*-119) und (*Z*-119) konnte als leicht gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 52% (35 mg, 0.13 mmol) erhalten werden. Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergaben ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 94:6. Somit beträgt die Ausbeute des *E*-Isomers 33 mg (49%) und des *Z*-Isomers 2 mg (3%).

GC/EI-MS γ -Produkte: Methode A, (70 eV, t_R = 9.64 min, 10.02 min): m/z (%) = 254 (5) [(M-CH₃)⁺], 196 (7) [(C₁₁H₂₃NSi)⁺], 156 (2) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 142 (18) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (20) [(C₃H₉Si)⁺].

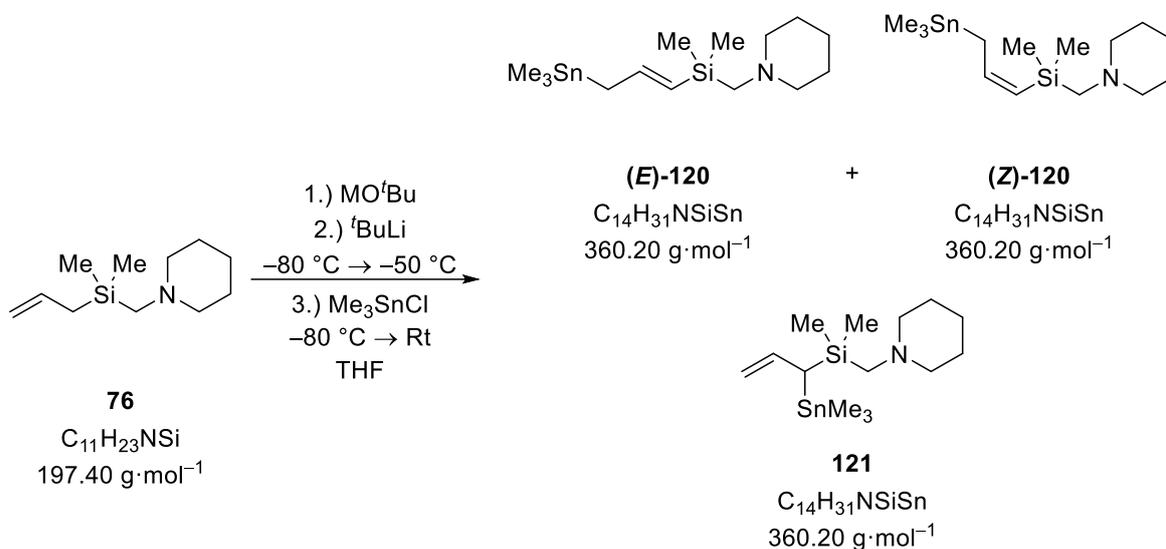
6.2.8.9 Synthese von (*E*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan und (*Z*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan durch Funktionalisierung der metallierten Verbindung 118



Es wurden 138 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allylpotassio(piperidinomethyl)dimethylsilan in frischem THF (2 mL) aufgenommen und auf -80°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 0.25 mL (2.04 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt, eine 1 h lang gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde daraufhin mit Wasser (2 mL) und Diethylether (2 mL) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Ein Produktgemisch der Verbindungen (***E*-119**) und (***Z*-119**) konnte als leicht gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 63% (86 mg, 0.32 mmol) erhalten werden. Untersuchungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ergaben ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 97:3. Somit beträgt die Ausbeute des *E*-Isomers 83 mg (61%) und des *Z*-Isomers 3 mg (2%).

GC/EI-MS γ -Produkte: Methode A, (70 eV, t_R = 9.64 min, 10.02 min): m/z (%) = 254 (6) [(M-CH₃)⁺], 196 (8) [(C₁₁H₂₃NSi)⁺], 156 (2) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 142 (19) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (20) [(C₃H₉Si)⁺].

6.2.8.10 Synthese von (*E*)-[(Trimethylstannyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan und (*Z*)-[(Trimethylstannyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan durch bimetallische LochmannSchlosser Basenmischungen



Es wurde das Metallalkoholat (s. Tabelle 6.9) in THF (2 mL) vorgelegt, gelöst und auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 5 min stark gerührt. Danach wurden 0.54 mL (1.02 mmol, 2.0 Äquiv.) *tert*-Butyllithium vorsichtig hinzugegropft und das Reaktionsgemisch für 1 h bei maximal $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wurde das Gemisch erneut auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 0.25 mL (2.02 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt. Die entstandene farblose Lösung wurde daraufhin 2 h lang gerührt, auf Raumtemperatur aufgetaut sowie mit Wasser (2 mL) und Diethylether (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte ein Produktgemisch der Verbindungen (**E**-120, (**Z**-120 und **121** als leicht gelbliches Öl erhalten werden. Die Ausbeute sowie die *E/Z*-Verhältnisse sind in Abhängigkeit des Metalls in Tabelle 6.10 aufgeführt.

Tabelle 6.9: Art und Menge des eingesetzten Metallalkoholats.

Metallalkoholat	Menge
NaO ^t Bu	(0.51 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 2.0 M in THF)
KO ^t Bu	(1.02 mL, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
RbO ^t Bu	(161 mg, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv.)
CsO ^t Bu	(210 mg, 1.02 mmol, 2.0 Äquiv.)

Tabelle 6.10: Produktverhältnisse nach der Funktionalisierung des Silans **76** mit Chlor(trimethyl)stannan in Abhängigkeit verschiedener Metalle bei der Metallierung mit der bimetallicen Lochmann-Schlosser Base.

Metall	Ausbeute Produktgemisch	<i>E/Z</i> - Verhältnis	Ausbeute <i>E</i>	Ausbeute <i>Z</i>	α -Produkt
Na	193 mg (>99%)	92:8	157 mg (81%)	14 mg (7%)	22 mg (11%)
K	207 mg ^a (>99%)	99:1	166 mg (86%)	–	27 mg (14%)
Rb	221 mg ^a (>99%)	99:1	162 mg (84%)	–	31 mg (16%)
Cs	251 mg ^{a,b} (95%)	99:1	150 mg (81%)	–	27 mg (14%)

^aEnthält noch Hexamethylstannan; ^bEnthält noch Edukt.

E-Isomer:

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 [s, 9H; Sn(CH₃)₃], 0.32 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.34 – 1.38 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.53 (quint, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.78 – 1.85 [m, 2H; (CH₃)₃SnCH₂CHCH], 1.90 (s, 2 H; SiCH₂N), 2.30 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 5.35 [dt, ³J_{H,H} = 18.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 11.0 Hz, 1H; (CH₃)₂SiCHCH], 6.18 [dt, ³J_{H,H} = 18.2 Hz, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H; (CH₃)₂SiCHCHCH₂] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = –10.0 [3C; Sn(CH₃)₃], –2.1 [2C; Si(CH₃)₂], 22.2 [1C; CH₂Sn(CH₃)₃], 24.1 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.5 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 51.5 (1C; SiCH₂N), 58.7 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 122.9 (1C, CH₂CHCHSi), 147.0 (CH₂CHCHSi) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): δ = –10.8 [1Si; Si(CH₃)₂] ppm.

{¹H}¹¹⁹Sn-NMR (149.26 MHz, CDCl₃): δ = –2.0 [1Sn; Sn(CH₃)₃] ppm.

α -Isomer:

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ = 0.07 [s, 9H; Sn(CH₃)₃], 0.11 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.34 – 1.38 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.53 [quint, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 5H; NCH₂CH₂CH₂, SiCH(Sn(CH₃)₃)CHCH₂], 1.88 (s, 2 H; SiCH₂N), 2.30 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 4.65 – 4.71 (m, 2H; SiCHCHCH₂), 5.79 [ddd, ³J_{H,H} = 12.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, ³J_{H,H} = 4.3 Hz 1H; (CH₃)₂SiCHCHCH₂] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = –8.5 [3C; Sn(CH₃)₃], –1.9 [2C; Si(CH₃)₂], 22.2 [1C; CHSn(CH₃)₃], 24.1 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.5 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 53.8 (1C; SiCH₂N), 58.0 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 111.8 (1C, CH₂CHCHSi), 140.8 (CH₂CHCHSi) ppm.

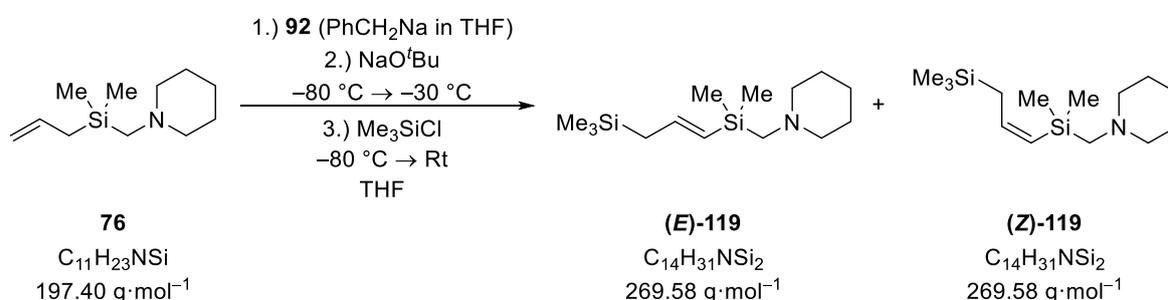
{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): δ = –1.0 [1Si; Si(CH₃)₂] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (149.26 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.5$ [1Sn ; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS γ -Produkt: Methode E, (70 eV, $t_R = 11.72$ min): m/z (%) = 346 (1) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 196 (6) $[(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NSi})^+]$, 164 (7) $[(\text{C}_3\text{H}_9\text{Sn})^+]$, 142 (10) $[(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NSi})^+]$, 98 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})^+]$.

α -Produkt: Methode E, (70 eV, $t_R = 11.22$ min): m/z (%) = 346 (1) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 196 (6) $[(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NSi})^+]$, 156 (7) $[(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NSi})^+]$, 98 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})^+]$.

6.2.8.11 Synthese von (*E*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan und (*Z*)-[(Trimethylsilyl)propenyl(piperidinomethyl)]dimethylsilan durch THF-solvatisierte Benzylmetallverbindungen in Kombination mit einem Metallalkoholat

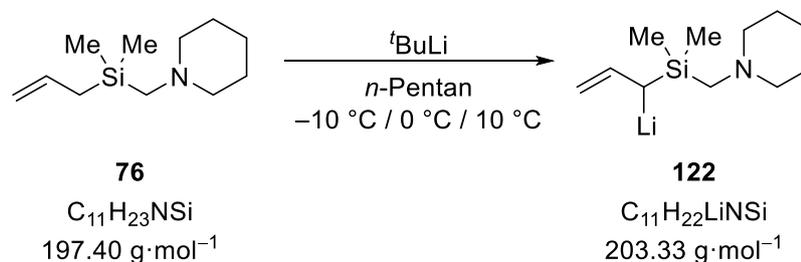


Es wurde die Benzylnatrium **92** in THF (2 mL) gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Daraufhin wurden 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und 0.26 mL (0.51 mmol, 1.0 Äquiv., 2.0 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 0.25 mL (2.02 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan wurden hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde nun für weitere 2 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (2 mL) und Diethylether (2 mL) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte ein Produktgemisch der Verbindungen (**E**-119 und **Z**-119) als leicht gelbliches Öl erhalten werden. Verbindung (**E**-119) konnte mit einer Ausbeute von 18% (12 mg, 0.09 mmol) und Verbindung (**Z**-119) mit einer Ausbeute von 14% (9 mg, 0.07 mmol) erhalten werden. Das *E/Z*-Isomerenverhältnis der Doppelbindung im γ -Produkt beträgt 57:43 zugunsten des *E*-konfigurierten Produkts.

GC/EI-MS γ -Produkte: Methode A, (70 eV, $t_R = 9.58$ min, 9.98 min): m/z (%) = 254 (6) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 196 (6) $[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NSi})^+]$, 156 (2) $[(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NSi})^+]$, 142 (16) $[(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NSi})^+]$, 98 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})^+]$, 73 (18) $[(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+]$.

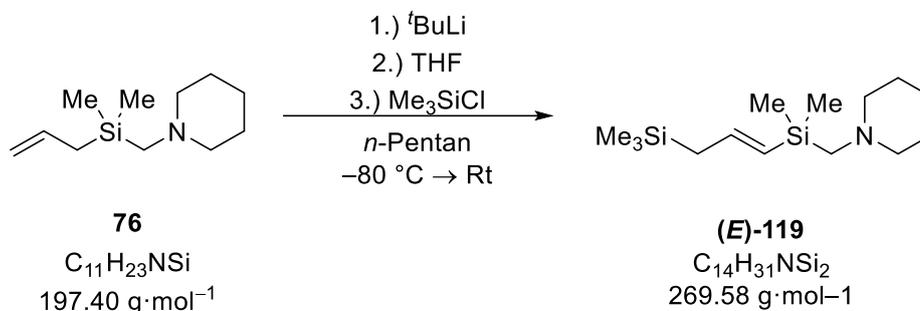
6.2.9 FT-IR-Versuche zur Deprotonierung und Funktionalisierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (76)

6.2.9.1 Kinetikexperimente zur Deprotonierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (76)



Es wurden 197 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan in *n*-Pentan (2 mL) in einem Kryostat-Schlenk vorgelegt und mit einem Kryostaten auf eine konstante Temperatur abgekühlt. Anschließend wurden 0.53 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium hinzugegeben. Die Reaktion wurde mittels einer *in situ* FT-IR-Sonde solange verfolgt, bis die Metallierung abgeschlossen war. Das Experiment wurde bei drei verschiedenen Temperaturen -10 °C , 0 °C und 10 °C durchgeführt.

6.2.9.2 Deprotonierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (76) mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart von THF

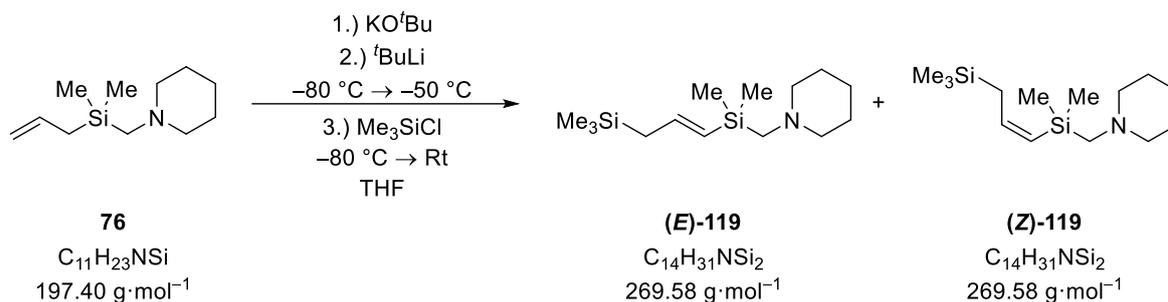


Zu einer Lösung aus 100 mg (0.51 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan, 0.12 mL (1.02 mmol, 3.0 Äquiv.) THF und *n*-Pentan (2 mL) bei -80 °C wurden 0.34 mL (0.61 mmol, 2.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium gegeben. Die Metallierung des Silans wurde mit Hilfe der *in situ* FT-IR-Sonde beobachtet und die metallierte Spezies, nach abgeschlossener Lithiierung, mit 0.26 mL (2.02 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt und 2 h lang gerührt. Währenddessen erwärmte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und das Rohprodukt wurde via GC/EI-MS analysiert.

GC/EI-MS

γ -Produkte: Methode A, (70 eV, $t_R = 10.05$ min): m/z (%) = 254 (5) [(M-CH₃)⁺], 196 (4) [(C₁₁H₂₃NSi)⁺], 156 (5) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 142 (12) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (23) [(C₃H₉Si)⁺].

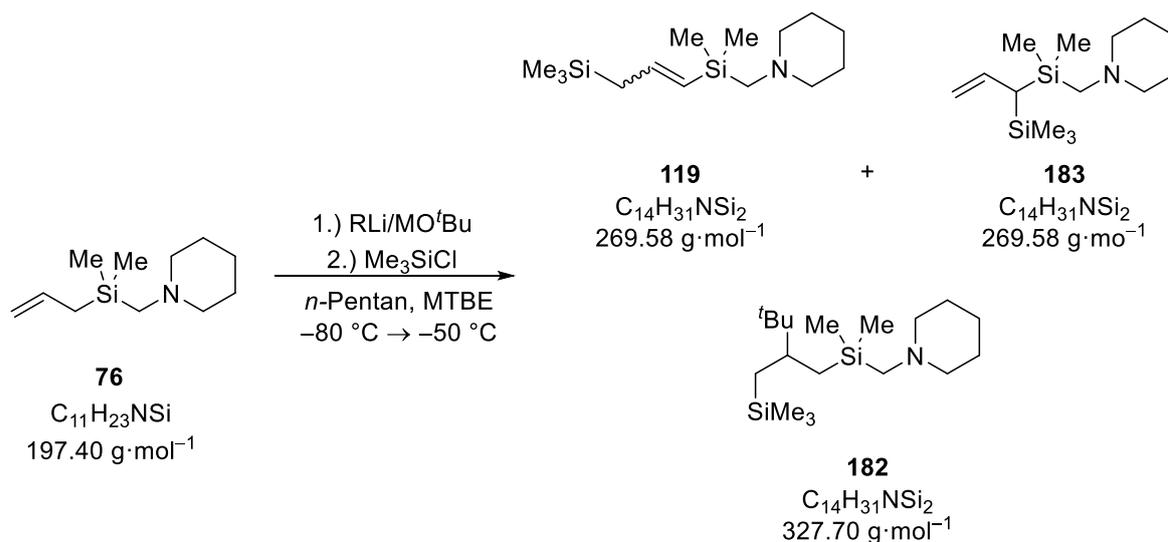
6.2.9.3 Deprotonierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**) mit der Lochmann-Schlosser Base



Zu einer Lösung aus 1.50 g (7.60 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und THF (5 mL) bei -80 °C wurden 1.71 g (15.20 mmol, 2.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat und 6.08 mL (15.20 mmol, 2.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die Metallierung des Silans wurde mit Hilfe einer *in situ* FTIR-Sonde verfolgt. Nach vollständiger Metallierung wurden 2.88 mL (22.80 mmol, 3.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan zu der Reaktionslösung getropft und das Gemisch wurde 2 h lang gerührt. Die Funktionalisierung des Allylsilans **76** wurde ebenfalls mit Hilfe der FT-IR-Sonde überwacht. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert, jedoch nicht quantifiziert.

GC/EI-MS γ -Produkte: Methode A, (70 eV, $t_R = 10.22$ min, 10.66 min): m/z (%) = 254 (4) [(M-CH₃)⁺], 196 (6) [(C₁₁H₂₃NSi)⁺], 156 (2) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 142 (16) [(C₇H₁₅NSi)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (21) [(C₃H₉Si)⁺].

6.2.9.4 Deprotonierung von Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan (**76**) mit verschiedenen mono- und bimetalischen Metallierungsreagenzien in Methyl-*tert*-butylether

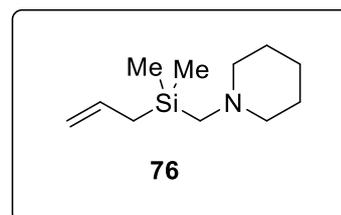


Es wurden 200 mg (1.01 mmol, 1.0 Äquiv.) Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und das jeweilige Metallalkoholat in *n*-Pentan (2 mL) vorgelegt. Bei -80 °C wurden *tert*-Butyllithium und Methyl-*tert*-butylether hinzugegeben und es wurde für 2 h unter Rühren auf -50 °C aufgetaut. Anschließend wurde erneut auf -80 °C abgekühlt und es wurden 0.32 mL (2.53 mmol, 2.5 Äquiv.) Chlor(trimethyl)-

silan hinzugegeben. Die Suspension wurde mit Diethylether (4 mL) verdünnt und mit einer 1 M HCl-Lösung (2 x 2 mL) extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 14 eingestellt und mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck konnte das Produkt als gelbe Flüssigkeit isoliert werden. Die Produkte wurden mittels GC/EI-MS charakterisiert.

Bei den Ansätzen wurde Methyl-*tert*-butylether in stöchiometrischen Mengen eingesetzt und *n*-Pentan als Lösungsmittel verwendet. Es wurde das Verhältnis von *tert*-Butyllithium zu Metallalkoholat zu Methyl-*tert*-butylether mit 1:2:1, 2:2:1 und 2:2:2 bei einem Äquivalent Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan jeweils für Lithium-, Natrium- und Kaliumbutanolat variiert. Es wurden einheitliche Mengen des Substrats Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan und des Elektrophils Chlor(trimethyl)silan eingesetzt. Die veränderten Größen sind jeweils hervorgehoben.

