

Lithiumorganische Verbindungen

Von der Struktur-Reaktivitätsbeziehung zu vielseitigen Synthesebausteinen und ihrer Anwendung

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Viktoria H. Gessner
aus Würzburg

Dortmund 2009

Eingereicht am 5. Mai 2009

an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität Dortmund

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
3. Gutachter: Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
3. Prüfer: Dr. Gabriele Trötscher-Kaus

Vorsitzende der Prüfungskommission: Prof. Dr. Insa Melle

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 19. Juni 2009

Danksagung

Zu Beginn möchte ich all jenen Menschen danken, ohne die meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre:

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Carsten Strohmann*, der es mir ermöglichte meine Doktorarbeit unter hervorragenden Arbeitsbedingungen anfertigen zu können. Seine stete Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit mein Forschungsthema mitgestalten zu dürfen, waren mir äußerst hilfreich und behielten mir stets die Freude am Experimentieren und chemischen Arbeiten. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die Freiheiten bedanken, die mir die aktive Teilnahme an zahlreichen Tagungen und das Engagement in den Jungchemikerforen in Würzburg und Dortmund gestatteten: DANKE Carsten.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Besonders danke ich *Stephan Koller* für den Aufbau und die Installation unseres Rechenclusters sowie der tollen Bürogesellschaft, *Christian Unkelbach* für die gewissenhafte und ordentliche Versorgung der Lösungsmitteldestillen, *Victoria Colquhoun* für das ständige Auffüllen unserer Trink- und Essvorräte und *Prisca Eckert* für die Übersetzungshilfen. Unsere gemeinsamen „Bier um Vier“-Stunden v.a. zu Würzburger Zeiten werde ich bestimmt nicht vergessen.

Großer Dank gilt auch meinen beiden Forschungsstudenten *Alexander Damme* und *Benjamin Fröhlich* sowie unserer Laborantin *Michaela Schulte* für die engagierte Mitarbeit im Labor.

Weiterer Dank gilt dem Arbeitskreis *Kaupp* für die tolle Atmosphäre im 4.Stock der Würzburger AC, die zahlreichen geselligen Kaffeestunden, Grillfeiern und Fußballrunden sowie dem geduldigen Rede-und-Antwort-Stehen bei theoretischen Fragen. Besonders danke ich *Manuel Renz*, der unsere geselligen Runden wesentlich bereichern konnte.

Ich bedanke mich auch bei den Instituten für Anorganische Chemie der *Universität Würzburg* und der *Technischen Universität Dortmund* für die umfangreiche Ausstattung. Besonders möchte ich mich dabei bei den analytischen Abteilungen bedanken, allem voran den NMR-Teams um Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Dr. Wolf Hiller, den Verantwortlichen der Elementaranalysen (Markus Hüffner und Liselotte Michels) und GC-MS-Messungen (Dr. Stephan Wagner).

Bedanken möchte ich mich auch bei dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) und den Universitäten Dortmund und Würzburg für die finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit. Weiterer Dank gilt der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* (GDCh) für die Finanzierung von Tagungsreisen.

Ich danke auch allen Kooperationspartner, Prof. Dr. Martin Kaupp, Prof. Dr. Dietmar Stalke, Prof. Dr. Donal O'Shea, Prof. Dr. Peter O'Brien, Prof. Dr. Patrick J. Guiry, Prof. Dr. Michael Knorr und Dr. Sonja Herres-Pawlis für die produktive und interessante Zusammenarbeit. Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei Donal O'Shea und seiner Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme am University College Dublin (Irland) und der unvergesslichen Einführung in Temple Bar und Co bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine lieben *Eltern*, die mich in jeder Hinsicht unterstützt haben und mir dieses Studium ermöglichten. Besonders möchte ich mich aber dafür bedanken, dass sie mir jederzeit die Freiheiten und Grundlagen gegeben haben, mein Leben frei zu gestalten und in die eigene Hand zu nehmen. Ihr habt mir früh gezeigt, dass man alles erreichen kann, wenn man seine Ziele vor Augen hat, und dass dabei eine positive Einstellung so manches erleichtern kann. Ihr seid die besten Eltern. Danke.