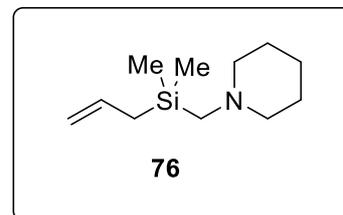
Einwaagen Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
kein Metallalkoholat
Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.53 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)
Chlor(trimethyl)silan
(0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



Produkt
reisolirtes Edukt 76
in Spuren α -substituiertes Produkt **183**

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 10.53$ min): m/z (%) = 269 (3) (M^+), 254 (7) [$(M-CH_3)^+$], 240 (1) [$(C_{12}H_{28}NSi_2)^+$], 228 (14) [$(C_{11}H_{25}NSi_2)^+$], 207 (3) [$(C_{11}H_{22}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_7N)^+$], 73 (10) [$(C_3H_9Si)^+$].

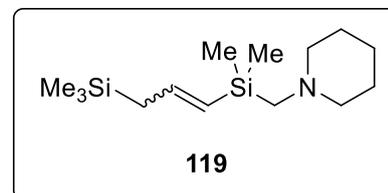
- Einwaagen** Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- Lithium-*tert*-butanolat
(162 mg, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.)
- Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- n*-Pentan (2 mL)
- tert*-Butyllithium (0.53 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)
- Chlor(trimethyl)silan
(0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



Produkt *reisolirtes Edukt 76*

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 6.14$ min): m/z (%) = 197 (3) (M^+), 182 (4) [$(M-CH_3)^+$], 156 (27) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 141 (3) [$(C_7H_{15}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_7N)^+$].

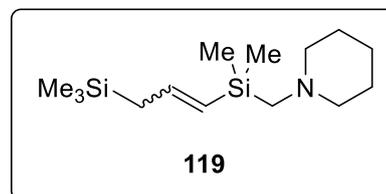
- Einwaagen** Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- Natrium-*tert*-butanolat (195 mg, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv.)
- Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- n*-Pentan (2 mL)
- tert*-Butyllithium
(0.53 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in
n-Pentan)
- Chlor(trimethyl)silan
(0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



Produkt in Spuren γ -substituiertes Produkt **119**

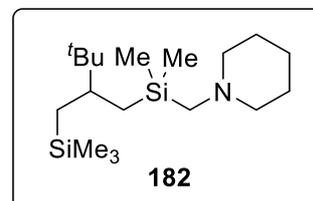
GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 9.90$ min): m/z (%) = 269 (1) (M^+), 254 (4) [$(M-CH_3)^+$], 240 (2) [$(C_{12}H_{25}NSi_2)^+$], 196 (5) [$(C_{11}H_{22}NSi)^+$], 156 (5) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 142 (13) [$(C_7H_{15}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (15) [$(C_3H_9Si)^+$].

- Einwaagen** Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- Kalium-*tert*-butanolat (227 mg, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv.)
- Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- n*-Pentan (2 mL)
- tert*-Butyllithium
(0.53 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in
n-Pentan)
- Chlor(trimethyl)silan
(0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



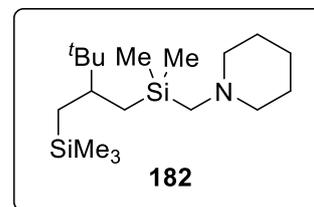
- Produkt** in Spuren γ -substituiertes Produkt **119**
- GC/EI-MS** Methode A, (70 eV, $t_R = 9.90$ min): m/z (%) = 269 (1) (M^+), 254 (4) [$(M-CH_3)^+$], 240 (2) [$(C_{12}H_{25}NSi_2)^+$], 196 (6) [$(C_{11}H_{22}NSi)^+$], 156 (4) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 142 (15) [$(C_7H_{15}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (17) [$(C_3H_9Si)^+$].

- Einwaagen** Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- kein Metallalkoholat
- Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- n*-Pentan (2 mL)
- tert*-Butyllithium (1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.
1.9 M in *n*-Pentan)
- Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol,
2.5 Äquiv.)



- Produkt** Carbometallierungsprodukt **182**
- GC/EI-MS** Methode A, (70 eV, $t_R = 13.67$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (6) [$(M-CH_3)^+$], 270 (6) [$(C_{14}H_{32}NSi_2)^+$], 254 (1) [$(C_{15}H_{32}NSi)^+$], 156 (32) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (17) [$(C_3H_9Si)^+$].

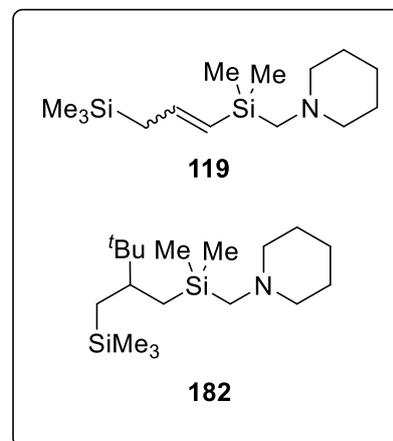
- Einwaagen** Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- Lithium-*tert*-butanolat (162 mg, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.)
- Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- n*-Pentan (2 mL)
- tert*-Butyllithium (1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)
- Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol,
2.5 Äquiv.)

**Produkt**

Carbometallierungsprodukt **182**

- GC/EI-MS** Methode A, (70 eV, $t_R = 13.69$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (4) [($M-CH_3$) $^+$], 270 (5) [($C_{14}H_{32}NSi_2$) $^+$], 254 (2) [($C_{15}H_{32}NSi$) $^+$], 156 (30) [($C_8H_{18}NSi$) $^+$], 98 (100) [($C_6H_{12}N$) $^+$], 73 (18) [(C_3H_9Si) $^+$].

- Einwaagen** Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- Natrium-*tert*-butanolat (195 mg, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv.)
- Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)
- n*-Pentan (2 mL)
- tert*-Butyllithium
(1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-
Pentan)
- Chlor(trimethyl)silan
(0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

**Produkte**

in Spuren γ -substituiertes Produkt **119**

Carbometallierungsprodukt **182**

- GC/EI-MS** Methode A, (70 eV, $t_R = 9.90$ min): m/z (%) = 255 (2) [($M-CH_3$) $^+$], 240 (2) [($C_{12}H_{25}NSi_2$) $^+$], 196 (4) [($C_{11}H_{22}NSi$) $^+$], 156 (13) [($C_8H_{18}NSi$) $^+$], 142 (1) [($C_7H_{15}NSi$) $^+$], 98 (100) [($C_6H_{12}N$) $^+$], 73 (7) [(C_3H_9Si) $^+$].
- Methode A, (70 eV, $t_R = 13.67$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (5) [($M-CH_3$) $^+$], 270 (5) [($C_{14}H_{32}NSi_2$) $^+$], 254 (1) [($C_{15}H_{32}NSi$) $^+$], 156 (31) [($C_8H_{18}NSi$) $^+$], 98 (100) [($C_6H_{12}N$) $^+$], 73 (16) [(C_3H_9Si) $^+$].

Einwaagen Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)

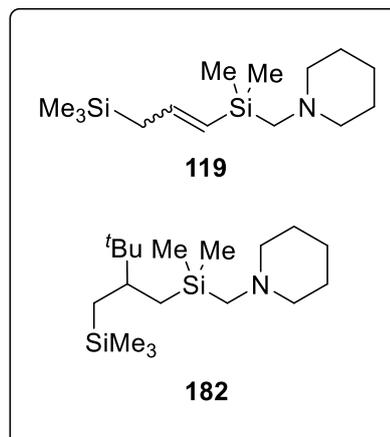
Kalium-*tert*-butanolat (227 mg, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether
(0.12 mL, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium
(1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-
Pentan)

Chlor(trimethyl)silan
(0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

**Produkte**

γ -substituiertes Produkt **119**
Carbometallierungsprodukt **182**

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 9.90$ min): m/z (%) = 269 (1) (M^+), 255 (1) [$(M-CH_3)^+$], 240 (2) [$(C_{12}H_{25}NSi_2)^+$], 196 (5) [$(C_{11}H_{22}NSi)^+$], 156 (5) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 142 (13) [$(C_7H_{15}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (15) [$(C_3H_9Si)^+$].

Methode A, (70 eV, $t_R = 13.65$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (5) [$(M-CH_3)^+$], 270 (6) [$(C_{14}H_{32}NSi_2)^+$], 254 (1) [$(C_{15}H_{32}NSi)^+$], 156 (31) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (16) [$(C_3H_9Si)^+$].

Einwaagen Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)

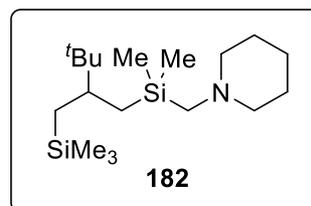
kein Metallalkoholat

Methyl-*tert*-butylether (0.24 mL, 2.03 mmol, 2.0
Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium (1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)

Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol,
2.5 Äquiv.)

**Produkt**

Carbometallierungsprodukt **182**

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 13.65$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (6) [$(M-CH_3)^+$], 270 (6) [$(C_{14}H_{32}NSi_2)^+$], 254 (1) [$(C_{15}H_{32}NSi)^+$], 156 (30) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (16) [$(C_3H_9Si)^+$].

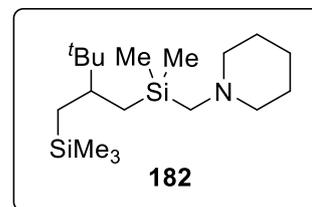
Einwaagen Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)

Lithium-*tert*-butanolat (162 mg, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether (0.24 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium (1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)



Produkt Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

Carbometallierungsprodukt **182**

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 13.66$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (4) [$(M-CH_3)^+$], 270 (5) [$(C_{14}H_{32}NSi_2)^+$], 254 (1) [$(C_{15}H_{32}NSi)^+$], 156 (30) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (16) [$(C_3H_9Si)^+$].

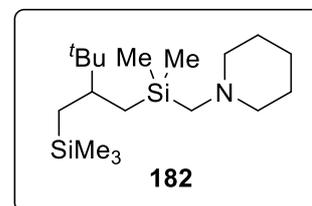
Einwaagen Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)

Natrium-*tert*-butanolat (195 mg, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether (0.24 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium (1.06 mL, 2.03 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)



Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

Produkt

Carbometallierungsprodukt **182**

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 13.66$ min): m/z (%) = 327 (1) (M^+), 312 (6) [$(M-CH_3)^+$], 270 (6) [$(C_{14}H_{32}NSi_2)^+$], 254 (1) [$(C_{15}H_{32}NSi)^+$], 156 (30) [$(C_8H_{18}NSi)^+$], 98 (100) [$(C_6H_{12}N)^+$], 73 (16) [$(C_3H_9Si)^+$].

Einwaagen Allyl(piperidinomethyl)dimethylsilan
(200 mg, 1.01 mmol, 1.0 Äquiv.)

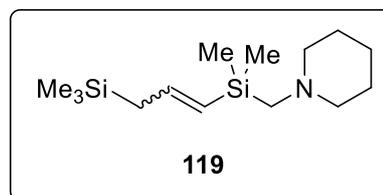
Kalium-*tert*-butanolat (227 mg, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether (0.24 mL, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium (1.06 mL, 2.03 mmol,
2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)

Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol,
2.5 Äquiv.)



Produkt γ -substituiertes Produkt **119**

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.01$ [s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.08 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.10$ Hz, 2 H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.50 – 1.58 (m, 4 H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.89$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.16$ Hz, 2 H; SiCH_2CH), 1.93 (s, 2 H; SiCH_2N), 2.33 (br. s., 4 H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 5.44 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 18.43$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.18$ Hz, 1 H; SiCH), 6.06 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 18.43$, $^4J_{\text{H,H}} = 7.84$ Hz, 1 H; SiCHCH) ppm.

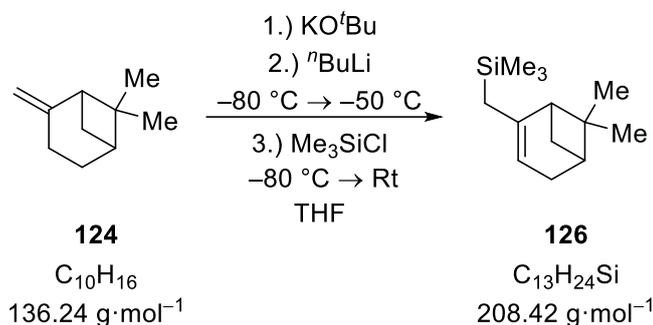
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.4$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -2.0 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.8 (1C; SiCH_2CH), 26.2 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.5 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 51.2 (1C; SiCH_2N), 58.5 (2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 126.7 (1C; SiCH_2CH), 135.1 (1C; SiCH) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.8$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.4 [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 9.86$ min): m/z (%) = 269 (4) (M^+), 254 (9) [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$], 240 (4) [$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NSi}_2)^+$], 196 (12) [$(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NSi})^+$], 156 (4) [$(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NSi})^+$], 142 (27) [$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NSi})^+$], 98 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})^+$], 73 (23) [$(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+$].

6.2.10 Deprotonierung und Funktionalisierung von (-)- β -Pinen (124)

6.2.10.1 Synthese des silyl-funktionalisierten (-)- β -Pinsens (126)



Es wurden 1.58 mL (10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) (-)- β -Pinen in THF (50 mL) vorgelegt und 2.24 g (20.00 mmol, 2.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat hinzugefügt. Nachdem sich das Alkoholat vollständig gelöst hatte, wurde die Lösung auf -80 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 8.00 mL (20.00 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 2h wurden 3.79 mL (30.00 mmol, 3.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan zugegeben und die Lösung wurde über Nacht aufgetaut. Die Suspension wurde anschließend durch die Zugabe von Wasser (50 mL) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, *n*-Pentan) aufgereinigt. Das Produkt **126** konnte als farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute >99% (2.09 g, 10.00 mmol) erhalten werden.

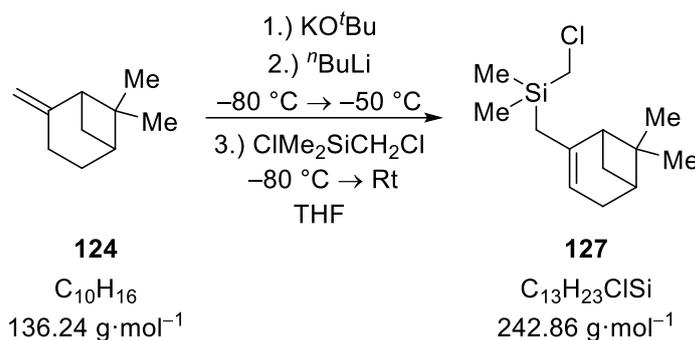
¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.01$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.88 [s, 3H; CHC(CH₃)₂], 1.16, 1.26 [AB-System, ²J_{H,H} = 8.44 Hz, 2H; (CH₃)₃SiCH₂], 1.26 [s, 3H; CHC(CH₃)₂], 1.38, 1.53 (AB-System, ²J_{H,H} = 13.3 Hz, ³J_{H,H} = 1.6 Hz, ³J_{H,H} = 1.2 Hz, 2H; CHCH₂CHCCH₂Si), 1.90 [dt, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H; CCHC(CH₃)₂], 2.04 – 2.07 (m, 1H; CH₂CHCH₂), 2.19 – 2.21 (m, 1H; CH₂CHCH₂), 2.34 (td, ²J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 1H; CH₂CHCH₂), 4.98 – 5.01 (m, 1H; SiCH₂CCHCH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.1$ [3C; Si(CH₃)₃], 22.1 [1C; CHC(CH₃)₂], 26.5 [1C; CHC(CH₃)₂], 28.2 (1C; CHCH₂CHCCH₂Si), 31.4 (1C; CH₂CHCH₂), 31.8 (1C; SiCH₂CCH), 37.8 [1C; C(CH₃)₂], 40.6 (1C; CH₂CHCH₂), 48.1 [1C, CCHC(CH₃)₂], 113.6 (1C; SiCH₂CCH), 145.7 (1C, SiCH₂C) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.1$ [1Si; Si(CH₃)₃] ppm.

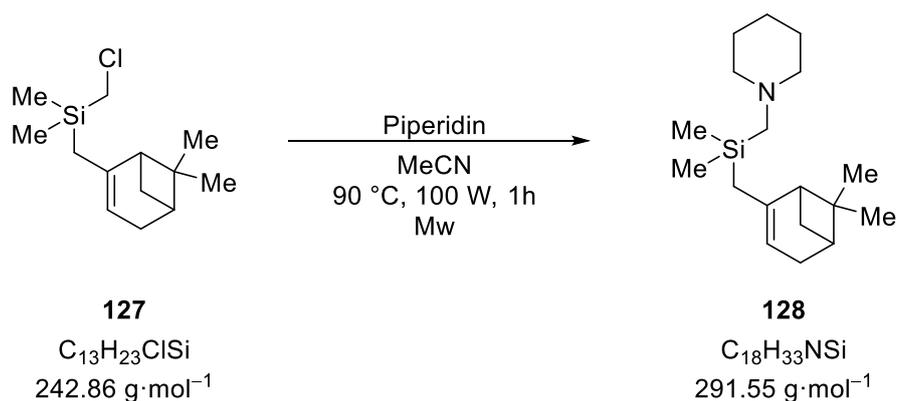
GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 6.22$); m/z (%): 208 (13) (M⁺), 193 (4) [(M-CH₃)⁺], 135 (1) [(C₁₀H₁₅)⁺], 121 (3) [(C₉H₁₃)⁺], 119 (8) [(C₉H₁₁)⁺], 73 (100) [(C₃H₉Si)⁺].

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 74.9%	H: 11.6%	N: –
	Gemessen:	C: 75.1%	H: 11.6%	N: –

6.2.10.2 Synthese des chlormethylsilyl-funktionalisierten (-)- β -Pinen (127)

Es wurden 1.58 mL (10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) (-)- β -Pinen in THF (50 mL) vorgelegt und 2.24 g (20.00 mmol, 2.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat hinzugefügt. Nachdem sich das Alkoholat vollständig gelöst hatte, wurde die Lösung auf -80 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 8.00 mL (20.00 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 2h wurden 3.97 mL (30.00 mmol, 3.0 Äquiv.) Chlor(chlormethyl)dimethylsilan zugegeben und die Lösung wurde über Nacht aufgetaut. Die Suspension wurde anschließend durch die Zugabe von Wasser (50 mL) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt konnte als farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute >99% (2.42 g, 10.00 mmol) erhalten werden.

GC/EI-MS: Methode E, (70 eV, $t_R = 9.54$ min): m/z (%):242 (16) (M⁺), 193 (5) [(C₁₂H₂₁Si)⁺], 135 (20) [(C₁₀H₁₅)⁺], 121 (12) [(C₉H₁₃)⁺], 107 (68) [(C₃H₈ClSi)⁺], 78 (100) [(CH₉ClSi)⁺].

6.2.10.3 Synthese des aminomethylsilyl-funktionalisierten (-)- β -Pinen (128)

Es wurden 2.42 mL (10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) **127** in Acetonitril (10 mL) vorgelegt und 4.95 mL (50.00 mmol, 5.0 Äquiv.) Piperidin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 90 °C und 100 W für 1 h in der Mikrowelle gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nun über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde daraufhin in

n-Pentan aufgenommen und säulenchromatographisch (SiO₂, *n*-Pentan zu Et₂O + 5% Et₃N). Das Produkt **128** konnte als gelbliche, leicht viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 23% (662 mg, 2.27 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ = 0.05 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.87 [s, 3H; CHC(CH₃)₂], 1.16, 1.26 [AB-System, ⁴J_{H,H} = 8.44 Hz, 2H; (CH₃)₃SiCH₂], 1.25 [s, 3H; CHC(CH₃)₂], 1.35 – 1.37 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.39, 1.43 (AB-System, ²J_{H,H} = 13.5 Hz, ³J_{H,H} = 1.5 Hz, 2H; CHCH₂CHCCH₂Si), 1.54 (quint, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.86 (s, 2H; SiCH₂N), 1.92 [dt, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H; CCHC(CH₃)₂], 2.03 – 2.06 (m, 1H; CH₂CHCH₂), 2.18 – 2.21 (m, 1H; CH₂CHCH₂), 2.30 – 2.35 (m, 5H; NCH₂CH₂CH₂ und CH₂CHCH₂), 4.99 – 5.03 (m, 1H; SiCH₂CCHCH₂) ppm.