Auch bei meinen lieben Geschwistern *Katharina* und *Florian* möchte ich mich bedanken für alle tollen gemeinsamen Unternehmungen und Feten des „Gessnertrios“, für Tipps und einfache Gespräche.

Abschließend möchte ich mich bei meinem treuen Lebens- und Weggefährten Christian Däschlein bedanken. Deine Geduld, Unterstützung und dein Verständnis haben mir stets Rückhalt gegeben und deine Ausgeglichenheit viel Freude außerhalb der Universität bereitet. Ich wünsche uns auch weiterhin eine glückliche Zukunft zunächst in den USA und wo uns das Leben sonst noch hinführen wird.

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum vom 1. Februar 2007 bis zum 31. Oktober 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und vom 1. November 2008 bis zum 24. April 2009 an der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Strohmam angefertigt.

Die vorliegende Doktorarbeit umfasst ausführlich die während der Dissertation erhaltenen Ergebnisse im Bereich der Organolithiumchemie. Im letzten Kapitel des Diskussionsteils wird auf weitere behandelte Themen im Rahmen von Kooperationsprojekten kurz eingegangen. Die hier aufgeführten Ergebnisse sind z.T. bereits publiziert und können unter der angegebenen Referenz nachgelesen werden. Weitere Projekte sind in der Literatur nachzulesen.

Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
äq	äquatorial
arom	aromatisch
ax	axial
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional)
<i>Bis</i> -TMCD	(1 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)- <i>N</i> 1, <i>N</i> 1'-Ethan-1,2-diyl-bis-(<i>N</i> 1, <i>N</i> 2, <i>N</i> 2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin)
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
br	breit
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
Bu	Butyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
<i>c</i>	cyclo
°C	Grad Celcius
CIPE	Complex-Induced Proximity Effect
d	Tage (days)
D	Deuteriumatom (² D)
D#	Diastereomer mit der Nummer #
DEM	Diethoxymethan

DME	Dimethoxyethan
DoM	Dirigierte <i>ortho</i> -Metallierung
DPCH	1,2-Dipiperidinocyclohexan
DPyCH	1,2-Dipyrrolidinocyclohexan
E#	Enantiomer mit der Nummer #
E ⁺	Elektrophil
ee	Enantiomerenüberschuss („enantiomeric excess“)
<i>ent.</i>	Enantiomer
eq.	Äquivalent
e.r.	Enantiomerenverhältnis („enantiomeric ratio“)
ESP	elektrostatisches Potential
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Eu(hfc) ₃	Europiumtris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylene)-(+)-camphorat
FG	Funktionelle Gruppe
Gl	Gleichung
h	Stunde
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
i	ipso
<i>i</i>	iso
i.A.	im Allgemeinen
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
Lact	Lactat
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LDBB	Lithium di- <i>tert</i> -butylbiphenylide
m	Multipllett
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methylrest
Me ₂ O	Dimethylether
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min.	Minute
ml	Milliliter
NBO	Natural bond orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
oct	2-Ethylhexanoat
<i>p</i>	<i>para</i>
PCHP	1-[2-(Pyrrolidin-1-yl)cyclohexyl]piperidin
Ph	Phenylrest
PMDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin

PLA	Polylactid
Pr	Propyl
ppm	parts per million
<i>q</i>	<i>quartär</i>
q	Quartett
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
R, R', R ¹ etc	Organylreste (insofern nicht anders definiert)
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>s, sec</i>	sekundär
SMP	(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl
Solv	Solvenz
(-)-sp	(-)-Sparteine
SSIP	Solvenz-separierten Ionenpaaren
t	Triplett
<i>t, tert</i>	tertiär
Tab.	Tabelle
TECDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin
TEEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylethylendiamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
TS	transition state (Übergangszustand)
u.a.	unter anderem
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
Y	yield (Ausbeute)
z.B.	zum Beispiel
ZPE	Zero-Point-Energy
z.T.	zum Teil