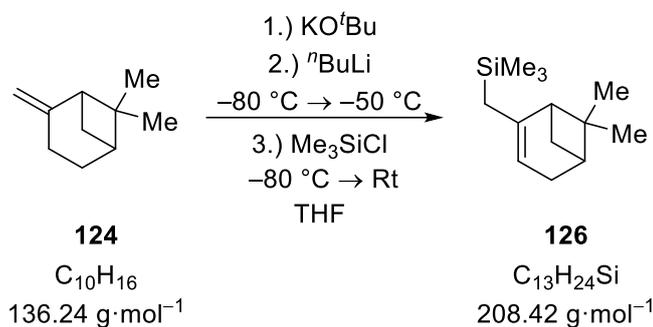
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = -2.4 [1C; Si(CH₃)₂], -2.1 [1C; Si(CH₃)₂], 21.2 [1C; CHC(CH₃)₂], 23.9 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.3 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 26.5 [1C; CHC(CH₃)₂], 26.8 (1C; CHCH₂CHCCH₂Si), 31.4 (1C; CH₂CHCH₂), 31.8 (1C; SiCH₂CCH), 37.8 [1C; C(CH₃)₂], 40.6 (1C; CH₂CHCH₂), 48.1 [1C; CCHC(CH₃)₂], 50.6 (1C; SiCH₂N), 58.6 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 114.1 (1C; SiCH₂CCH), 145.4 (1C, SiCH₂C) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): δ = -1.9 [1Si; Si(CH₃)₂CH₂N] ppm.

GC/EI-MS Methode E, (70 eV, t_R = 13.32 min): *m/z* (%): 291 (1) (M⁺), 276 (1) [(M-CH₃)⁺], 156 (100) [(C₈H₁₈NSi)⁺], 98 (42) [(C₆H₁₂)⁺].

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 74.2%	H: 11.4%	N: 4.8%
	Gemessen:	C: 72.5%	H: 11.3%	N: 4.7%

6.2.10.4 IR-Untersuchung zur Deprotonierung von (-)-β-Pinen (**124**)

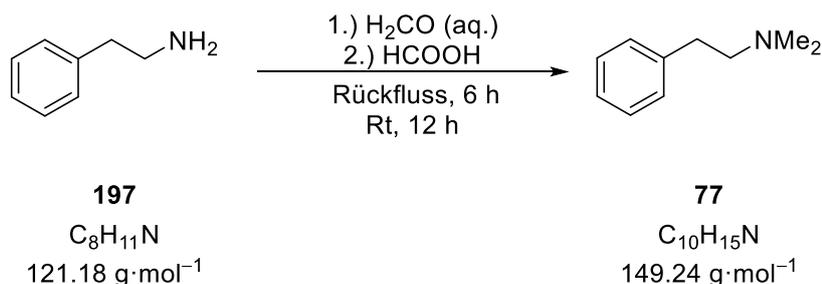


Es wurden 1.58 mL (10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) (-)-β-Pinen in THF (50 mL) vorgelegt und 2.24 g (20.00 mmol, 2.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat hinzugefügt. Nachdem sich das Alkoholat vollständig gelöst hatte, wurde die Lösung auf -80 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 8.00 mL (20.00 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die Metallierung des Silans wurde mit Hilfe der *in situ* FT-IR-Sonde beobachtet und die metallierte Spezies, nach

abgeschlossener Metallierung, mit 3.79 mL (30.00 mmol, 3.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan versetzt und 2 h gerührt. Währenddessen erwärmte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (50 mL) beendet.

6.2.11 Deprotonierung von Phenethylamin-Derivaten

6.2.11.1 Synthese von *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**77**)

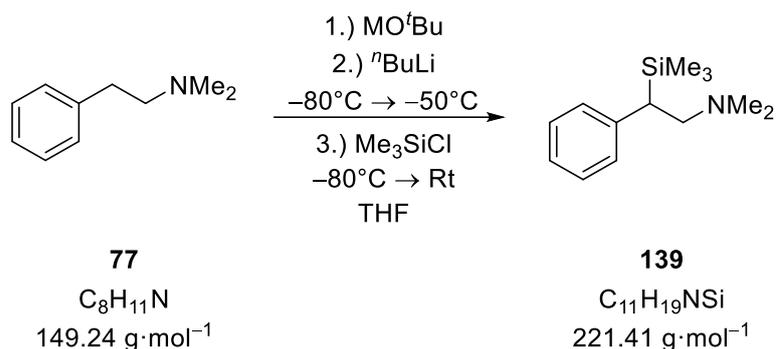


Unter Eisbadkühlung wurden 17.71 mL (0.14 mol, 1.0 Äquiv.) 2-Phenethylamin in 52.82 mL (1.40 mol, 10.0 Äquiv.) Ameisensäure gelöst. Anschließend wurden portionsweise 67.93 mL (0.98 mol, 7.0 Äquiv.) einer 40%igen wässrigen Formaldehyd-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch für 6 h unter Rückfluss erhitzt und danach bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten NaOH-Lösung auf den pH-Wert 13 eingestellt und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufreinigung durch eine Kugelrohrdestillation ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.7 \cdot 10^0 \text{ mbar}$) ergab das Produkt **77** mit einer Ausbeute von 86% (18.07 g, 0.12 mmol) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.51 – 2.56 (m, 2H; $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.76 – 2.80 (m, 2H; $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.20 – 7.31 (m, 5H; H_{ar}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.4$ (1C; $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 45.5 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.6 (1C; $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 126.0 (1C; C_{para}), 128.3 (2C; C_{ortho}), 128.6 (2C; C_{meta}), 140.4 (1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 5.14 \text{ min.}$): m/z (%) = 149 (2) (M^+), 91 (9) [C_7H_7^+], 77 (8) [C_6H_5^+], 58 (100) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$].

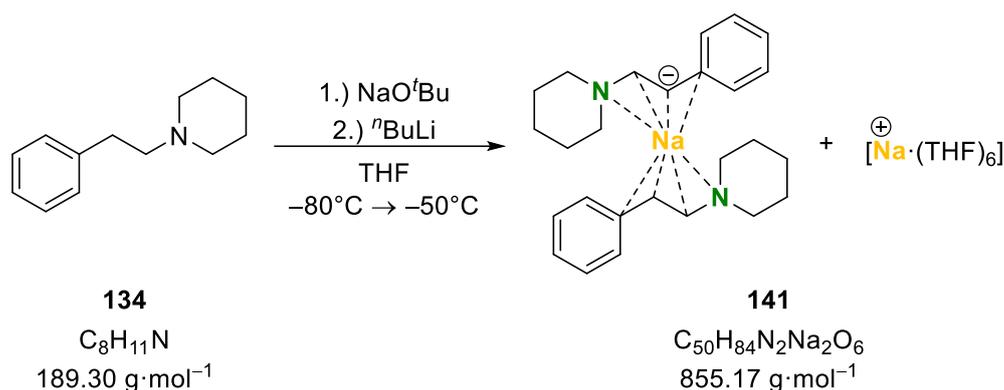
6.2.11.2 Synthese von *N,N*-Dimethyl-2-Phenyl-2-(trimethylsilyl)ethan-1-amin (**139**)

Zu einer Lösung aus 0.21 mL (1.34 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**77**) und dem Metallalkoholat (s. Tabelle 6.11) in THF bei -80°C wurden 0.64 mL (1.61 mmol, 1.2 Äquiv.) *n*-Butyllithium getropft. Die dunkelrote Lösung wurde maximal auf -50°C erwärmt und für 1 h gerührt. Im Anschluss wurden 0.42 mL (3.35 mmol, 2.5 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan zugesetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 1 M HCl (5 mL) auf einen pH-Wert von 1 gebracht. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit einer 1 M HCl-Lösung (2 x 2 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden dann vorsichtig mit 2 M NaOH-Lösung (10 mL) auf einen pH-Wert von 13 eingestellt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck konnte das Produkt **139** als farbloses Öl erhalten werden.

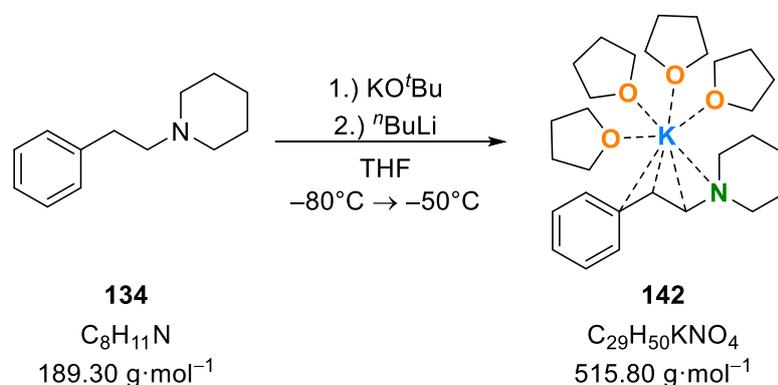
GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 5.14$ min): m/z (%) = 221 (1) (M^+), 102 (9) [$(\text{C}_8\text{H}_6)^+$], 73 (8) [$(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+$], 58 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$].

Tabelle 6.11: Art und Menge des eingesetzten Alkalimetallalkoholats sowie die Ausbeute des Produkts in Abhängigkeit des Metalls.

MO ^t Bu	m [mg]	n [mmol]	Äquiv.	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Rb	255	1.61	1.2	166	56
Cs	331	1.61	1.2	155	52

6.2.11.3 Kristallisation von **141** als Solvens-separiertes Ionenpaar

Zu 189 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) 2-Phenethylpiperidin in THF (1 mL) wurden 1.00 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 2.0 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat gegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C abgekühlt und mit 0.48 mL (1.20 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium überschichtet. Die Lösung wurde für 1 h auf maximal -50°C erwärmt und im Anschluss bei -80°C gelagert. Nach zwei Tagen konnten orangefarbene Blöcke der Verbindung **141** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde bei -80°C abgetrennt, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und Vakuum getrocknet. Die schwache THF-Metallbindung erlaubte es weder eine Ausbeute zu bestimmen, noch die Probe NMR-spektroskopisch zu untersuchen, da sich die Verbindung äußerst schnell zersetzte. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

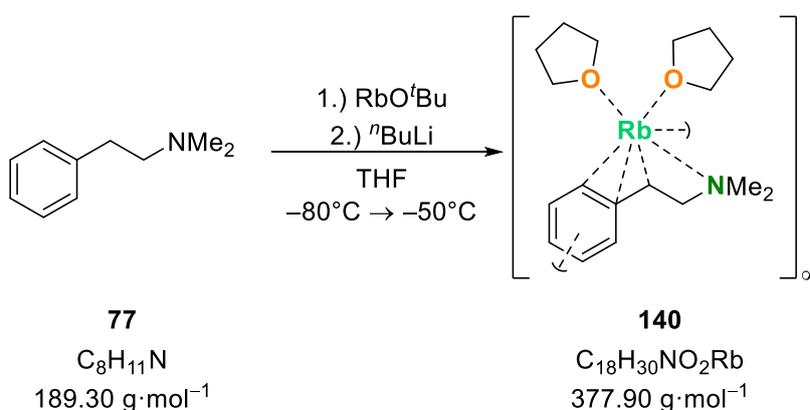
6.2.11.4 Kristallisation von **142**

Zu 189 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) 2-Phenethylpiperidin in THF (1 mL) wurden 112 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat gegeben und unter Rühren gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C abgekühlt und mit 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde für 1 h gerührt und danach mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss bei -80°C gelagert und nach zwei Tagen konnten rote Blöcke der Verbindung **142** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde bei -80°C abgetrennt, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die schwache THF-Metallbindung erschwerte es eine Ausbeute zu bestimmen, dennoch konnte die Probe NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_6): δ = 1.28 – 1.33 (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.41 – 1.47 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75 – 1.79 [m, 16H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 1.93 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H; PhCHK), 2.40 (br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.69 – 2.73 (m, 2H; PhCHCH $_2$ N), 3.60 – 3.63 [m, 16H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 4.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, 1H; H_{para}), 5.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 1H; H_{ortho}), 6.13 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_6): δ = 23.4 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.6 [8C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 27.3 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 55.6 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 62.3 (1C; PhCK), 68.4 [8C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 90.7 (1C; C_{para}), 118.5 (1C; C_{ortho}), 128.6 (1C; C_{meta}), 147.3 (1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.11.5 Kristallisation von 140

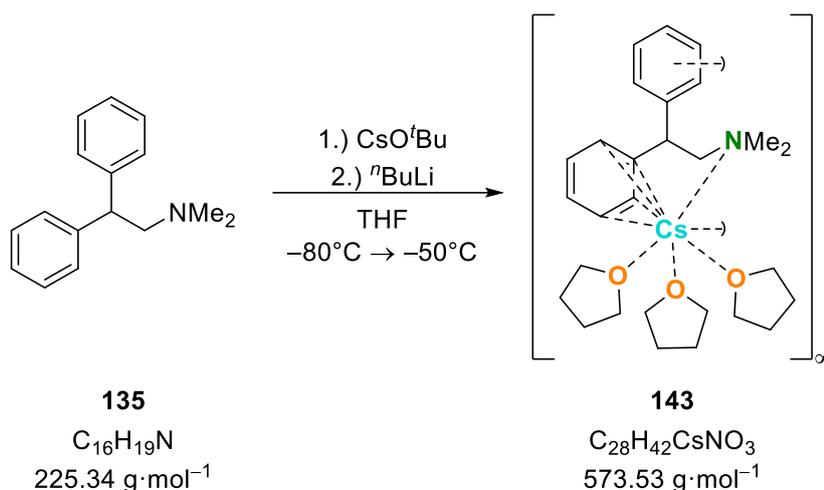


Zu 100 mg (0.67 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethylphenylethylamin in THF (1 mL) wurden 212 mg (1.34 mmol, 2.0 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat gegeben und unter Rühren gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C abgekühlt und mit 0.54 mL (1.34 mmol, 2.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde für 1 h gerührt und danach mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss bei -80°C gelagert und nach zwei Tagen konnten rote Blöcke der Verbindung **140** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde bei -80°C abgetrennt, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der schwachen THF-Metall-Bindung zersetzten sich die Kristalle sehr schnell, sodass die Bestimmung der Ausbeute nicht möglich war. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, THF- d_6): δ = 1.71 – 1.73 [m, 8H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 1.99 (br. s, 1H; PhCHRb), 2.19 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.66 – 2.72 (m, 2H; PhCHCH $_2$ N), 3.60 – 3.63 [m, 8H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 5.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 1H; H_{para}), 6.03 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 1H; H_{ortho}), 6.22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2H; H_{meta}) ppm.

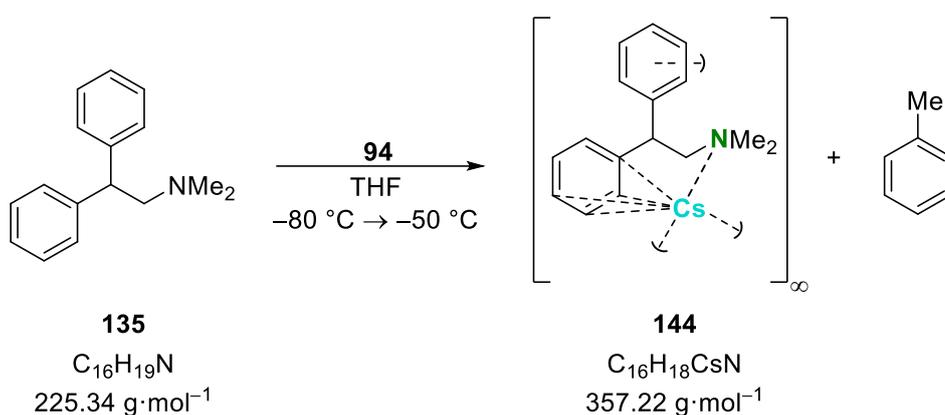
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_6): δ = 26.5 [4C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 37.8 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 62.5 (1C; PhCHCH $_2$ N), 62.8 (1C; PhCRb), 68.4 [4C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)], 90.9 (1C; C_{para}), 118.6 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{meta}), 147.4 (1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.11.6 Kristallisation von 143



Zu 133 mg (0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin in THF (1 mL) wurden 113 mg (0.55 mmol, 1.1 Äquiv.) Cäsium-*tert*-butanolat gegeben und unter stetigem Rühren gelöst. Die Suspension wurde danach auf -80°C abgekühlt und mit 0.22 mL (0.55 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die metallierte rote Lösung wurde daraufhin für 1 h bei maximal -50°C gerührt und im Anschluss bei -80°C gelagert. Nach einem Tag bildeten sich orangefarbene Blöcke der Verbindung **143**. Die Mutterlauge wurde bei -80°C entfernt, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die metallierte Verbindung **143** konnte mit einer Ausbeute von 58% (164 mg, 0.29 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

6.2.11.7 Kristallisation von 144



Zu einer Lösung aus 245 mg (1.09 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylethylamin in THF (2 mL) wurde Verbindung **94** bei -80°C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h lang gerührt und bis maximal -50°C erwärmt. Im Anschluss wurde die dunkelrote Lösung bei -80°C gelagert und nach zwei Wochen bildeten sich rote Blöcke der Verbindung **144**. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge separiert, anschließend mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aufgrund der schwachen THF-Metall-Bindung zersetzten sich

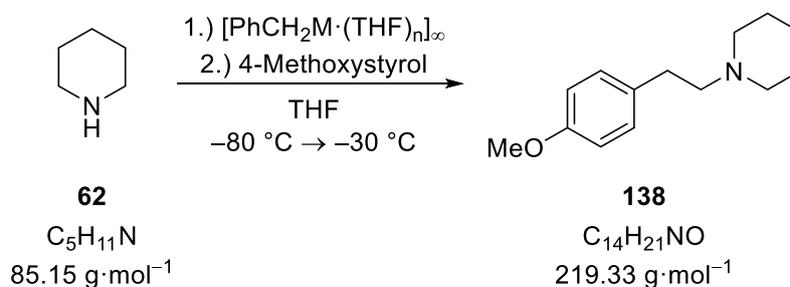
die Kristalle sehr schnell, sodass die Bestimmung der Ausbeute nicht möglich war. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_6): δ = 2.11 [s, 6H; N(CH $_3$) $_2$], 3.12 (s, 2H; NCH $_2$ C), 5.84 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 2H; H_{para}), 6.62 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.6 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 4H; H_{ortho}), 6.96 (m, 4H; H_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_6): δ = 45.9 [2C; N(CH $_3$) $_2$], 63.9 (1C, NCH $_2$ CCs), 81.7 (1C; NCH $_2$ C) 110.0 (2C; C_{para}), 117.9 (4C; C_{ortho}), 129.4 (4C; C_{meta}), 148.2 (2C; C_{ipso}) ppm.

6.2.12 Synthese von Alkalimetallamiden durch Alkalimetallbenzylverbindungen und anschließende Umsetzung mit Styrolderivaten

6.2.12.1 Synthese von 1-(4-Methoxyphenylethyl)piperidin (138)



Es wurde eine Alkalimetallbenzylverbindung (s. Tabelle 6.12) in frischem THF (2 mL) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und unter Rühren mit 0.10 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h lang gerührt und bis maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Danach wurden 0.13 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) 4-Methoxystyrol langsam zugetropft und für weitere 1.5 h bei maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde für weitere 2 h gerührt und anschließend mit Wasser (1 mL) und einer 1 M HCl-Lösung (5 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Hilfe einer 2 M NaOH-Lösung auf den pH-Wert 13 eingestellt. Die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation ($T = 135\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt und das Produkt **138** (s. Tabelle 6.13) konnte als farbloses, leicht viskoses Öl erhalten werden.

Tabelle 6.12: Art und Menge der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
92 [PhCH ₂ Na(THF) ₂]	(1.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
75 [PhCH ₂ K(THF) _{1.33}]	(1.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
93 [PhCH ₂ Rb(THF) ₂]	(1.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
94 [PhCH ₂ Cs(THF) _{0.5}]	(2.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 0.5 M in THF)

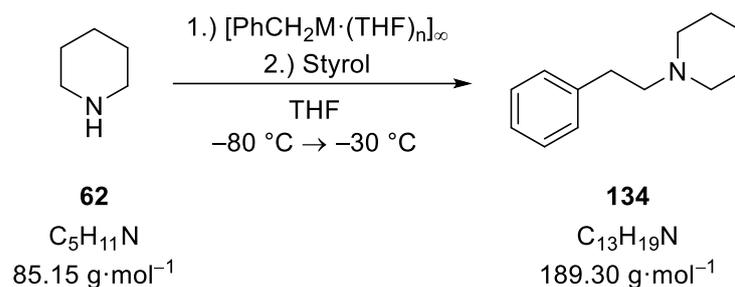
Tabelle 6.13: Gebildete Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Metalls.

Metall	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Na	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	134 mg (61%)
K	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	167 mg (76%)
Rb	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	178 mg (81%)
Cs	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	219 mg (>99%)

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 1.30 – 1.36 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.53 (quint, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 2.33 (br. s, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 2.49 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H; NCH₂CH₂Ph), 2.73 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H; NCH₂CH₂Ph), 3.34 (s, 3H; CH₃OPh), 6.81 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H; *H*_{ortho}), 6.05 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H; *H*_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, C₆D₆): δ = 25.4 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.9 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 33.8 (1C; NCH₂CH₂), 55.1 (1C; OCH₃), 55.3 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 62.3 (1C; NCH₂CH₂), 114.5 (2C; *C*_{ortho}), 130.3 (2C; *C*_{meta}), 133.6 (1C; *C*_{ipso}), 158.9 (1C; *C*_{para}) ppm.

GC/EI-MS Methode B, (70 eV, *t*_R = 12.47 min): *m/z* (%) = 219 (1) (M⁺), 135 (2) [(C₉H₁₁O)⁺], 121 (6) [(C₈H₉O)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺].

6.2.12.2 Synthese von 2-Phenylethylpiperidin (**134**)

Es wurde eine Alkalimetallbenzylverbindung (s. Tabelle 6.14) in frischem THF (2 mL) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und unter Rühren mit 0.10 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h lang gerührt und bis maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Danach wurden 0.12 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Styrol langsam zugetropft und für weitere 1.5 h bei maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde für weitere 2 h gerührt und anschließend mit Wasser (1 mL) und einer 1 M HCl-Lösung (5 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Hilfe einer 2 M NaOH-Lösung auf den pH-Wert 13 eingestellt. Die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation ($T = 115\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt und das Produkt **134** (s. Tabelle 6.15) konnte als farbloses, leicht viskoses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.51$ (quint, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.68 (quint, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.53 (br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.59 – 2.63 (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.85 – 2.89 (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 7.22 – 7.35 (m, 5H; H_{ar}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.6$ (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.1 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.8 (1C; NCH_2CH_2), 54.7 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 61.6 (1C; NCH_2CH_2), 126.1 (1C; C_{para}), 128.5 (2C; C_{ortho}), 128.9 (2C; C_{meta}), 140.8 (1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 9.32$ min): m/z (%) = 188 (1) $[(\text{M}-\text{H})^+]$, 105 (4) $[(\text{C}_8\text{H}_9)^+]$ 98 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})^+]$, 91 (4) $[(\text{C}_7\text{H}_7)^+]$, 77 (4) $[(\text{C}_6\text{H}_5)^+]$.

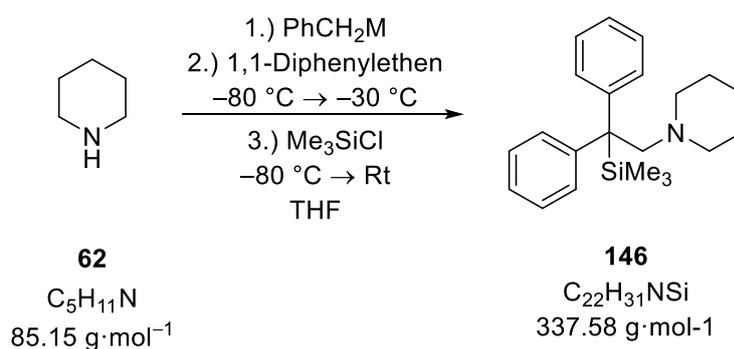
Tabelle 6.14: Art und Menge der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
92 [PhCH ₂ Na(THF) ₂]	(1.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
75 [PhCH ₂ K(THF) _{1.33}]	(1.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
93 [PhCH ₂ Rb(THF) ₂]	(1.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF)
94 [PhCH ₂ Cs(THF) _{0.5}]	(2.00 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv., 0.5 M in THF)

Tabelle 6.15: Gebildete Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Metalls.

Metall	Reaktionsprodukt	Ausbeute
Na	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	173 mg (91%)
K	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	149 mg (79%)
Rb	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	143 mg (77%)
Cs	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	119 mg (63%)

6.2.12.3 Synthese von 1-(2,2-Diphenylethyl)piperidin (136) und 1-[2,2-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethyl]piperidin (146)



Zu einer frisch hergestellten Lösung der Alkalimetallbenzylverbindung (s. Tabelle 6.16) in THF (2 mL) wurden 0.11 mL (1.09 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Die entstandene bräunliche Reaktionslösung wurde für 1 h bei maximal $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit 0.19 mL (1.09 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,1-Diphenylethen versetzt. Daraufhin färbte sich die Lösung rot und wurde für eine weitere Stunde bei maximal $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde das Gemisch erneut auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 0.27 mL (2.18 mmol, 2.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan hinzugegeben. Im Anschluss

wurde die nun farblose Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser (1 mL) und einer 1 M HCl-Lösung (3 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit einer 2 M NaOH-Lösung auf den pH-Wert 13 eingestellt. Die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das leicht gelbliche Rohprodukt wurde weiterhin säulenchromatographisch aufgereinigt, jedoch konnte aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften von Hydroaminierungsprodukt **136** und Aminometallierungsprodukt **146** keine Trennung erfolgen. Dennoch konnte Verbindung **146** mit Hilfe von NMR-Experimenten und GC/EI-MS Analytik charakterisiert werden. Folgende Produkte konnten den Spektren entnommen werden (s. Tabelle 6.17).

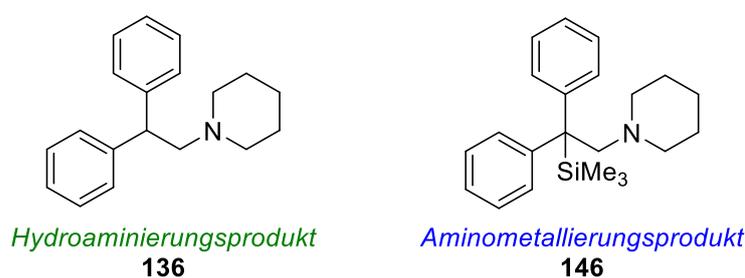


Tabelle 6.16: Art und Menge der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
89 PhCH ₂ K	(141 mg, 1.09 mmol, 1.0 Äquiv.)
90 PhCH ₂ Rb	(192 mg, 1.09 mmol, 1.0 Äquiv.)
91 PhCH ₂ Cs	(244 mg, 1.09 mmol, 1.0 Äquiv.)

Tabelle 6.17: Gebildete Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Metalls.

Metall	Reaktionsprodukt	Verhältnis	Ausbeute
K	<i>Hydroaminierungsprodukt,</i> <i>Aminometallierungsprodukt</i>	30:70	24 mg (8%), 60 mg (16%)
Rb	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	99:1	86 mg (29%)
Cs	<i>Hydroaminierungsprodukt</i>	99:1	113 mg (39%)

Aminometallierungsprodukt 146:

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.22 – 1.29 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.30 – 1.34 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 2.01 (t, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 3.12 (s, 2H; NCH₂C), 7.11 – 7.22 (m, 10H; H_{ar}) ppm.

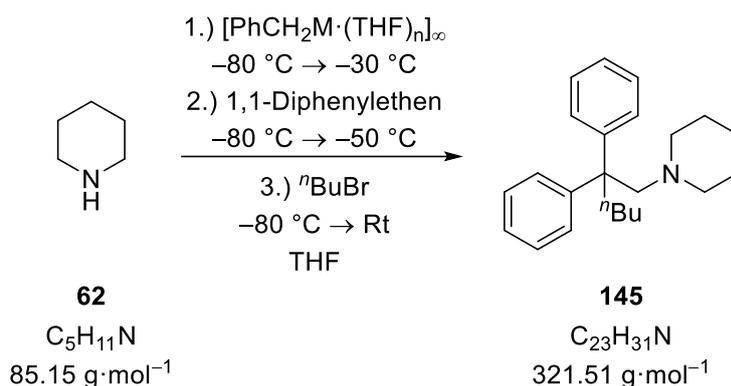
{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = -0.1 [3C; Si(CH₃)₃], 24.4 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.4 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 57.0 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 65.8 (1C; NCH₂C), 125.1 (2C; C_{para}), 127.6 (4C; C_{ortho}), 130.0 (4C; C_{meta}), 147.2 (2C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): δ = 4.5 [1Si; Si(CH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS Methode E, (70 eV, t_R = 17.43 min.): m/z (%) = 322 (1) [(M-CH₃)⁺], 264 (3) [(C₁₉H₂₂N)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (12) [(C₃H₉Si)⁺].

Hydroaminierungsprodukt 136:

GC/EI-MS Methode E, (70 eV, t_R = 15.54 min): m/z (%) = 264 (1) (M⁺), 165, (16) [(C₁₃H₉)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 77 (3) [(C₆H₆)⁺].

6.2.12.4 Synthese von 1-(2,2-diphenylhexyl)piperidin (145)

Zu einer frisch hergestellten Lösung der Alkalimetallbenzylverbindung (s. Tabelle 6.18) in THF (2 mL) wurden 0.10 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin bei -80 °C zugegeben. Die Lösung wurde 1 h gerührt und anschließend erneut auf -80 °C abgekühlt. Danach wurden 0.18 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,1-Diphenylethen zugetropft, woraufhin sich die Lösung rot färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei maximal -50 °C gerührt. Danach wurde die dunkelrote Lösung wieder auf -80 °C abgekühlt und 0.21 mL (2.00 mmol, 2.0 Äquiv.) *n*-Butylbromid hinzugegeben. Im Anschluss wurde die nun farblose Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) und einer 2 M HCl-Lösung (5 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit einer 2 M NaOH-Lösung auf den pH-Wert 13 eingestellt. Die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Aminometallierungsprodukt **145** wurde als farbloses Öl erhalten. Die Ausbeuten in Abhängigkeit der Metalle können Tabelle 6.19 entnommen werden.

Tabelle 6.18: Art und Menge der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
75 [PhCH ₂ K·(THF) _{1.33}] [□]	(272 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.)
93 [PhCH ₂ Rb·(THF) ₂] [□]	(318 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.)
94 [PhCH ₂ Cs·(THF) _{0.5}] [□]	(296 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.)

Tabelle 6.19: Gebildete Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Metalls.

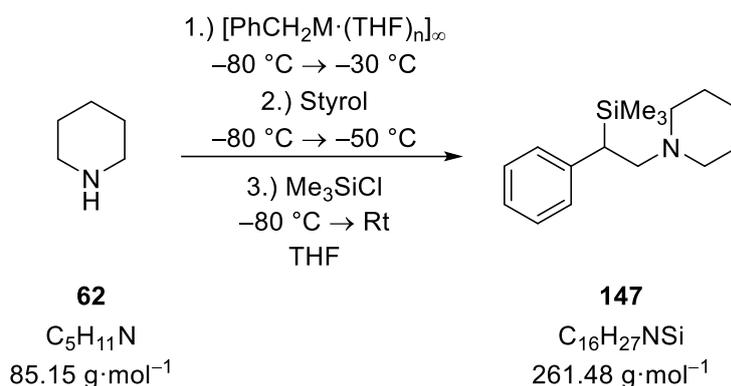
Metall	Reaktionsprodukt	Ausbeute
K	<i>Aminometallierungsprodukt</i>	215 mg (67%)
Rb	<i>Aminometallierungsprodukt</i>	143 mg (45%)
Cs	<i>Aminometallierungsprodukt</i>	103 mg (32%)

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H; CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.88 – 0.92 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.24 – 1.33 (m, 8H; NCH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.99 (t, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 2.20 – 2.25 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.93 (s, 2H; NCH₂C), 7.12 – 7.22 (m, 10H; H_{ar}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (1C; CH₂CH₂CH₂CH₃), 23.6 (1C; CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.3 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.7 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 26.9 (1C; CH₂CH₂CH₂CH₃), 36.1 (1C; CH₂CH₂CH₂CH₃), 50.8 (1C; NCH₂CPH₂), 56.9 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 65.3 (1C; NCH₂C), 125.5 (2C; C_{para}), 127.6 (4C; C_{ortho}), 128.6 (4C; C_{meta}), 148.7 (2C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode E, (70 eV, t_R = 17.26 min): m/z (%) = 320 (1) [(M-H)⁺], 264 (1) [(C₁₉H₂₂N)⁺], 222 (1) [(C₁₇H₁₈)⁺], 165 (8) [(C₁₃H₉)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 91 (6) [(C₇H₇)⁺].

6.2.12.5 Synthese von 1-[2-Phenyl-2-(trimethylsilyl)ethyl]piperidin (147)



Zu einer frisch hergestellten Lösung der Alkalimetallbenzylverbindung (s. Tabelle 6.20) in THF (2 mL) wurden 0.11 mL (1.09 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei maximal $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend erneut auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Danach wurden 0.12 mL (1.09 mmol, 1.0 Äquiv.) Styrol zugetropft, woraufhin sich die Lösung rot färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei maximal $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wurde die dunkelrote Lösung wieder auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 0.54 mL (4.36 mmol, 4.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan hinzugegeben. Im Anschluss wurde die nun farblose Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser (2 mL) und einer 2 M HCl-Lösung (5 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit einer 2 M NaOH-Lösung auf den pH-Wert 13 eingestellt. Die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das leicht gelbliche Rohprodukt wurde weiterhin säulenchromatographisch aufgereinigt, jedoch konnte aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften von Hydroaminierungsprodukt **134** und Aminometallierungsprodukt **147** keine Trennung erfolgen. Dennoch konnte Verbindung **147** mit Hilfe von NMR-Experimenten und GC/EI-MS Analytik charakterisiert werden. Folgende Produkte konnten den Spektren entnommen werden (s. Tabelle 6.21).

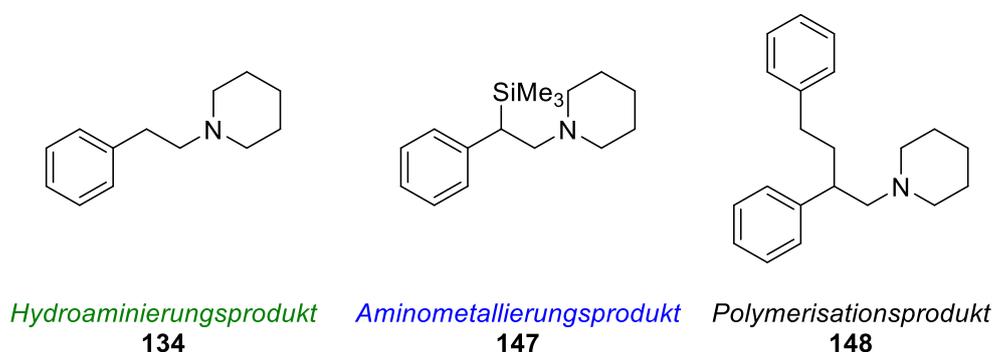


Tabelle 6.20: Art und Menge der eingesetzten Alkalimetallbenzylverbindung.

Benzylverbindung	Menge
89 PhCH ₂ K	(141 mg, 1.09 mmol, 1.0 Äquiv.)
90 PhCH ₂ Rb	(192 mg, 1.09 mmol, 1.0 Äquiv.)
91 PhCH ₂ Cs	(244 mg, 1.09 mmol, 1.0 Äquiv.)

Tabelle 6.21: Gebildete Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Metalls.

Metall	Reaktionsprodukte	Umsatz
K	<i>Aminometallierungsprodukt,</i> <i>Polymerisationsprodukt</i>	>99%
Rb	<i>Hydroaminierungsprodukt,</i> <i>Polymerisationsprodukt</i>	>99%
Cs	<i>Hydroaminierungsprodukt,</i> <i>Polymerisationsprodukt</i>	>99%

Aminometallierungsprodukt 147:

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.63 – 1.80 (m, 6H; NCH₂CH₂CH₂), 2.24 – 2.32 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 2.95 (dd, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, 1H; NCH₂CH), 3.42 – 3.46 (m, 2H; NCH₂CH), 7.07 – 7.18 (m, 5H; H_{ar}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = –3.0 [3C; Si(CH₃)₃], 22.8 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 23.0 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 32.9 (1C; NCH₂CH₂), 54.9 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 58.6 (1C; NCH₂CH₂), 125.9 (1C; C_{para}), 129.2 (4C; C_{ortho}, C_{meta}), 141.0 (1C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, CDCl₃): δ = 5.7 [1Si; Si(CH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS Methode E, (70 eV, t_R = 11.88 min): m/z (%) = 246(1) [(M–CH₃)⁺], 188 (2) [(C₁₃H₁₈N)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 73 (13) [(C₃H₉Si)⁺].

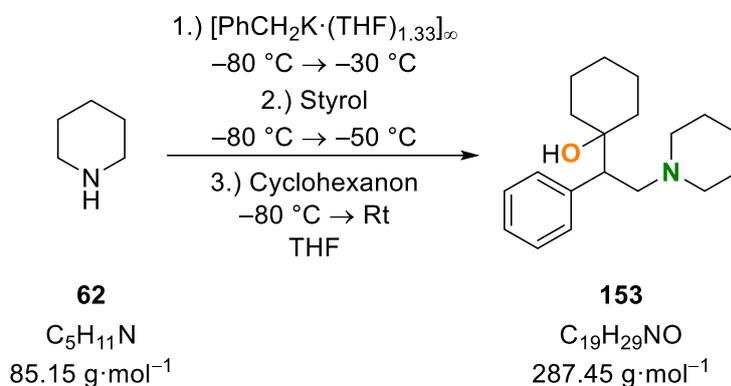
Polymerisationsprodukt 148:

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 1.27 (quint, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.43 – 1.49 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.78 – 1.88 (m, 1H; NCH₂CHPh), 2.19 (br. s, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 2.25 – 2.31 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 2.35 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H; PhCH₂CH₂), 2.39 – 2.47 (m, 2H; PhCH₂CH₂), 2.52 – 2.59 (m, 1H; NCH₂CH), 2.75 – 2.82 (m, 1H; NCH₂CH), 7.06 – 7.14 (m, 8H; H_{ar}), 7.20 – 7.24 (m, 2H; H_{ar}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.64 MHz, C₆D₆): δ = 25.2 (1C; NCH₂CH₂CH₂), 26.8 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 34.3 (1C; PhCH₂CH₂), 36.4 (1C; PhCH₂CH₂), 55.6 (2C; NCH₂CH₂CH₂), 68.8 (1C; NCH₂CH₂), 126.3 (1C; C_{para}), 126.8 (1C; C_{para}), 128.9 (1C; C_{meta}), 129.1 (2C; C_{ortho}), 129.2 (1C; C_{meta}), 143.3 (1C; C_{ipso}), 145.3 (1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode E, (70 eV, t_R = 17.19 min): m/z (%) = 292(1) [(M-H)⁺], 188 (2) [(C₁₃H₁₈N)⁺], 98 (100) [(C₆H₁₂N)⁺], 91 (14) [(C₇H₇)⁺], 77 (3) [(C₆H₅)⁺].