Alle Einheiten, mit Ausnahme Ångström (Å), 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. Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Ihnen wurden die Deskriptoren der absoluten oder relativen Konfiguration 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.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND HINFÜHRUNG ZUM THEMA.....	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Hinführung zum Thema	4
2	KENNTNISSTAND.....	6
2.1	Strukturprinzipien von Lithiumorganylen und ihren Lewis-Base-Addukten..	6
2.1.1	Allgemeine Strukturprinzipien	6
2.1.2	Deaggregation der bedeutendsten Lithiumalkyle.....	11
A)	Methylolithium	11
B)	<i>n</i> -Butyllithium.....	12
C)	<i>iso</i> -Propyllithium	14
D)	<i>tert</i> -Butyllithium	15
2.2.	Reaktionsmechanismen und reaktive Spezies in Reaktionen mit Lithiumorganylen	17
2.2.1	Der Complex-Induced Proximity Effect (CIPE)	17
2.2.2	Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle.....	19
2.2.3	Reaktive Lithiumspezies.....	22
2.3	Reaktionen von Lithiumorganylen.....	24
2.3.1	Einfache Deprotonierung und direkte Lithiierung tertiärer Amine	24
2.3.2	Asymmetrische Synthese	27
2.3.3	Asymmetrische Deprotonierungen	29
2.3.4	Asymmetrische Additionsreaktionen.....	34
3	ZIELSETZUNG	39
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	43
4.1	Untersuchung der Struktur und Reaktivität der Alkylolithiumaggregate des Diamins TMCDa und dessen direkte α-Lithiierung.....	43
4.1.1	<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TMCDa: Monomere Zwischenstufe der direkten Deprotonierung von (<i>R,R</i>)-TMCDa	43
4.1.2	α -Lithiierung von (<i>R,R</i>)-TMCDa	48
4.1.3	$[(n\text{-BuLi})_2\cdot(R,R)\text{-TMCDa}]_2$: Eine seltene Leiterstruktur von Lithiumalkylen und ihre Isomere	56
4.1.4	Theoretische Studien zur Deprotonierung von Benzol mit <i>n</i> -Butyllithium und (<i>R,R</i>)-TMCDa: Suche nach der reaktiven Spezies	61
4.2	Experimentelle und quantenchemische Untersuchung der Lithiierung weiterer Amine	66
4.2.1	<i>N,N'</i> -Dimethylpiperazin.....	66
4.2.2	1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin	69

4.2.3	Deprotonierung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und dessen höheren homologen <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylethyldiamin (TEEDA)	82
4.2.4	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin, (<i>R,R</i>)-TECDA.....	98
4.2.5	Deprotonierung einfacher Amine durch Diamin-Aktivierung	106
4.3	Darstellung chiraler Liganden mit Cyclohexandiamingerüst: Struktur- untersuchung und Anwendung in der asymmetrischen Synthese	108
4.3.1	Darstellung und Kristallisation von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Di-1-piperidinocyclohexan [(<i>R,R</i>)-DPCH] und (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Di-1-pyrrolidinocyclohexan [(<i>R,R</i>)-DPyCH].....	110
4.3.2	Kupplung von (<i>R,R</i>)-TMCDa zu <i>Bis</i> -TMCDa	120
4.3.3	Darstellung und Kristallisation von Alkohol-Derivaten auf der Basis von α -lithiiertem TMCDa mit weiterer Stereoinformation im Molekül.....	126
4.3.4	Einführung von aromatischen Funktionen mit weiteren Donoratomen.....	135
4.3.5	Untersuchung der chiralen Aminliganden in der asymmetrischen Addition an Benzaldehyd	140
4.4	α-Funktionalisierte Silane auf der Basis von α-lithiiertem (<i>R,R</i>)-TMCDa....	143
4.4.1	Darstellung einfach funktionalisierter Silane mit (<i>R,R</i>)-TMCDa-Einheit	143
4.4.2	Desymmetrierung des Dimethylphenylsilans (<i>R,R</i>)- 141 : Alternative Syntheseroute zu Si-chiralen Verbindungen	155
4.4.2	Darstellung mehrfach funktionalisierter (Aminomethyl)silane	165
4.5	Asymmetrische Deprotonierung und Dilithiierung prochiraler Dimethylphosphorverbindungen	169
4.5.1	Theoretische Untersuchung der Reaktivitätsunterschiede prochiraler Phosphorverbindungen gegenüber der direkten Deprotonierung	169
4.5.2	Asymmetrische Deprotonierung prochiraler Dimethylphosphorverbindungen....	173
4.5.3	Dilithiierung prochiraler Dimethylphosphorverbindungen.....	189
4.6	Weitere behandelte Themen und Kooperationsprojekte.....	199
4.6.1	Elektronische Stabilisierungseffekte in Methylolithium-Strukturen	199
4.6.2	Carbolithiierung versus Deprotonierung von <i>cis</i> -Stilben	205
4.6.3	Asymmetrische Carbolithiierung.....	207
4.6.4	Asymmetrische Deprotonierung von (<i>R</i>)-Ferrocenpyrrolidin	215
4.6.5	Lactidpolymerisation mit Zink-Diamin-Komplexen	219
5	ZUSAMMENFASSUNG UND SUMMARY	223
5.1	Zusammenfassung	223
5.2	Summary	238
6	EXPERIMENTALTEIL	253
6.1	Allgemeine Angaben	253
6.1.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	253
6.1.2	Analytische Methoden.....	254

6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	257
6.1.4	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	262
6.2	Darstellung und Lithiierung von (<i>R,R</i>)-TMCDA	263
6.2.1	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diaminmono-(+)-tartrat, [(<i>R,R</i>)- 79]	263
6.2.2	Darstellung von <i>trans</i> - <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin (<i>trans</i> - 9) ...	264
6.2.3	Darstellung von enantiomerenreinem (<i>R,R</i>)-TMCDA [(<i>R,R</i>)- 9]	265
6.2.4	Darstellung von <i>t</i> -Buli·(<i>R,R</i>)-TMCDA (80)	266
6.2.5	Darstellung von lithiiertem (<i>R,R</i>)-TMCDA [(<i>R,R</i>)- 68].....	267
6.2.6	Abfangreaktion von lithiiertem (<i>R,R</i>)-TMCDA mit Tributylzinchlorid zu [(<i>R,R</i>)- 82].....	268
6.2.7	Darstellung von [<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TMCDA-Li] ₂ [(<i>R,R</i>)- 83]	269
6.2.8	Darstellung von lithiiertem <i>trans</i> -TMCDA [<i>trans</i> - 68].....	269
6.2.9	Darstellung von [(<i>n</i> -BuLi) ₂ ·(<i>R,R</i>)-TMCDA] ₂ (85a)	270
6.2.10	Darstellung von [(<i>n</i> -BuLi) ₂ · <i>trans</i> -TMCDA] ₂ (85b).....	271
6.3	Lithiierung und Koordination weiterer Methylamine	271
6.3.1	Darstellung von [<i>t</i> -BuLi·C ₆ H ₁₅ N ₃] ₃ (95)	271
6.3.2	Darstellung von (PhLi·C ₆ H ₁₅ N ₃) ₂ (96).....	272
6.3.3	Darstellung von [(<i>n</i> -BuLi) ₄ ·(C ₆ H ₁₅ N ₃) ₂] _∞ (98)	272
6.3.4	Lithiierung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (66)	273
6.3.5	Darstellung von (<i>i</i> -PrLi·TMEDA) ₂ (100)	273
6.3.6	Lithiierung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin (TMEDA)	274
6.3.7	Abfangen von lithiiertem TMEDA mit Benzophenon zu 103	275
6.3.8	Darstellung von (<i>n</i> -BuLi·TEEDA) ₂ (104).....	276
6.3.9	Darstellung von (PhLi·TEEDA) ₂ (105).....	277
6.3.10	Darstellung von [(<i>i</i> -PrLi) ₃ ·(TEEDA) ₂] (106)	278
6.3.11	Darstellung von <i>t</i> -BuLi·TEEDA (107)	278
6.3.12	Lithiierung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylethyldiamin TEEDA.....	279
6.3.13	Darstellung von <i>N,N,N'</i> -Triethylethan-1,2-diamin (109)	279
6.4	Darstellung und Lithiierung von (<i>R,R</i>)-TECDA und seinen Lithiumalkyladdukten	280
6.4.1	Darstellung von enantiomerenreinem (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)- 78]	280
6.4.2	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)-TECDA, (<i>R,R</i>)- 10].....	281
6.4.3	Darstellung von ZnBr ₂ ·(<i>R,R</i>)-TECDA [(<i>R,R</i>)- 110]	282
6.4.4	Darstellung von <i>i</i> -PrLi·(<i>R,R</i>)-TECDA [(<i>R,R</i>)- 111]	283
6.4.5	Darstellung von [<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TECDA] [(<i>R,R</i>)- 112]	284
6.4.6	Darstellung des chiralen Lithiumamids (<i>R,R</i>)- 113	284
6.4.7	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N,N'</i> -Triethylcyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)- 114]	285
6.4.8	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N',N',N'</i> -Triethyl- <i>N'</i> -methylcyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)- 115]	286