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 86.0%	H: 9.3%	N: 4.8%
	Gemessen:	C: 84.2%	H: 9.8%	N: 4.1%

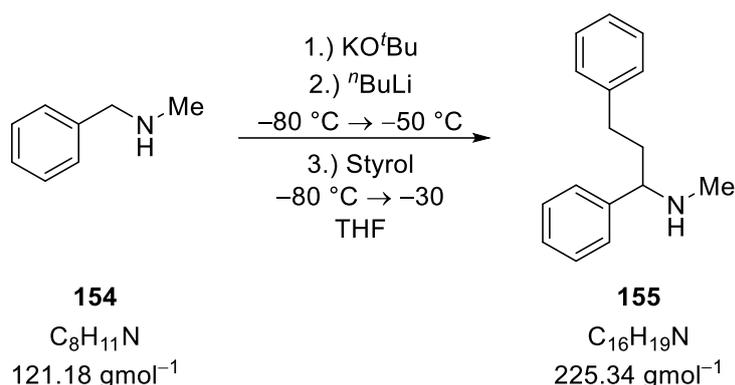
6.2.12.6 Synthese von 1-[1-phenyl-2-(piperidin-1-yl)ethyl]cyclohexan-1-ol (153)

Es wurden 1.36 g (5.00 mmol, 1.0 Äquiv.) des THF-solvatisierten Benzylkaliums **75** in einem 1:1 Gemisch aus THF und *n*-Pentan (je 10 mL) vorgelegt. Dann wurde die Lösung bei -80 °C mit 0.50 mL (5.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin versetzt und 1 h lang bei maximal -30 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung erneut auf -80 °C abgekühlt und unter Verwendung einer Spritzenpumpe 0.57 mL (5.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Styrol, gelöst in THF und *n*-Pentan (je 10 mL), gleichmäßig über 1 h bei maximal -50 °C zugegeben. Daraufhin färbte sich die Lösung dunkelrot. Durch Zugabe von 2.07 mL (20.00 mmol, 4.0 Äquiv.) Cyclohexanon wurde die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für weitere 2 h gerührt. Weiterhin wurden Wasser (10 mL) sowie eine 2 M HCl-Lösung (10 mL) hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde im Anschluss mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 13 eingestellt und die entstandenen Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether

(3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Eine Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation war nicht erfolgreich, weshalb eine semipräparative säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt wurde (PerfectChrom 60 Si 250x20 mm, 5 μ m, *n*-Heptan:Ethanol; 97:3). Es konnten das Hydroaminierungsprodukt **134** als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 39% (368 mg, 1.94 mmol), das Polymerisationsprodukt **148** als leicht gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 16% (240 mg, 0.82 mmol) und das Aminometallierungsprodukt **153** als kristalliner, gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 30% (435 mg, 1.51 mmol) erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

Aminometallierungsprodukt 153:

$^1\text{H-NMR}$	(400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.86 - 0.92$ (m, 1H; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.09 - 1.17$ (m, 3H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.33 - 1.42$ (m, 5H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.44 - 1.49$ (m, 1H; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.59 - 1.67$ (m, 2H; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.76 - 1.79$ (m, 2H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2.13 - 2.25$ (m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.10 (s, 2H; NCH_2CH), 3.12 (s, 1H; NCH_2CH), $7.04 - 7.14$ (m, 5H; H_{ar}) ppm.			
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.64 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.3$ (1C; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.6 (1C; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.7 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.6 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.0 (1C; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.5 (1C; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 39.5 (1C; $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 52.9 (1C; PhCHCH_2N), 61.2 (1C; PhCHCH_2N), 127.2 (1C, C_{para}), 128.6 (4C; C_{ortho} , C_{meta}), 142.0 (1C; C_{ipso}) ppm.			
GC/EI-MS	Methode E, (70 eV, $t_R = 16.80$ min): m/z (%) = 287 (1) (M^+), 189 (1) [$(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O})^+$], 188 (3) [$(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N})^+$], 99 (9) [$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})^+$], 98 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})^+$], 91 (4) [$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$], 77 (3) [$(\text{C}_6\text{H}_5)^+$].			
Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 79.4%	H: 10.2%	N: 4.9%
	Gemessen:	C: 79.3%	H: 10.3%	N: 4.6%

6.2.12.7 Synthese von *N*-Methyl-1,3-diphenylpropan-1-amin (155)

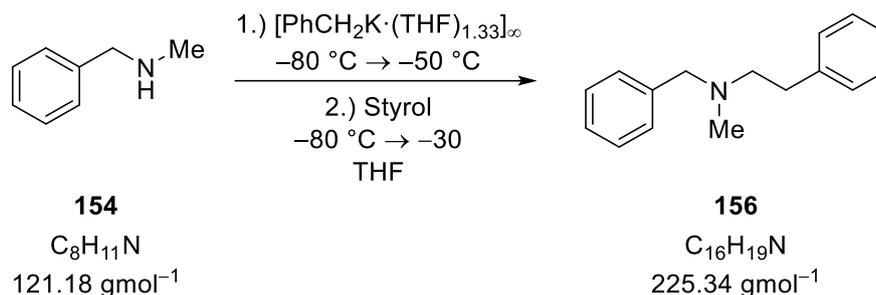
Zu einer homogenen Lösung aus 0.65 mL (5.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzylmethylamin in THF (10 mL) bei -80 °C wurden 5 mL (5.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF) Kalium-*tert*-butanolat und 2.00 mL (5.00 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium gegeben. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung erneut auf -80 °C abgekühlt und 0.60 mL (5.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Styrol langsam zugegeben. Die rote Reaktionslösung wurde für 2 h bei maximal -50 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) und einer 2 M HCl-Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 13 gebracht. Anschließend wurden die entstandenen Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ($T = 140\text{--}165\text{ °C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) weiter aufgereinigt. Die Verbindung **155** konnte als farbloses, viskoses Öl mit einer Ausbeute von 51% (577 mg, 2.56 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.94 - 2.01$ (m, 1H; PhCH₂CH₂), 2.06 – 2.12 (m, 1H; PhCH₂CH₂), 2.27 (s, 3H; NCH₃), 2.49 – 2.58 (m, 2H; PhCH₂CH₂), 3.49 (dd, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, ³J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H; PhCHN), 7.13 – 7.26 (m, 5H; *H_{ar}*), 7.27 – 7.37 (m, 5H; *H_{ar}*) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.94 MHz, CDCl₃): $\delta = 32.7$ (1C; PhCH₂CH₂), 34.6 (1C; NCH₃), 39.4 (1C; PhCH₂CH₂), 65.1 (1C; PhCHN), 125.9 (1C, *C_{para}*), 127.3 (1C; *C_{para}*), 127.5 (2C; *C_{ortho}*), 128.5 (2C; *C_{ortho}*), 128.5 (2C; *C_{meta}*), 128.6 (2C; *C_{meta}*), 142.2 (1C; *C_{ipso}*), 143.7 (1C; *C_{ipso}*) ppm.

GC/EI-MS Methode B, (70 eV, $t_R = 12.92\text{ min}$): m/z (%) = 194 (3) [(C₁₅H₁₄)⁺], 132 (3) [(C₉H₁₀N)⁺], 120 (100) [(C₈H₁₀N)⁺], 104 (3) [(C₈H₈)⁺], 91 (15) [(C₇H₇)⁺], 77 (5) [(C₆H₅)⁺].

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 85.3%	H: 8.5%	N: 6.2%
	Gemessen:	C: 85.2%	H: 8.6%	N: 6.2%

6.2.12.8 Synthese von *N*-benzyl-*N*-methyl-2-phenylethan-1-amin (**156**)

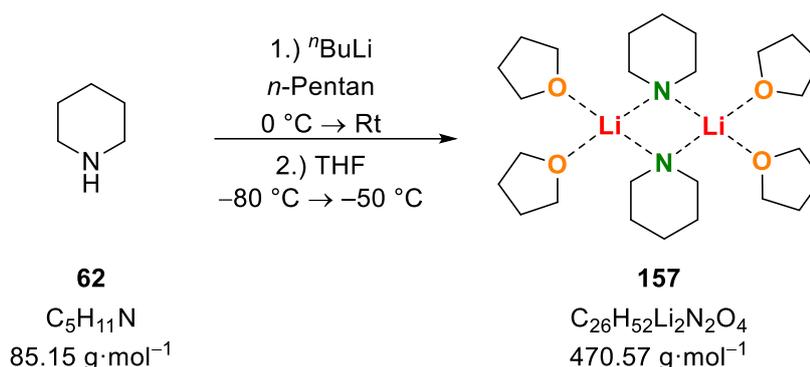
Zu einer Lösung aus 0.26 mL (2.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzylmethylamin in THF (10 mL) bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 2.00 mL (2.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.0 M in THF) Benzylkalium zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei maximal $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.24 mL (2.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Styrol versetzt. Nach weiteren 2 h wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser (10 mL) und einer 2 M HCl-Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde verworfen und die wässrige Phase mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 13 gebracht. Im Anschluss wurden die zwei Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Daraufhin wurde das leicht gelbliche Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ($T = 120\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.7 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) aufgereinigt und das Produkt **156** als farbloses, viskoses Öl in einer Ausbeute von 57% (259 mg, 1.14 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.25$ (s, 3H; NCH_3), 2.60 – 2.64 (m, 2H; PhCH_2CH_2), 2.78 – 2.82 (m, 2H; PhCH_2CH_2), 3.53 (s, 2H; PhCH_2N), 7.09 – 7.34 (m, 10H; H_{ar}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.1$ (1C; PhCH_2CH_2), 42.3 (1C; NCH_3), 59.4 (1C; PhCH_2CH_2), 62.3 (1C; PhCH_2N) 126.1 (1C, C_{para}), 127.1 (1C; C_{para}), 128.3 (2C; C_{ortho}), 128.4 (2C; C_{ortho}), 128.9 (2C; C_{meta}), 129.1 (2C; C_{meta}), 139.2 (1C; C_{ipso}), 140.7 (1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode B, (70 eV, $t_R = 12.46 \text{ min}$): m/z (%) = 223 (1) $[(M-H_2)^+]$, 134 (3) $[(C_9H_{12}N)^+]$, 120 (100) $[(C_8H_{10}N)^+]$, 105 (3) $[(C_8H_9)^+]$, 91 (100) $[(C_7H_7)^+]$, 77 (3) $[(C_6H_5)^+]$.

Elementaranalyse:	Berechnet:	C: 85.3%	H: 8.5%	N: 6.2%
	Gemessen:	C: 85.4%	H: 8.5%	N: 6.2%

6.2.12.9 Synthese von **157**

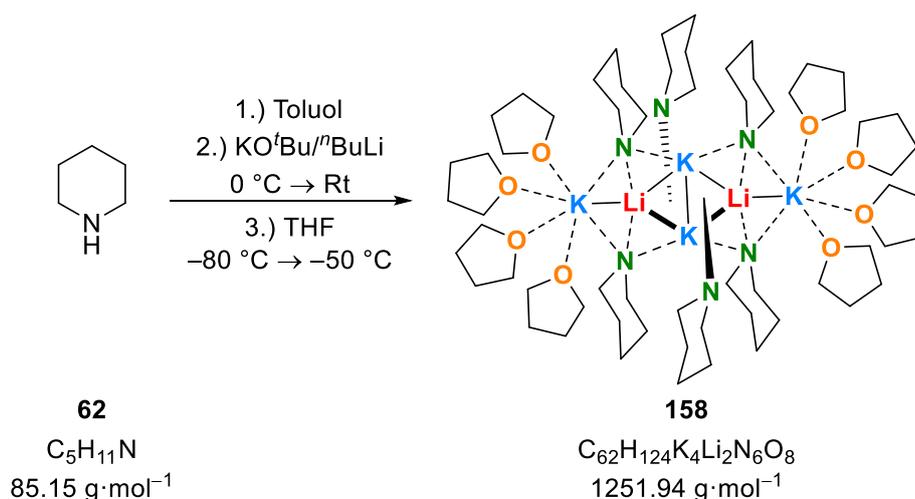
Es wurden 0.10 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin in *n*-Pentan (1 mL) vorgelegt und unter Eisbadkühlung mit 0.4 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die Lösung wurde im Anschluss auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und THF (1 mL) zugegeben. Daraufhin wurde die leicht gelbliche Lösung bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach zwei Tagen konnten farblose Blöcke der Verbindung **157** erhalten werden. Die Kristalle wurden anschließend von der Mutterlauge abgetrennt, mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der schwachen THF-Metall-Wechselwirkung zersetzt sich die Verbindung unter Vakuum bei Raumtemperatur, sodass keine Ausbeute bestimmt werden konnte. Dennoch konnte die Verbindung via NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_6): $\delta = 1.09$ (br. s, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.40 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 – 1.75 [m, 8H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)] 2.67 (br. s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.56 – 3.60 [m, 8H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_6): $\delta = 26.6$ [2C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 26.7 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.6 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 48.9 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 68.4 [(2C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF))] ppm.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (155.55 MHz, THF- d_6) $\delta = 0.93$ (LiNCH_2) ppm.

6.2.12.10 Synthese von 158



Es wurden 92 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) unter Eisbadkühlung vorgelegt und mit einer Mischung aus 112 mg (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat und 0.44 mL (1.10 mmol, 1.1 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die entstandene rote Suspension wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Toluol (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der rote Feststoff wurde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF gelöst und 0.10 mL (1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin wurden hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde daraufhin 1 h bei maximal $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und im Anschluss bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Wochen bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **158**. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge separiert, mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die schwache THF-Metallbindung erlaubte keine Bestimmung der Ausbeute, da die Kristalle sich bei Raumtemperatur schnell zersetzten. Jedoch konnte eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden, um die Verbindung zu charakterisieren. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.7.

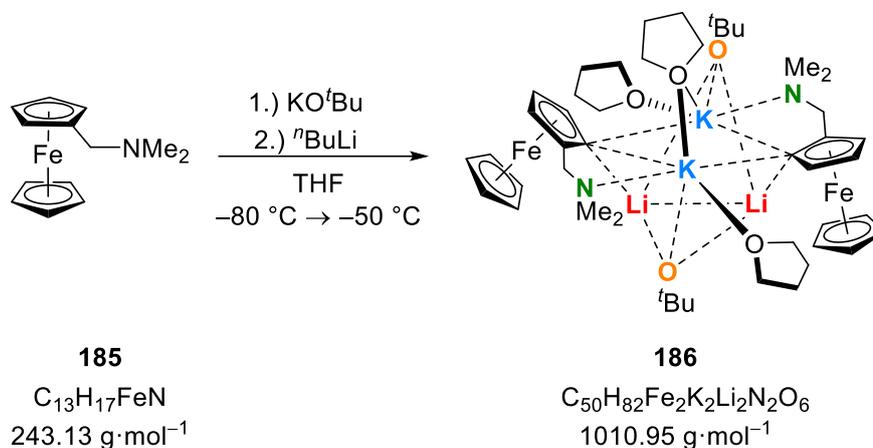
$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.40 - 1.45$ (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.48 - 1.54$ (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.76 - 1.79$ [m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)] 2.70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3 \text{ Hz}$, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $3.60 - 3.63$ [m, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_8): $\delta = 25.8$ (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.6 [2C; $\beta\text{-CH}_2$ (THF)], 28.4 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 48.6 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 68.4 [2C; $\alpha\text{-CH}_2$ (THF)] ppm.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (155.55 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.49$ (LiNCH_2) ppm.

6.2.13 Isolierung eines racemischen und eines enantiomerenreinen superbasischen Intermediates

6.2.13.1 Kristallisation von (*rac*)-**186**

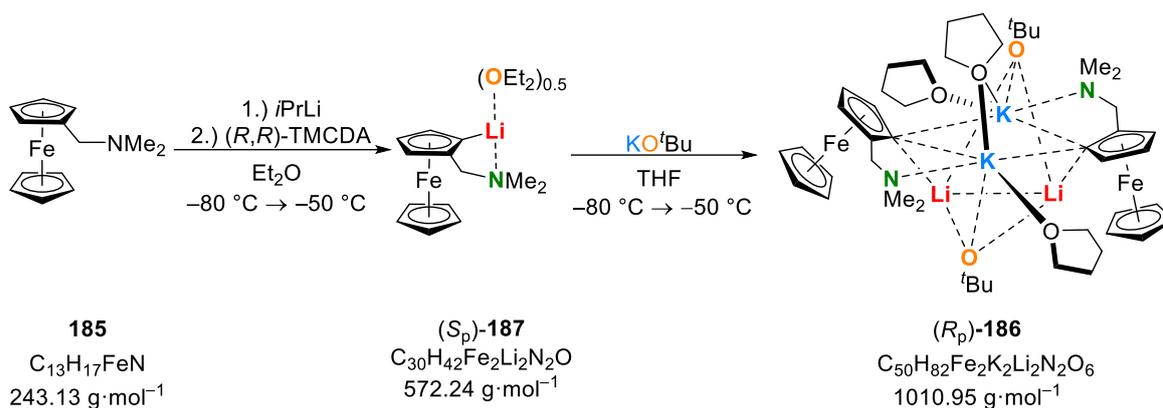


Zu einer Lösung aus 100 mg (0.41 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen und 92 mg (0.82 mmol, 2.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat in THF (1 mL) bei -80 °C wurden 0.33 mL (0.82 mmol, 2.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde daraufhin auf maximal -50 °C erwärmt und bei -80 °C gelagert. Nach sieben Tagen konnten gelbe, blockförmige Kristalle der Verbindung **186** erhalten werden. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Aufgrund der schwachen THF-Metall Wechselwirkung zersetzten sich die Kristalle bei Raumtemperatur, jedoch konnte mit einer gekühlten Probe die Ausbeute mit 61% (125 mg, 0.25 mmol) bestimmt werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.9.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.13$ [s, 18H; OC(CH₃)₃], 1.76 – 1.79 [m, 16H; β -CH₂ (THF)], 2.07 [s, 12H; N(CH₃)₂], 3.23 [s, 4H; C_{ipso}CH₂N(CH₃)₂], 3.60 – 3.64 [m, 16H; α -CH₂ (THF)], 4.05 – 4.11 (m, 16H; CpH _{α} und CpH _{β} 's) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, THF- d_8): $\delta = 26.6$ [8C; β -CH₂ (THF)], 30.8 [6C; OC(CH₃)₃], 45.3 [4C; N(CH₃)₂], 60.2 [2C; CCN(CH₃)₂], 68.4 [8C; α -CH₂ (THF)], 67.9 [1C; Cp-CH], 68.1 [1C; Cp-CH], 68.5 [1C; Cp-CH], 69.3 [5C; Cp-CH], 71.0 [1C, CK] ppm.

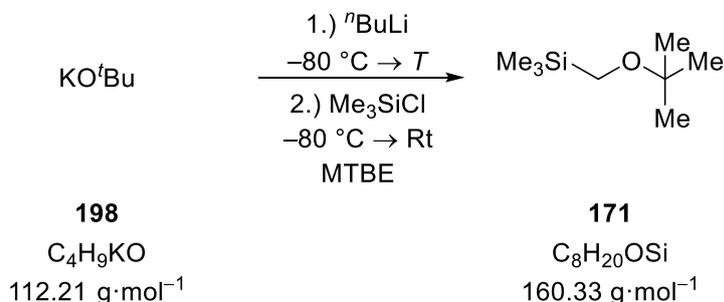
$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (155.55 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.5$ [LiOC(CH₃)₃] ppm.

6.2.13.2 Kristallisation von (*R_p*)-186

Es wurden 1.00 g (4.11 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in Diethylether (5 mL) vorgelegt und auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss wurden 7.04 mL (4.93 mmol, 1.2 Äquiv., 0.7 M in *n*-Pentan) *iso*-Propyllithium und 1.40 g (8.22 mmol, 2.0 Äquiv.) (*R,R*)-TMCDA zugegeben und die rote Reaktionslösung für 1 h gerührt. Nach drei Tagen entstanden rote, blockförmige Kristalle der Verbindung (*S_p*)-**187**, die mit kaltem *n*-Pentan (2 x 5 mL) und kaltem THF (5 mL) gewaschen wurden. Daraufhin wurden die Kristalle vorsichtig im Feinvakuum getrocknet und bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in frischem THF (5 mL) aufgenommen. Danach wurden 461 mg (4.11 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und die entstandene rote Reaktionslösung für 1 h bei maximal $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Lagerung bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab Verbindung (*R_p*)-**186** in Form gelber Plättchen. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.9.

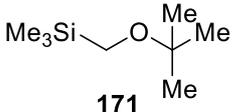
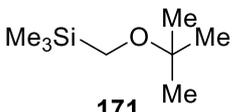
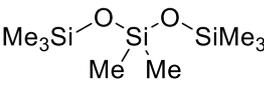
6.2.14 Stabilität von Methyl-*tert*-butylether in Gegenwart der Lochmann-Schlosser-Base

6.2.14.1 Deprotonierung von Methyl-*tert*-butylether



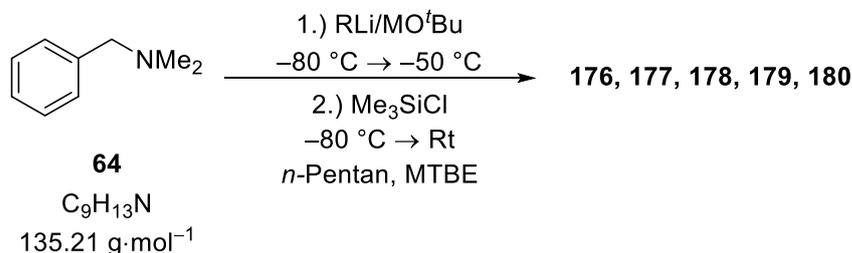
Es wurden 50 mg (0.45 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat in Methyl-*tert*-butylether (2 mL) auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 0.21 mL (0.54 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren für 2 h aufgetaut (Temperatur s. Tabelle 6.22) und anschließend 0.11 mL (0.89 mmol, 2.0 Äquiv.) Chlor(trimethyl)silan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Nach weiteren 2 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Diethylether (2 mL) und 2 Wasser (2 mL) beendet. Die entstandenen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte ein Produktgemisch als farblose Flüssigkeit. Das Produkt konnte mittels GC/EI-MS identifiziert werden.

Tabelle 6.22: Ergebnisse der Deprotonierungsreaktion von Methyl-*tert*-butylether in Abhängigkeit der Temperatur.

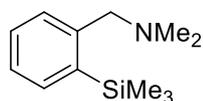
Temperatur	Produkt	Spektrometrische Daten GC/EI-MS
$-50\text{ }^\circ\text{C}$	 171	Methode D, (70 eV, $t_R = 3.41\text{ min}$): m/z (%) = 145.0 (5) [(M-CH ₃) ⁺], 103.0 (30) [(C ₄ H ₁₁ OSi) ⁺], 89.0 (17) [(C ₅ H ₁₁ O) ⁺], 73.0 (100) [(C ₃ H ₉ Si) ⁺ ; (C ₄ H ₉ O) ⁺].
$-20\text{ }^\circ\text{C}$	 171	Methode D, (70 eV, $t_R = 3.41\text{ min}$): m/z (%) = 145.0 (5) [(M-CH ₃) ⁺], 103.0 (34) [(C ₄ H ₁₁ OSi) ⁺], 88.9 (18) [(C ₅ H ₁₁ O) ⁺], 73.0 (100) [(C ₃ H ₉ Si) ⁺ ; (C ₄ H ₉ O) ⁺].
Rt	 172	Methode D, (70 eV, $t_R = 4.41\text{ min}$): m/z (%) = 221.0 (1) (M ⁺), 205.0 (23) [(M-O) ⁺], 149.0 (100) [(C ₄ H ₁₂ O ₂ Si) ⁺], 132.9 (21) [(C ₄ H ₁₂ OSi ₂) ⁺], 73.0 (14) [(C ₃ H ₉ Si) ⁺].

6.2.15 Einfluss von Methyl-*tert*-butylether auf die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64)

6.2.15.1 Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (64)



Beobachtete Reaktionsprodukte



176

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NSi}$
 $207.39\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

ortho-substituiert

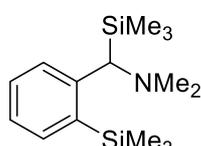


177

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NSi}$
 $207.39\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

benzyl-substituiert

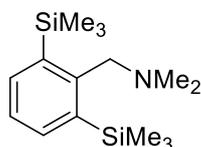
einfach substituiert



178

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NSi}_2$
 $279.57\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

zweifach substituiert

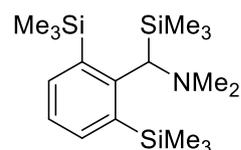


179

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NSi}_2$
 $279.57\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

zweifach *ortho*-substituiert

zweifach substituiert



180

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NSi}_3$
 $351.76\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

dreifach substituiert

dreifach substituiert

Es wurden *N,N*-Dimethylbenzylamin und das entsprechende Metallalkoholat in Methyl-*tert*-butylether und *n*-Pentan vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf -80 °C abgekühlt und es wurde ein Butyllithiumreagenz hinzugegeben. Anschließend wurde eine Stunde lang unter Rühren auf -50 °C aufgetaut. Nach erneutem Abkühlen auf -80 °C wurde Chlor(trimethyl)silan hinzugegeben und es wurde, unter Auftauen auf Raumtemperatur, über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 5 mL einer 2 M HCl-Lösung versetzt und die gebildeten Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH von 13 eingestellt und mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde erhalten nachdem die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden. Die Produkte wurden mittels GC/EI-MS charakterisiert.

Eine erste Versuchsreihe wurde mit einem Überschuss Methyl-*tert*-butylether durchgeführt. Bei diesen vier Ansätzen wurde vordergründig das jeweilige Metallalkoholat variiert.

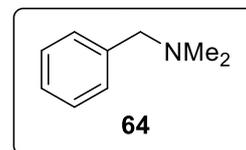
Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)

ohne Metallalkoholat

Methyl-*tert*-butylether [5 mL (Überschuss)]
ohne *n*-Pentan

n-Butyllithium (0.39 mL, 0.99 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M
in *n*-Hexan)

Chlor(trimethyl)silan (0.26 mL, 2.05 mmol, 2.5 Äquiv.)



Produkt *reisolirtes Edukt 64*

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 3.71$ min): m/z (%) = 135 (91) (M^+), 91 (93) [$(C_7H_7)^+$], 77 (7) [$(C_6H_5)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].

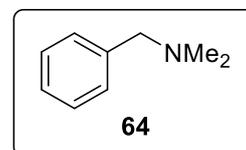
Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)

Lithium-*tert*-butanolat (130 mg, 1.63 mmol, 2.2 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether [5 mL (Überschuss)]
ohne *n*-Pentan

n-Butyllithium (0.36 mL, 0.89 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M
in *n*-Hexan)

Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



Produkt *reisolirtes Edukt 64*

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 3.71$ min): m/z (%) = 135 (100) (M^+), 91 (98) [$(C_7H_7)^+$], 77 (7) ($C_6H_5^+$), 58 (98) [$(C_3H_8N)^+$].

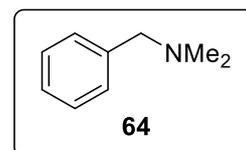
Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.740 mmol, 1.0 Äquiv.)

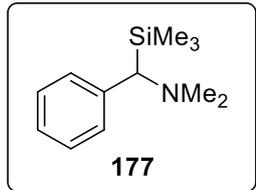
Natrium-*tert*-butanolat (156 mg, 1.63 mmol, 2.2
Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether [5 mL (Überschuss)]
ohne *n*-Pentan

n-Butyllithium (0.36 mL, 0.89 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M
in *n*-Hexan)

Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



Produkt	<i>reisolirtes Edukt 64</i>	
GC/EI-MS	Methode A, (70 eV, $t_R = 3.71$ min): m/z (%) = 135 (98) (M^+), 91 (98) [$(C_7H_7)^+$], 77 (7) [$(C_6H_5)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].	
Einwaagen	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin (100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium- <i>tert</i> -butanolat (183 mg, 1.63 mmol, 2.2 Äquiv.) Methyl- <i>tert</i> -butylether [5 mL (Überschuss)] ohne <i>n</i> -Pentan <i>n</i> -Butyllithium (0.36 mL, 0.89 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M in <i>n</i> -Hexan) Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)	
Produkt	benzyl-substituiertes Produkt 177 (143 mg, 0.69 mmol, 50% ^a)	
GC/EI-MS	Methode A, (70 eV, $t_R = 7.12$ min): m/z (%) = 207 (2) (M^+), 192 (5) [$(M-CH_3)^+$], 134 (100) [$(C_9H_{12}N)^+$], 73 (4) [$(C_3H_{12}Si)^+$].	

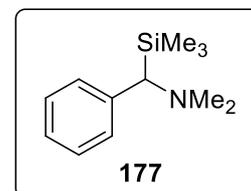
^aProzentangabe bezieht sich auf den Umsatz.

Tabelle 6.23: Ergebnisse der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) unter Variation des Metallalkoholats im MTBE-Überschuss.

Metallkombination	Reaktionsprodukt	Umsatz
Li/-	<i>reisolirtes Edukt 64</i>	-
Li/Li	<i>reisolirtes Edukt 64</i>	-
Li/Na	<i>reisolirtes Edukt 64</i>	
Li/K	benzyl-substituiertes Produkt 177	50%

In einer nächsten Versuchsreihe wurde *n*-Pentan als Lösungsmittel und Methyl-*tert*-butylether mit je einem Äquivalent in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Die Verhältnisse MTBE zu *tert*-Butyllithium zu Metallalkoholat wurden mit 1:1:1, 1:1:2 und 1:2:2 für Lithium-, Natrium- und Kalium-*tert*-butanolat variiert. Es wurden einheitliche Mengen des Substrats *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) und des Elektrophils Chlor(trimethyl)silan eingesetzt. Die veränderten Größen sind jeweils hervorgehoben.

Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
Lithium-*tert*-butanolat (59 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol,
1.0 Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)
Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

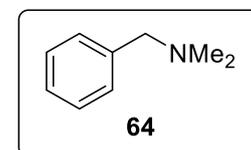
**Produkt**

benzyl-substituiertes Produkt **177**
(135 mg, 0.65 mmol, 25%^a)

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 7.54$ min): m/z (%) = 207 (22) (M^+), 192 (72) [$(M-CH_3)^+$],
164 (16) [$(C_{10}H_{15}Si)^+$], 134 (16) [$(C_9H_{12}N)^+$], 73 (39) [$(C_3H_9Si)^+$], 58 (100)
[$(C_3H_8N)^+$].

^aProzentangabe bezieht sich auf den Umsatz.

Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
Natrium-*tert*-butanolat (71 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol, 1.0
Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)
Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

**Produkt**

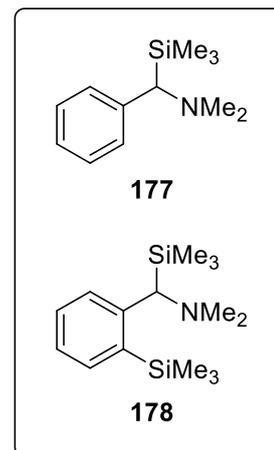
reisolirtes Edukt 64

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 3.71$ min): m/z (%) = 135 (100) (M^+). 91 (97) [$(C_7H_7)^+$], 77
(7) [$(C_6H_5)^+$], 58 (96) [$(C_3H_8N)^+$].

Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
Kalium-*tert*-butanolat (83 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol, 1.0
Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.,
1.9 M in *n*-Pentan)

Produkte Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

benzyl-substituiertes Produkt **177** (24%^a)
zweifach substituiertes Produkt **178** (5%^a)

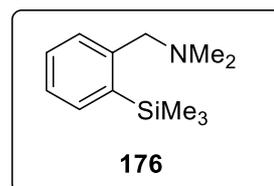


GC/EI-MS **177:** Methode A, (70 eV, $t_R = 7.11$ min): m/z (%) = 207 (2) (M^+), 192 (4) [$M-CH_3$]⁺, 134 (100) [$C_9H_{12}N$]⁺, 91 (6) [C_7H_7]⁺, 73 (3) [C_3H_9Si]⁺.

178: Methode A, (70 eV, $t_R = 10.63$ min): m/z (%) = 279 (1) (M^+), 264 (4) [$M-CH_3$]⁺, 206 (100) [$C_{15}H_{29}NSi$]⁺, 162 (2) [$C_{10}H_{14}Si$]⁺, 91 (2) [C_7H_7]⁺, 73 (8) [C_3H_9Si]⁺, 59 (1) [C_3H_8N]⁺.

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin (100 mg, 0.740 mmol, 1.0 Äquiv.)
Lithium-*tert*-butanolat (118 mg, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv.)
Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.740 mmol, 1.0 Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)
Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)



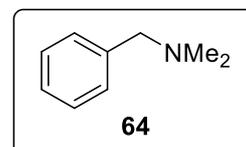
Produkt

ortho-substituiertes Produkt **176**
(42 mg, 0.20 mmol, 59%^a)

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 7.54$ min): m/z (%) = 207 (25) (M^+), 192 (83) [$M-CH_3$]⁺, 149 (41) [$C_9H_{13}Si$]⁺, 91 (18) [C_7H_7]⁺, 73 (31) [C_3H_9Si]⁺, 58 (100) [C_3H_8N]⁺.

^aProzentangabe bezieht sich auf den Umsatz.

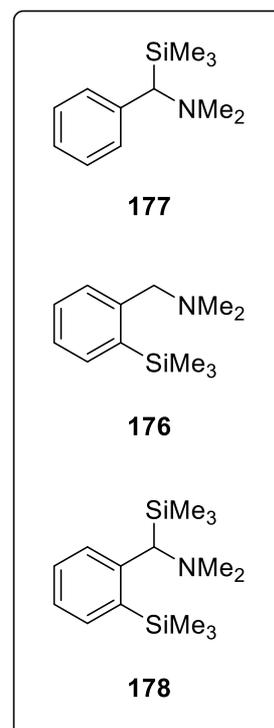
Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
 Natrium-*tert*-butanolat (118 mg, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv.)
 Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)
 Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

**Produkt**

reisolirtes Edukt 64

GC/EI-MS Methode A, (70 eV, $t_R = 3.71$ min): m/z (%) = 135 (94) (M^+), 91 (95) [$(C_7H_7)^+$], 77 (7) [$(C_6H_5)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].

Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
 Kalium-*tert*-butanolat (166 mg, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv.)
 Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)
 Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

**Produkte**

benzyl-substituiertes Produkt **177** (35%^a)
ortho-substituiertes Produkt **176** (8%^a)
 zweifach substituiertes Produkt **178** (14%^a)

GC/EI-MS **177**: Methode A, (70 eV, $t_R = 7.11$ min): m/z (%) = 207 (2) (M^+), 192 (4) [$(M-CH_3)^+$], 134 (100) [$(C_9H_{12}N)^+$], 91 (6) [$(C_7H_7)^+$], 73 (3) [$(C_3H_9Si)^+$].

178: Methode A, (70 eV, $t_R = 7.71$ min): m/z (%) = 206 (42) (M^+), 192 (53) [$(M-CH_3)^+$], 149 (26) [$(C_9H_{13}Si)^+$], 90 (21) [$(C_7H_7)^+$], 73 (37) [$(C_3H_9Si)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].

178: Methode A, (70 eV, $t_R = 10.63$ min): m/z (%) = 279 (1) (M^+), 264 (4) [($M-CH_3$) $^+$], 206 (100) [($C_{15}H_{29}NSi$) $^+$], 163 (2) [($C_{10}H_{14}Si$) $^+$], 91 (1) [(C_7H_7) $^+$], 73 (8) [(C_3H_9Si) $^+$], 59 (1) [(C_3H_8N) $^+$].

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

Einwaagen

N,N-Dimethylbenzylamin

(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)

Lithium-*tert*-butanolat (118 mg, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium (0.78 mL, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)

Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

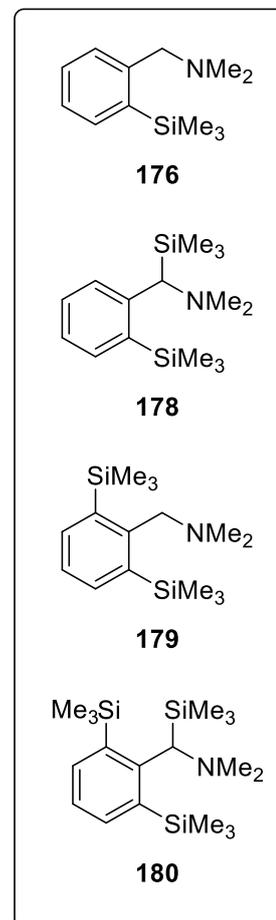
Produkte

ortho-substituiertes Produkt **176** (78%^a)

zweifach substituiertes Produkt **178** (3%^a)

zweifach *ortho*-substituiertes Produkt **179** (17%^a)

dreifach substituiertes Produkt **180** (2%^a)

**GC/EI-MS**

176: Methode A, (70 eV, $t_R = 7.54$ min): m/z (%) = 207 (22) (M^+), 192 (71)

[($M-CH_3$) $^+$], 149 (36) [($C_9H_{13}Si$) $^+$], 91 (16) [(C_7H_7) $^+$], 73 (30) [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (100) [(C_3H_8N) $^+$].

178: Methode A, (70 eV, $t_R = 9.64$ min): m/z (%) = 281 (12) (M^+), 266 (66)

[($M-CH_3$) $^+$], 238 (4) [($C_{15}H_{29}NSi_2$) $^+$], 207 (16) [($C_{12}H_{20}NSi$) $^+$], 192 (4) [($C_{11}H_{17}NSi$) $^+$], 149 (14) [($C_9H_{13}Si$) $^+$], 91 (8) [(C_7H_7) $^+$], 73 (20) [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (100) [(C_3H_8N) $^+$].

179: Methode A, (70 eV, $t_R = 11.41$ min): m/z (%) = 279 (6) (M^+), 264 (53)

[($M-CH_3$) $^+$], 221 (12) [($C_{15}H_{29}NSi_2$) $^+$], 206 (40) [($C_{12}H_{20}NSi$) $^+$], 176 (20) [($C_{10}H_{14}NSi$) $^+$], 73 (68), [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (100) [(C_3H_8N) $^+$].

180: Methode A, (70 eV, $t_R = 14.21$ min): m/z (%) = 351 (3) (M^+), 336 (40) [($M-CH_3$) $^+$], 206.9 (52) [($C_{12}H_{20}NSi$) $^{2+}$], 192 (9) [($C_{11}H_{17}NSi$) $^+$], 145 (100) [($C_9H_{10}Si$) $^+$], 73 (88) [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (69) [(C_3H_8N) $^+$].

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

Einwaagen

N,N-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)

Natrium-*tert*-butanolat (142 mg, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv.)

Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.)

n-Pentan (2 mL)

tert-Butyllithium (0.78 mL, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)

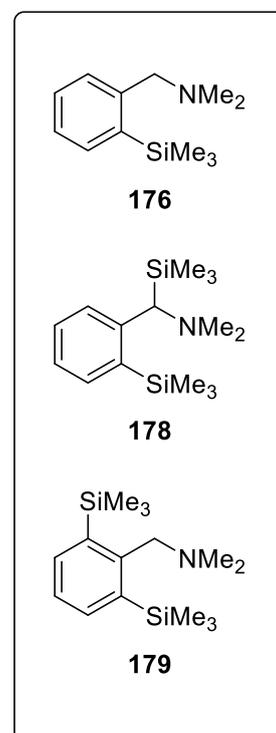
Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

Produkte

ortho-substituiertes Produkt **176** (34%^a)

zweifach substituiertes Produkt **178** (1%^a)

zweifach *ortho*-substituiertes Produkt **179** (4%^a)



GC/EI-MS

176: Methode A, (70 eV, $t_R = 7.54$ min): m/z (%) = 207 (19) (M^+), 192 (61) [($M-CH_3$) $^+$], 149 (32) [($C_9H_{13}Si$) $^+$], 91 (15) [(C_7H_7) $^+$], 73 (29) [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (100) [(C_3H_8N) $^+$].

178: Methode A, (70 eV, $t_R = 10.63$ min): m/z (%) = 279 (1) (M^+), 264 (4) [($M-CH_3$) $^+$], 206 (100) [($C_{12}H_{19}NSi$) $^{2+}$], 73 (9) [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (2) [(C_3H_8N) $^+$].

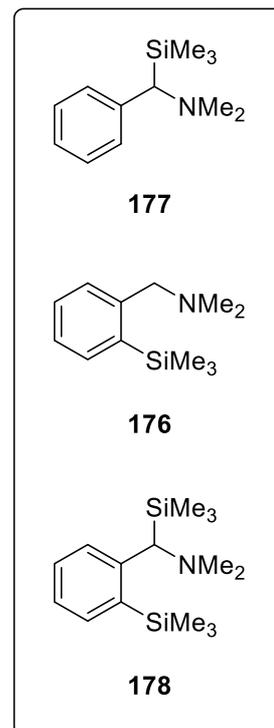
179: Methode A, (70 eV, $t_R = 11.44$ min): m/z (%) = 279 (10) (M^+), 264 (40) [($M-CH_3$) $^+$], 221 (7) [($C_{15}H_{29}NSi_2$) $^+$], 206 (13) [($C_{15}H_{29}NSi_2$) $^+$], 176 (60) [($C_{10}H_{14}NSi$) $^+$], 73 (45), [(C_3H_9Si) $^+$], 58 (100) [(C_3H_8N) $^+$].

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

Einwaagen *N,N*-Dimethylbenzylamin
(100 mg, 0.740 mmol, 1.0 Äquiv.)
Kalium-*tert*-butanolat (166 mg, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv.)
Methyl-*tert*-butylether (0.09 mL, 0.740 mmol, 1.0 Äquiv.)
n-Pentan (2 mL)
tert-Butyllithium (0.78 mL, 1.48 mmol, 2.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan)
Chlor(trimethyl)silan (0.23 mL, 1.85 mmol, 2.5 Äquiv.)