6.5	Darstellung und Kristallisation von Alkoholderivate von α-lithiiertem (<i>R,R</i>)-TMCD	287
6.5.1	Darstellung von 2-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-ethanol [(<i>R,R</i>)- 69a]	287
6.5.2	Darstellung des Hydrochlorids von (<i>R,R</i>)- 69a	288
6.5.3	Darstellung des Zink(II)bromidadduktes von (<i>R,R</i>)- 69a	289
6.5.4	Darstellung des Kupfer(I)iodidadduktes von (<i>R,R</i>)- 69a	290
6.5.5	Darstellung von 2-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol [(<i>R,R</i>)- 69b]	290
6.5.6	Darstellung von 2-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-1-phenylethanol [(<i>R,R</i>)- 69c]	291
6.5.7	Darstellung von 2-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-1,1-diphenylethanol [(<i>R,R</i>)- 69d]	293
6.5.8	Darstellung von 1-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-3-methylbutan-2-ol [(<i>R,R</i>)- 69e]	295
6.5.9	Zersetzung des Liganden 69e mit Zinkbromid zu (<i>R,R</i>)-TMCD	297
6.5.10	Darstellung von 1-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-4-methylpentan-2-ol [(<i>R,R</i>)- 69f]	298
6.5.11	Darstellung von 1-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)amino]-3,3-dimethylbutan-2-ol [(<i>R,R</i>)- 69g]	299
6.6	Darstellung und Kristallisation weiterer Stickstoffliganden mit Cyclohexangrundgerüst	301
6.6.1	Darstellung von (1 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)- <i>N</i> 1, <i>N</i> 1'-[<i>Bis</i> -(<i>N</i> 1, <i>N</i> 2, <i>N</i> 2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin)]-1,2-ethan, (<i>Bis</i> -TMCD, 70)	301
6.6.2	Darstellung des Zinkbromidadduktes von <i>Bis</i> -TMCD 129	303
6.6.3	Darstellung des Lithiumbromidadduktes von <i>Bis</i> -TMCD 130	304
6.6.4	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Di-1-piperidinocyclohexan [(<i>R,R</i>)-DPCH]	304
6.6.5	Darstellung von [<i>s</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-DPCH] [(<i>R,R</i>)- 123]	305
6.6.6	Darstellung von [<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-DPCH] [(<i>R,R</i>)- 124]	306
6.6.7	Darstellung von ZnBr ₂ ·(<i>R,R</i>)-DPCH [(<i>R,R</i>)- 122]	306
6.6.8	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(Piperidin-1-yl)cyclohexanamin [(<i>R,R</i>)- 126]	307
6.6.9	Darstellung von 1-[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-(pyrrolidin-1-yl)cyclohexyl]piperidin [(<i>R,R</i>)- 127]	308
6.6.10	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Di-1-pyrrolidinocyclohexan [(<i>R,R</i>)-DPyCH, (<i>R,R</i>)- 46]	309
6.6.11	Darstellung von <i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-DPyCH [(<i>R,R</i>)- 125]	311
6.6.12	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> [(6-Chlorpyridin-2-yl)methyl]- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)- 135]	311
6.6.13	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> 1-(2-Methoxybenzyl)- <i>N</i> 1, <i>N</i> 2, <i>N</i> 2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin, [(<i>R,R</i>)- 71]	313
6.6.14	Darstellung von Diethyl-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-cyclohexan-1,2-diylidicarbamat, [(<i>R,R</i>)- 197]	315
6.6.15	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N'</i> , <i>N'</i> -Dimethylcyclohexan-1,2-diamin, [(<i>R,R</i>)- 198]	316
6.7	Asymmetrische Synthese unter Einsatz der synthetisierten Liganden	317
6.7.1	1,2-Addition von Lithiumalkylen an Benzaldehyd (53)	317
6.7.2	Henryreaktion von Benzaldehyd und Nitromethan	319