Produkte

benzyl-substituiertes Produkt **177** (48%^a)
ortho-substituiertes Produkt **176** (15%^a)
zweifach substituiertes Produkt **178** (37%^a)



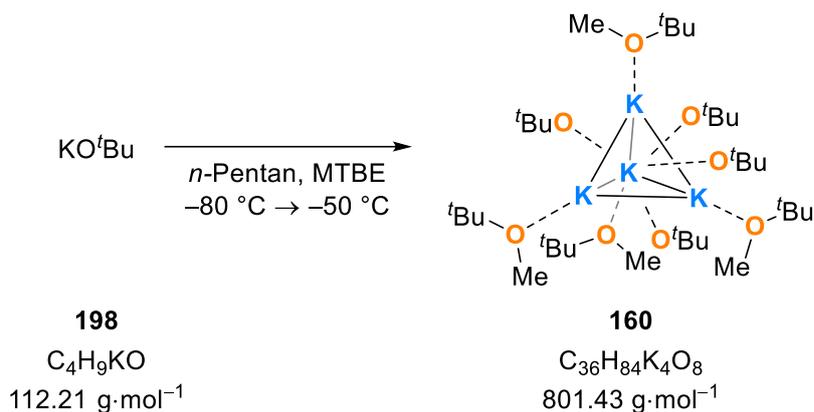
GC/EI-MS **177:** Methode A, (70 eV, $t_R = 7.11$ min): m/z (%) = 207 (3) (M^+), 192 (7) [$(M-CH_3)^+$], 134 (100) [$(C_9H_{12}N)^+$], 91 (11) [$(C_7H_7)^+$], 73 (5) [$(C_3H_9Si)^+$].
176: Methode A, (70 eV, $t_R = 7.54$ min): m/z (%) = 207 (16) ($[M^+]$), 192 (48) [$(M-CH_3)^+$], 149 (27) [$(C_9H_{13}Si)^+$], 91 (13) [$(C_7H_7)^+$], 73 (28) [$(C_3H_9Si)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].
178: Methode A, (70 eV, $t_R = 10.53$ min): m/z (%) = 279 (1) (M^+), 264 (5) [$(M-CH_3)^+$], 206 (100) [$(C_{12}H_{19}NSi)^{2+}$], 73 (8) [$(C_3H_9Si)^+$], 59 (2) [$(C_3H_8N)^+$].

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

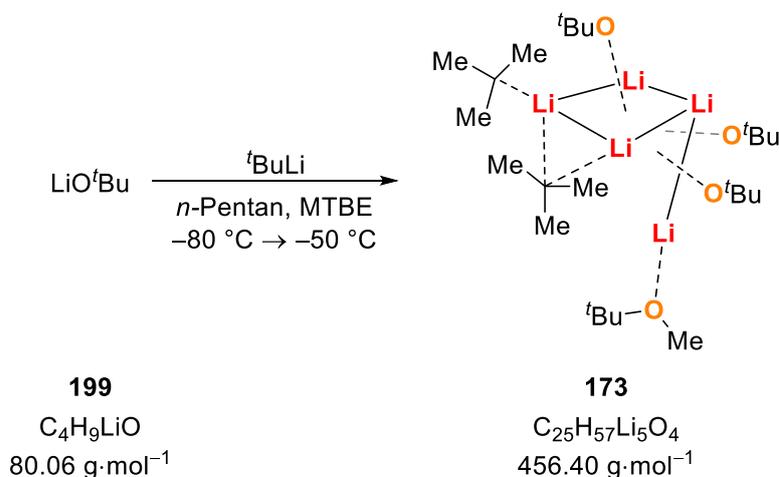
Tabelle 6.24: Ergebnisse der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**64**) unter Variation des Metallalkoholats, sowie der Stöchiometrie von Metallalkoholat und *tert*-Butyllithium bei einem Äquivalent MTBE.

Metallkombinationen	Reaktionsprodukt	Umsatz
Li/Li	benzyl-substituiertes Produkt 177	25%
Li/Na	reisoliertes Edukt 64	-
Li/K	benzyl-substituiertes Produkt 177 zweifach substituiertes Produkt 178	26% ^a
Li/Li	<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	59%
Li/Na	reisoliertes Edukt 64	-
Li/K	benzyl-substituiertes Produkt 177	35% ^a
	<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	8% ^a
	zweifach substituiertes Produkt 178	14% ^a
Li/Li	<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	78% ^a
	zweifach substituiertes Produkt 178	3% ^a
	zweifach <i>ortho</i> -substituiertes Produkt 179	17% ^a
	dreifach substituiertes 180	2% ^a
Li/Na	<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	34% ^a
	zweifach substituiertes Produkt 178	1% ^a
	zweifach <i>ortho</i> -substituiertes Produkt 179	4% ^a
Li/K	benzyl-substituiertes Produkt 177	48% ^a
	<i>ortho</i> -substituiertes Produkt 176	15% ^a
	zweifach <i>ortho</i> -substituiertes Produkt 179	37% ^a

^aProzentangabe bezieht sich auf den Anteil des Gesamtintegrals aus der GC/EI-MS-Messung.

6.2.15.2 Kristallisation von **160**

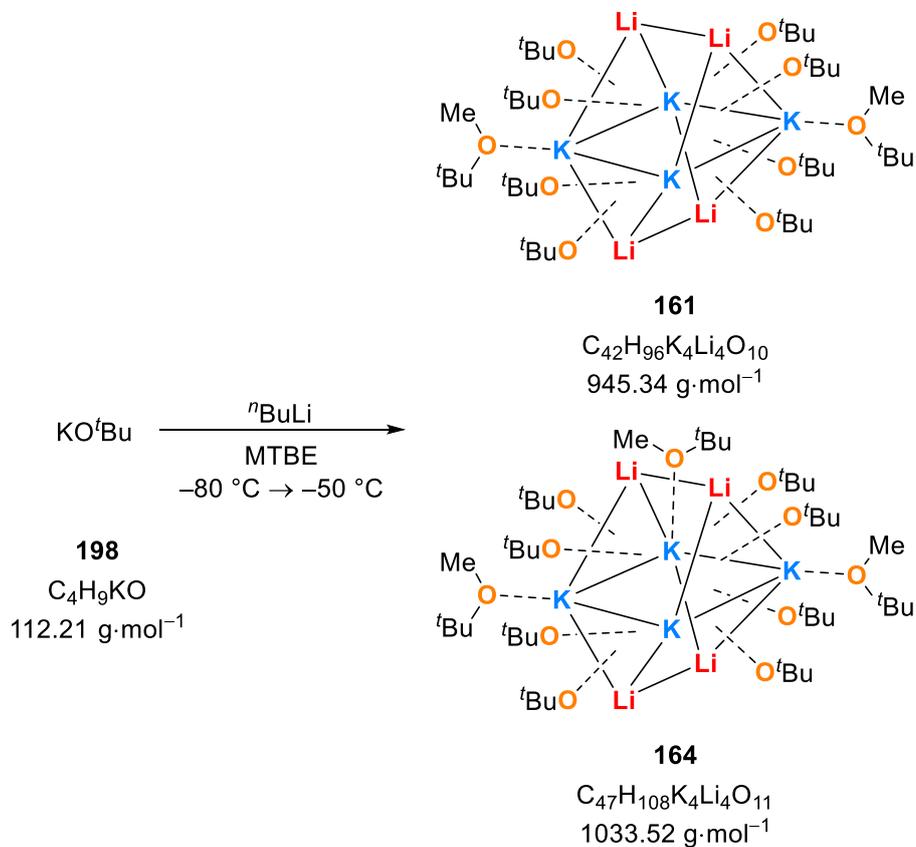
Es wurden 200 mg (1.78 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat in Methyl-*tert*-butylether (4 mL) vorgelegt, unter Rühren gelöst und mit *n*-Pentan (2 mL) vorsichtig überschichtet. Das Zweiphasengemisch wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei gleichbleibender Temperatur gelagert. Nach sieben Tagen bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle der Verbindung **160**. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.8.1.

6.2.15.3 Kristallisation von **173**

Es wurden 100 mg (1.25 mmol, 1.0 Äquiv.) Lithium-*tert*-butanolat und 0.15 mL (1.25 mmol, 1.0 Äquiv.) Methyl-*tert*-butylether in *n*-Pentan (1 mL) vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 0.66 mL (1.25 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium hinzugegeben, die Reaktionslösung auf maximal $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und daraufhin bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zehn Tagen bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle der Verbindung **173**. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.8.6.

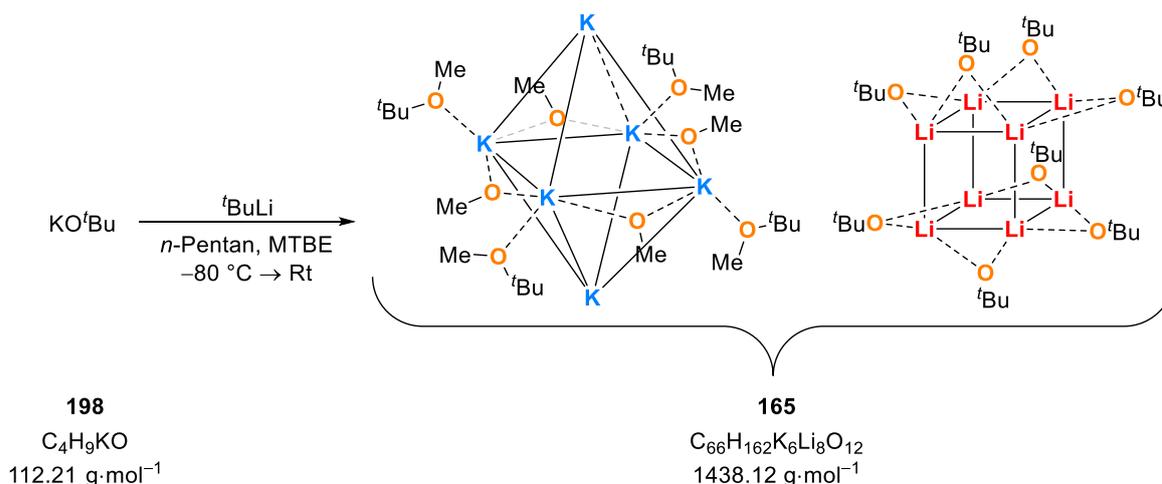
6.2.16 Nebenprodukte der Metallierungen mit Lochmann-Schlosser-Basen

6.2.16.1 Kristallisation von 161 und 164



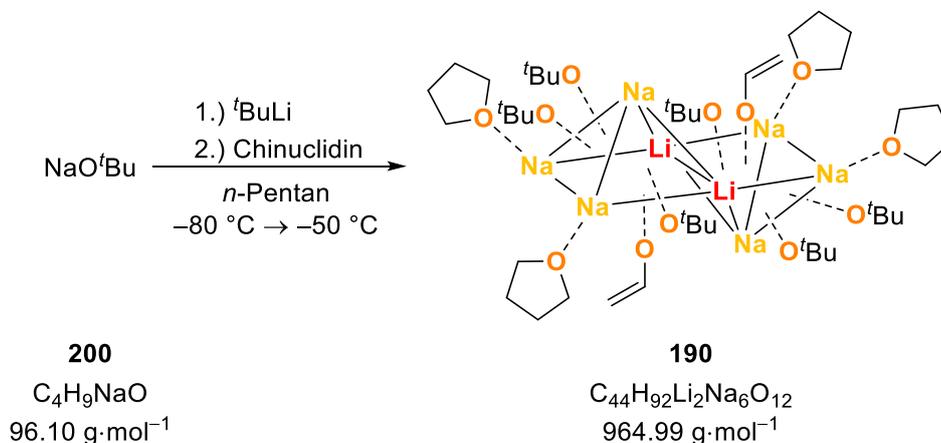
Es wurden 182 mg (1.62 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat in Methyl-*tert*-butylether (2 mL) vorgelegt und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.65 mL (1.62 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde danach bis maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach sieben Tagen bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle der Verbindungen **161** und **164**. Die Diskussion der Molekülstrukturen erfolgt in Kapitel 4.8.3.

6.2.16.2 Kristallisation von 165



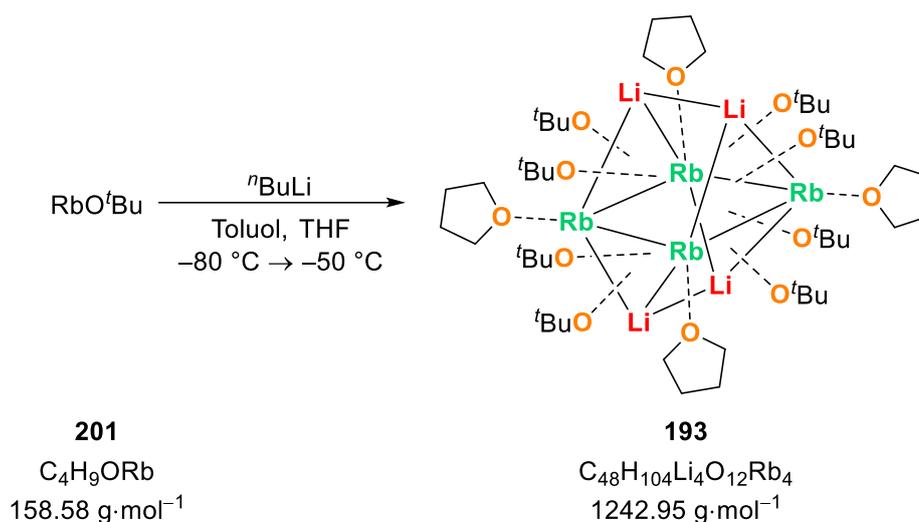
Es wurden 35 mg (0.31 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat in *n*-Pentan (2 mL) und Methyl-*tert*-butylether (1 mL) vorgelegt. Im Anschluss wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.32 mL (0.62 mmol, 1.2 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Daraufhin wurde das Gemisch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach 26 Tagen konnten farblose, blockförmige Kristalle der Verbindung **165** erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.8.3.

6.2.16.3 Kristallisation von 190



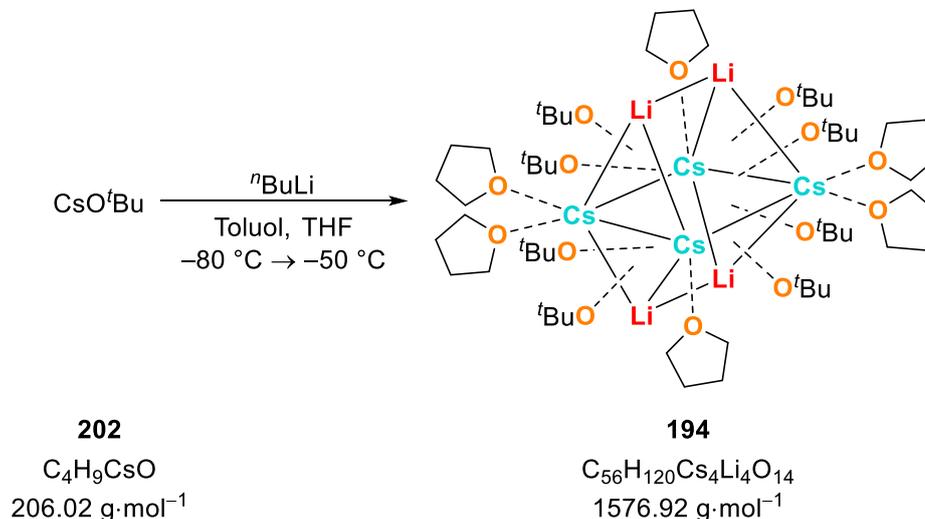
Es wurden 2.00 mL (4.00 mmol, 2.0 Äquiv., 2.0 M in THF) Natrium-*tert*-butanolat in *n*-Pentan (4 mL) gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Daraufhin wurden 1.05 mL (2.00 mmol, 1.0 Äquiv., 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium hinzugefügt und die leicht gelbliche Reaktionslösung bei maximal $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gerührt. Im Anschluss wurden 222 mg, (2.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Chinuclidin zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen konnten farblose Blöcke der Verbindung **190** erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.10.

6.2.16.4 Kristallisation von 193



Es wurden 95 mg (0.60 mmol, 1.2 Äquiv.) Rubidium-*tert*-butanolat in THF (1 mL) und Toluol (1 mL) vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu der klaren Reaktionslösung wurden 0.24 mL (0.60 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium gegeben und diese wurde im Anschluss bei maximal $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gerührt. Eine Lagerung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ergab nach 10 Tagen das Produkt **193** in Form farbloser Blöcke. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.10.

6.2.16.5 Kristallisation von 194



Es wurden 105 mg (0.51 mmol, 1.2 Äquiv.) Cäsium-*tert*-butanolat in THF (1 mL) und Toluol (1 mL) vorgelegt und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.20 mL (0.51 mmol, 1.2 Äquiv., 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die gelbliche Reaktionslösung wurde für 1 h bei maximal $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 21 Tagen konnten farblose, blockförmige Kristalle der Verbindung **194** erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.10.

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [2] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 14. Aufl., Hirzel, Stuttgart, Leipzig, **1995**.
- [3] a) <https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/energie/natrium-ionen-batterie-catl-mixt-neue-zell-chemie/> Stand: 08.01.2022; b) K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217–1232.
- [4] a) W. Schlenk, J. Holtz, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 262–274; b) U. Wietelmann, J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 194–204.
- [5] a) J. A. Wanklyn, *Proc. R. Soc. Lond.* **1859**, *9*, 341–345; b) J. A. Wanklyn, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *108*, 67–79.
- [6] a) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802–3824; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876–3899; b) T. X. Gentner, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9247–9262; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 9331–9348.
- [7] a) T. H. Chan, D. Wang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1279–1292; b) A. R. Katritzky, M. Piffl, H. Lang, E. Anders, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 665–722.
- [8] E. D. Jemmis, G. Gopakumar in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**, S. 1–45.
- [9] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6159–6173.
- [10] G. D. Graham, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4572–4578.
- [11] H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 172–176.
- [12] a) A. Streitwieser, J. E. Williams, S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778–4784; b) A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 1–3.
- [13] a) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, C25–C32; b) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1143–1153.
- [14] C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853–859.
- [15] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597–1607.
- [16] F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. Fonseca Guerra, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 965–980.
- [17] a) H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212–1220; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1242–1250; b) W. Bauer, P. V. R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry* (Hrsg.: V. Snieckus), JAI Press, Greenwich, Connecticut, **1992**, S. 89–

- 175; c) W. Bauer in *A Wiley Interscience publication* (Hrsg.: A.-M. Sapse), Wiley, New York, NY, **1995**, S. 125; d) G. Fraenkel, K. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336–10344.
- [18] a) J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317–2324; b) D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1781–1793; c) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072–2073; d) D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264–9278; e) H. Keil, K. Sonnenberg, C. Müller, R. Herbst-Irmer, H. Beckers, S. Riedel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2569–2573; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2600–2604; f) U. Flierler, D. Stalke, L. J. Farrugia in *Modern charge-density analysis* (Hrsg.: C. Gatti, P. Macchi), Springer, Dordrecht, **2012**, S. 435–467.
- [19] H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schilb, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohm, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901–11911.
- [20] a) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928; b) K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8765–8775.
- [21] A. Münch, L. Knauer, H. Ott, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, C. Strohm, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15897–15906.
- [22] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923–2931.
- [23] a) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohm, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334; b) E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587.
- [24] a) D. B. Grotjahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4735–4741; b) D. B. Grotjahn, A. J. Apponi, M. A. Brewster, J. Xin, L. M. Ziurys, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2678–2681; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2824–2827; c) D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12368–12369.
- [25] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4834–4842.
- [26] a) E. Weiss, E. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197–205; b) E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 650–652; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 728–729; c) E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629–1634; d) E. Weiss, G. Sauermann, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 265–271; e) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 1–14; f) E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717–720.
- [27] a) B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Elsevier Science, Burlington, **1974**; b) T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**, S. 47–120.
- [28] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621.

- [29] H. Dietrich, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 681–689.
- [30] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507–5508.
- [31] L. Knauer, J. Wattenberg, U. Kroesen, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11285–11291.
- [32] a) C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960–1963; b) V. H. Gessner, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2009**.
- [33] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572.
- [34] a) C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381–3383; b) C. Strohmann, K. Strohfeltdt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672–13673; c) C. Strohmann, S. Dilsky, K. Strohfeltdt, *Organometallics* **2006**, *25*, 41–44; d) C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [35] J. Kleinheider, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [36] C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeltdt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531–4533; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669–4671.
- [37] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281–8283; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429–8432.
- [38] V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412–14413.
- [39] K. Louven, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [40] N. Davison, E. Falbo, P. G. Waddell, T. J. Penfold, E. Lu, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6205–6208.
- [41] W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379.
- [42] R. Scheel, J. Kleinheider, C. Strohmann, *unveröffentlichte Ergebnisse*, TU Dortmund, Dortmund, **in Bearbeitung**.
- [43] a) W. H. Carothers, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 588–593; b) W. H. Carothers, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 1254–1259; c) C. Schade, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, C25–C28.
- [44] F. F. Mulks, L. J. Bole, L. Davin, A. Hernán-Gómez, A. Kennedy, J. García-Álvarez, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19021–19026; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19183–19188.
- [45] E. Weiss, G. Sauermann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 74–85.
- [46] E. Weiss, G. Sauermann, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 1–7.
- [47] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1268–1270; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1336–1338.

- [48] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 27, 1386–1387.
- [49] U. Kroesen, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2013**.
- [50] W. Clegg, B. Conway, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, L. Russo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 721–726.
- [51] C. Eaborn, W. Clegg, P. B. Hitchcock, M. Hopman, K. Izod, P. N. O'Shaughnessy, J. D. Smith, *Organometallics* **1997**, 16, 4728–4736.
- [52] a) C. Unkelbach, H. S. Rosenbaum, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10612–10614; b) A. Seymen, U. Opper, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22500–22504; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 22688–22693.
- [53] a) R. A. Finnegan, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 3, 1303–1308; b) R. A. Finnegan, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 4, 851–857; c) R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 4138–4144.
- [54] R. Pi, W. Bauer, B. Brix, C. Schade, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, C1–C4.
- [55] P. Benrath, M. Kaiser, T. Limbach, M. Mondeshki, J. Klett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10886–10889; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11045–11049.
- [56] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, A. J. Jaggar, J. D. Smith, *Organometallics* **1994**, 13, 753–754.
- [57] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 34, 2679–2680; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2936–2937.
- [58] W. M. Boesveld, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, S. Tian, *Organometallics* **2000**, 19, 4030–4035.
- [59] a) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 687–688; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 756–757; b) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 756–757.
- [60] a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456–463; b) J. March, *Advanced Organic Chemistry, 4th Edition*, Wiley, New York, **1992**; c) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie, 2. korrigierte Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [61] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [62] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1430–1433.
- [63] D. Thoennes, E. Weiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1978**, 111, 3157–3161.
- [64] J. Langer, M. Köhler, R. Fischer, F. Düндar, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, 31, 6172–6182.

- [65] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215–216; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222.
- [66] U. Schümann, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 476–477; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 481–482.
- [67] C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 553–556; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 563–567.
- [68] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858.
- [69] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Cryst.* **1997**, *B53*, 153–158.
- [70] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 699–701.
- [71] V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 81–88.
- [72] M. Hage, C. A. Ogle, T. L. Rathman, J. L. Hubbard, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 777–781.
- [73] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117–2121.
- [74] a) S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150–1157; b) T. Tatić, S. Hermann, D. Stalke, *Organometallics* **2012**, *31*, 5615–5621.
- [75] T. Tatic, S. Hermann, M. John, A. Loquet, A. Lange, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6666–6669; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6796–6799.
- [76] J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3273–3274.
- [77] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303–2309.
- [78] M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364–3369.
- [79] S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 293–313.
- [80] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528–536.
- [81] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 625–627.
- [82] a) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 487–489; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 497–499; b) S. Brownstein, S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 1–8; c) M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, 227–283.
- [83] a) T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. Schleyer, J. Binkley, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 1–6; b) T. Clark, C. Rohde, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1983**, *2*, 1344–1351; c) N. J. van Eikema Hommes, M. Bühl, P. von Ragué Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Organomet. Chem.*

- 1991**, 409, 307–320; d) C. Lambert, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129–1140; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187–1199.
- [84] a) R. T. McDonald, S. Bywater, *Organometallics* **1986**, 5, 1529–1532; b) S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 229–235.
- [85] W. R. Winchester, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 0, 177–179.
- [86] U. Schumann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 299–307.
- [87] M. S. M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 145–146; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 142–143.
- [88] H. Köster, E. Weiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1982**, 115, 3422–3426.
- [89] S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 825–827; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 875–877.
- [90] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1042–1044; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1095–1097.
- [91] C. Lambert, P. V. R. Schleyer in *Methoden der organischen Chemie* (Hrsg.: M. Hanack, J. Backes, J. Houben, E. Müller, T. Weyl, K. H. Büchel), Thieme, Stuttgart, **1993**.
- [92] B. C. Abele, C. Strohmann in *Organosilicon Chemistry III* (Hrsg.: N. Auner), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 206–210.
- [93] J. M. Galbraith, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 783–787.
- [94] F. Bernardi, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5633–5636.
- [95] a) J. M. Lehn, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7498–7505; b) G. Barbarella, P. Dembech, A. Garbesi, F. Bernardi, A. Bottoni, A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 200–202; c) E. L. Eliel, A. A. Hartmann, A. G. Abatjoglou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1807–1816; d) K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10489–10497; e) T. Leyssens, D. Peeters, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2725–2730.
- [96] U. Kroesen, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [97] C. Strohmann, K. Lehmen, A. Ludwig, D. Schildbach, *Organometallics* **2001**, 20, 4138–4140.
- [98] C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, 21, 3079–3081.
- [99] a) S. Lamothe, K. L. Cook, T. H. Chan, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 1733–1742; b) T. H. Chan, D. Labrecque, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7997–8000.
- [100] a) G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2582–2585; b) G. Fraenkel, F. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3571–3579; c) G. Fraenkel, J. Cabral, C. Lanter, J. Wang, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1302–1310; d) G. Fraenkel, J. H. Duncan, J. Wang,

- J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 432–443; e) G. Fraenkel, F. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12806–12812; f) G. Fraenkel, A. Chow, R. Fleischer, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3983–3995; g) G. Fraenkel, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5202–5206.
- [101] C. Strohmann, K. Lehmen, S. Dilsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8102–8103.
- [102] L. Liu, D. Wang, *J. Chem. Res.* **1998**, 612–613.
- [103] a) L.-H. Li, D. Wang, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2879–2882; b) K. Koumaglo, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 717–720.
- [104] A. Mordini, G. Palio, A. Ricci, M. Taddei, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4991–4994.
- [105] a) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743–755; b) A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7470–7562.
- [106] a) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65–71; b) W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351–371; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355–375.
- [107] a) M. Schlosser in *Organometallics in synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Hoboken, NJ, **2013**, S. 1–222; b) Z. Rappoport, I. Marek (Hrsg.) *The Chemistry of Organolithium Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**.
- [108] U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 584–585; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 573–574.
- [109] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 257–262.
- [110] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9–16.
- [111] a) H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109–112; b) G. Wittig, G. Fuhrmann, *Chem. Ber.* **1940**, *73*, 1197–1218; c) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933.
- [112] a) Y. Kondo, M. Shilai, M. Uchiyama, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3539–3540; b) M. Uchiyama, Y. Matsumoto, D. Nobuto, T. Furuyama, K. Yamaguchi, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8748–8750.
- [113] R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049–1056.
- [114] a) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3180–3183; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3321–3323; b) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, 353–354; c) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7816–7824.
- [115] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, W. Clegg, S. T. Liddle, C. C. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1759–1760.
- [116] D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 131–133; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 231–233.

- [117] P. C. Andrews, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. L. Raston, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1960–1962; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2036–2038.
- [118] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, W. Clegg, C. J. Gilfillan, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, J. A. Parkinson, D. M. Tooke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11612–11620.
- [119] D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, C. Talmard, *Chem. Commun.* **2006**, 417–419.
- [120] A. J. Martínez-Martínez, D. R. Armstrong, B. Conway, B. J. Fleming, J. Klett, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, C. T. O'Hara, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 771–781.
- [121] A. J. Martínez-Martínez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Science* **2014**, *346*, 834–837.
- [122] A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Science* **2009**, *326*, 706–708.
- [123] R. E. Mulvey, V. L. Blair, W. Clegg, A. R. Kennedy, J. Klett, L. Russo, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 588–591.
- [124] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399.
- [125] A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 159–162; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165–169.
- [126] a) L. C. H. Maddock, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromí, E. Hevia, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9201–9210; b) L. C. H. Maddock, I. Borilovic, J. McIntyre, A. R. Kennedy, G. Aromí, E. Hevia, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6683–6691.
- [127] a) L. C. H. Maddock, M. Mu, A. R. Kennedy, M. García-Melchor, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15296–15301; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 15424–15429; b) L. C. H. Maddock, R. Morton, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Chem. Eur. J.* **2021**.
- [128] S. D. Robertson, M. Uzelac, R. E. Mulvey, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8332–8405.
- [129] A. Maercker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 972–989; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002–1019.
- [130] a) L. Lochmann, J. Pospíšil, J. Vodňanský, J. Trekoval, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 2187–2195; b) M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308–309; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334–336; c) J. F. McGarrity, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1805–1810; d) G. T. DeLong, D. K. Pannell, M. T. Clarke, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7013–7014; e) K. W. Henderson, D. S. Walther, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8680–8681.
- [131] a) L. Lochmann, R. Lukáš, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 569–572; b) J. F. McGarrity, C. A. Ogle, Z. Brich, H. R. Loosli, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1810–1815.

- [132] T. Kremer, S. Harder, M. Junge, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 585–595.
- [133] a) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 153–158; b) L. Lochmann, J. Trekoval, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 76–96.
- [134] a) L. Lochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1115–1126; b) L. Lochmann, M. Janata, *Cent. Eur. J. Chem.* **2014**, *12*, 537–548; c) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627–1634; d) M. Schlosser (Hrsg.) *Organometallics in synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, **2013**.
- [135] W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482–7489.
- [136] S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1066–1068; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1108–1110.
- [137] A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3245–3247; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3345–3347.
- [138] L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1–7.
- [139] G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6190–6198.
- [140] R. A. Finnegan, *Trans. NY Acad. Sci.* **1965**, *27*, 730–740.
- [141] a) O. I. Afanasyev, E. Kuchuk, D. L. Usanov, D. Chusov, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11857–11911; b) S. Warren, *Organic Synthesis. The Disconnection Approach*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2013**.
- [142] S. D. Roughley, A. M. Jordan, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451–3479.
- [143] G. P. Taber, D. M. Pfisterer, J. C. Colberg, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 385–388.
- [144] a) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104–114; b) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596–2697; c) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzsich in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2004**, S. 1–554; d) T. E. Müller, K. C. Hultzsich, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892; e) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzsich, *Organometallics* **2013**, *32*, 1394–1408.
- [145] a) D. C. Miller, J. M. Ganley, A. J. Musacchio, T. C. Sherwood, W. R. Ewing, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16590–16594; b) A. J. Musacchio, B. C. Lainhart, X. Zhang, S. G. Naguib, T. C. Sherwood, R. R. Knowles, *Science* **2017**, *355*, 727–730; c) A. J. Musacchio, L. Q. Nguyen, G. H. Beard, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12217–12220; d) T. M. Nguyen, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9588–9591; e) M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2702–2703; f) S. Zhu, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15913–15916.
- [146] a) B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1899–1902; b) M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359–6368; c) C. G. Hartung, C. Breindl, A. Tillack, M. Beller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5157–5162; d) J. A. Seijas, M. Vázquez-Tato, C. Entenza, M. Montserrat Martínez, M. Ònega, S. Veiga, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5073–

- 5076; e) M. Beller, C. Breindl, M. Eichberger, C. G. Hartung, J. Seayad, O. R. Thiel, A. Tillack, H. Trauthwein, *Synlett* **2002**, 1579–1594; f) C. Quinet, P. Jourdain, C. Hermans, A. Ates, I. Lucas, I. E. Markó, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1077–1087; g) A. Hernán-Gómez, T. D. Bradley, A. R. Kennedy, Z. Livingstone, S. D. Robertson, E. Hevia, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8659–8661; h) L. Davin, A. Hernán-Gómez, C. McLaughlin, A. R. Kennedy, R. McLellan, E. Hevia, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8122–8130; i) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876; j) M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042–2043; k) M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988; l) A. G. M. Barrett, C. Brinkmann, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. Hunt, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12906–12907; m) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670–9685; n) C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2193–2207; o) K. Bano, S. Anga, A. Jain, H. P. Nayek, T. K. Panda, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 9419–9428.
- [147] R. K. Razdan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 770–771.
- [148] a) S. Carlotti, P. Desbois, V. Warzelhan, A. Deffieux, *Polymer* **2009**, *50*, 3057–3067; b) G. Ndebeka, P. Caubere, S. Raynal, S. Lecolier, *Polymer* **1981**, *22*, 347–355; c) A. C. Angood, S. A. Hurley, P. J. T. Tait, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 2777–2791; d) S. Raynal, S. Lecolier, G. Ndebeka, P. Caubere, *Polymer* **1981**, *22*, 356–360.
- [149] J. Clayden, *Organolithiums: selectivity for synthesis*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [150] a) H. Gilman, R. V. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1415–1416; b) G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Chem. Ber.* **1938**, *71*, 1903–1912; c) A. A. Morton, I. Hechenbleikner, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2599–2605; d) H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106–109.
- [151] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206–2225; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276.
- [152] a) F. N. Jones, M. F. Zinn, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 663–665; b) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490–5492; c) H. J. Reich, B. Ö. Gudmundsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6074–6075.
- [153] F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 363–371.
- [154] A. Hermann, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [155] a) B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford, **1974**; b) M. Schlosser, *Organometallics in synthesis: third manual*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [156] a) N. Weidmann, M. Ketels, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10748–10751; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10908–10911; b) J. H. Harenberg, N. Weidmann, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12321–12325; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 12419–12424; c) J. H. Harenberg, N. Weidmann, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*,

- 731–735; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 742–746; d) S. Asako, I. Takahashi, H. Nakajima, L. Ilies, K. Takai, *Commun. Chem.* **2021**, *4*.
- [157] L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 123–132.
- [158] In diesem Zusammenhang meint der Begriff "definiert", dass die Stöchiometrie des Metallreagenzes definiert ist und dass es weder Alkoxid noch ein zweites Metall enthält. Es wird jedoch keine Aussage über die Verbindung in Lösung gemacht.
- [159] D. R. Armstrong, W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11117–11124.
- [160] X. Wei, Q. Dong, H. Tong, J. Chao, D. Liu, M. F. Lappert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3976–3978; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4040–4042.
- [161] a) L. Lochmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 1–6; b) L. Lochmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 281–288.
- [162] P. C. Andrews, G. D. Fallon, M. Maguire, A. C. Peatt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4516–4518; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4690–4692.
- [163] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 263–268.
- [164] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3825–3829; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3883–3887.
- [165] C. Schade, P. V. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2484–2485.
- [166] a) F. Antolini, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *Chem. Ber.* **2003**, *2003*, 3391–3400; b) P. Alvarez, F. García, J. P. Hehn, F. Kraus, G. T. Lawson, N. Korber, M. E. G. Mosquera, M. McPartlin, D. Moncrieff, C. M. Pask et al., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1078–1089; c) D. F.-J. Piesik, P. Haack, S. Harder, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11259–11264; d) A. J. Wooles, M. Gregson, O. J. Cooper, A. Middleton-Gear, D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2011**, *30*, 5314–5325; e) M. Jost, R.-M. Richter, M. Balmer, B. Peters, F. Dankert, C. von Hänisch, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5787–5790; f) K. Izod, A. M. Madloul, P. G. Waddell, *Organometallics* **2019**, *38*, 2654–2663; g) T. Simler, L. Karmazin, C. Bailly, P. Braunstein, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2016**, *35*, 903–912; h) K. Izod, J. M. Watson, S. M. El-Hamruni, R. W. Harrington, P. G. Waddell, *Organometallics* **2017**, *36*, 2218–2227; i) A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3055–3057; j) M. C. Eaton, V. J. Catalano, J. Shearer, L. J. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5649–5653; k) S. Robinson, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4351–4360.
- [167] K. Izod, P. G. Waddell, *Organometallics* **2015**, *34*, 2726–2730.
- [168] a) N. Meyer, P. W. Roesky, S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, K. Saliu, J. Takats, *Organometallics* **2008**, *27*, 1501–1505; b) D.-D. Zhai, H.-Z. Du, X.-Y. Zhang, Y.-F. Liu, B.-T. Guan, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8766–8771; c) A. C. Zimmerman, M. D. Fryzuk, *Organometallics*

- 2019**, 38, 3671–3679; d) R. Thim, H. M. Dietrich, M. Bonath, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Organometallics* **2018**, 37, 2769–2777; e) L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, 18, 2947–2949.
- [169] a) B. M. Wolf, C. Stuhl, R. Anwander, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8826–8829; b) A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1913–1919.
- [170] S. A. Johnson, J. J. Kiernicki, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *Organometallics* **2015**, 34, 2889–2895.
- [171] N. Ekizoglou, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39, 1198–1202.
- [172] D. R. Baker, W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, *Organometallics* **1994**, 13, 4170–4172.
- [173] a) G. Vanermen, S. Toppet, M. van Beylen, P. Geerlings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 699–705; b) G. Vanermen, S. Toppet, M. van Beylen, P. Geerlings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 707–713; c) D. H. O'Brien, A. J. Hart, C. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4410–4412.
- [174] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [175] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [176] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phy. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [177] L. Brieger, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 17780–17784.
- [178] L. Brieger, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [179] D. Schildbach, *Dissertation*, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2002**.
- [180] S. G. Koller, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7991–7994; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 8102–8106.
- [181] a) H. Gambliel, R. Croteau, *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 2335–2342; b) H. J. Pyun, R. M. Coates, K. C. Wagschal, P. McGeady, R. B. Croteau, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3998–4009; c) J. M. Finefield, D. H. Sherman, M. Kreitman, R. M. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4802–4836; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1303–1308.
- [182] Bild des "Gemeinen Salbeis", zu finden unter <https://pixabay.com/de/photos/salbeibl%c3%a4tter-kraut-gartenpflanze-3572718/Stand 03.12.2021>.
- [183] C. Unkelbach, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [184] a) L. Sohncke, *Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur*, B. G. Teubner, Leipzig, **1879**; b) H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 905–921.
- [185] A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert, *Pharmaceutical substances. Syntheses, patents and applications of the most relevant APIs*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2009**.
- [186] T. Zhang, R. Datta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 730–740.

- [187] X.-R. Xu, H.-B. Li, J.-D. Gu, *Chemosphere* **2006**, 63, 254–260.
- [188] R. Jacobs, R. Krishna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1706–1709.
- [189] P. Schmidt, L. Lochmann, B. Schneider, *J. Mol. Struct.* **1971**, 9, 403–411.
- [190] W. Clegg, S. T. Liddle, A. M. Drummond, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570.
- [191] P. Caubere, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2317–2334.
- [192] L. Lochmann, M. Rodová, J. Trekoval, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 2091–2094.
- [193] M. Schlosser, H. C. Jung, S. Takagishi, *Tetrahedron* **1990**, 46, 5633–5648.
- [194] a) W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2467–2470; b) W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3465–3467.
- [195] a) S. Wu, S. Lee, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 715–721; b) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2282–2316; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2376–2410.
- [196] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9836–9840; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10019–10023.
- [197] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385–415; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413–447.
- [198] A. Seymen, *Disseration*, TU Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [199] Bruker, *Apex3*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [200] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.
- [201] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.
- [202] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8.
- [203] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341.
- [204] S. C. Capelli, H.-B. Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCrJ* **2014**, 1, 361–379.
- [205] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer et al., *Chem. Sci.* **2020**, 12, 1675–1692.
- [206] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78; b) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327-e1332.
- [207] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [208] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 615–619.
- [209] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 6.0*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.

- [210] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [211] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [212] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [213] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.
- [214] a) K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065; b) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.
- [215] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [216] a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; b) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740; d) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; e) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [217] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel 4.32*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000-2002**.
- [218] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.

-
- [219] a) G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 4834–4843; b) G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5518–5522; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5609–5613.
- [220] T. A Keith, *AIMAll*, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2019**.

8 Anhang

Der Anhang befindet sich auf dem beigefügten elektronischen Speichermedium.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Brieger, Lukas

Name, Vorname
(Surname, first name)

167055

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Dortmund, 18.01.2022

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Definierte alkalimetallorganische Reagenzien: Vom Einfluss der Alkalimetalle Natrium bis

Cäsium in der organischen Synthesechemie

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Dortmund, 18.01.2022

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)