6.8	α-Funktionalisierte Silane ausgehend von lithiiertem (<i>R,R</i>)-TMCDA.....	320
6.8.1	Darstellung von Trimethyl[<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Trimethylcyclohexan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diamino- <i>N</i> ¹ -methyl]silan [(<i>R,R</i>)- 73].....	320
6.8.2	Darstellung von Dimethyl[<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Trimethylcyclohexan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diamino- <i>N</i> ¹ -methyl]phenylsilan [(<i>R,R</i>)- 141]	321
6.8.2	Lithiierung von Dimethyl[<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Trimethylcyclohexan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diamino- <i>N</i> ¹ -methyl]phenylsilan [(<i>R,R</i>)- 141]	323
6.8.3	Abfrangreaktionen von lithiiertem Dimethyl[<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -trimethylcyclohexan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diamino- <i>N</i> ¹ -methyl]phenylsilan [(<i>R,R</i>)- 149]	324
6.8.4	Darstellung von Methyl[<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² -Trimethylcyclohexan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diamino- <i>N</i> ² -methyl]diphenylsilan [(<i>R,R</i>)- 142] und (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² -Trimethyl- <i>N</i> ² -{[(methyl)diphenylsilyl)methyl](diphenylsilyl)methyl}cyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)- 146]	329
6.8.5	Darstellung der Zink(II)bromidaddukte der Verbindungen (<i>R,R</i>)- 145 und (<i>R,R</i>)- 148	331
6.8.6	Darstellung von (1 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ^{1'} -(Dimethylsilandiyl)bis(methylen)-bis(<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² , <i>N</i> ² -trimethylcyclohexan-1,2-diamin) [(<i>R,R,R,R</i>)- 74]	333
6.8.7	Darstellung von (1 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,1'' <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,2' <i>R</i> ,2'' <i>R</i>)- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ^{1'} , <i>N</i> ^{1''} -(methylsilantriyl)tris-(methylen)tris(<i>N</i> ¹ , <i>N</i> ² , <i>N</i> ² -trimethylcyclohexan-1,2-diamin) (75)	334
6.9	Mono- und Dilithiierung prochiraler Phosphorverbindungen	336
6.9.1	Lithiierung von Dimethyl(<i>tert</i> -butyl)phosphinsulfid (156)	336
6.9.2	Lithiierung von Dimethyl(<i>tert</i> -butyl)phosphinoboran (76)	338
6.9.3	Lithiierung von Dimethyl(<i>tert</i> -butyl)phosphinoxid (157)	339
6.9.4	Darstellung von Dimethylphenylphosphinoboran (120).....	340
6.9.5	Darstellung des dilithiierten Phosphinoborans 170	342
6.9.6	Abfangreaktion des dilithiierten Phosphinoborans 169 mit Tributylzinnchlorid ...	342
6.9.7	Abfangreaktion des dilithiierten Phosphinoborans 169 mit Benzophenon.....	343
6.9.8	Kupplung des dilithiiertem Phosphinoborans 169	345
6.9.9	Dilithiierung von Dimethyl(<i>tert</i> -butyl)phosphinsulfid (156)	346
6.10	Synthesen in Kooperationsprojekten aus Kapitel 4.6.....	347
6.10.1	Darstellung von (MeLi·Et ₂ O) ₄ (175)	347
6.10.2	Darstellung von (MeLi· <i>trans</i> -TMCDA) ₂ (176)	347
6.10.3	Darstellung der Lithiumamide 183 und 184	348
6.10.4	Darstellung des Zink(II)chloridadduktes von (<i>R,R</i>)-TMCDA (194).....	349
7	LITERATURVERZEICHNIS	350
8	ANHANG.....	363
8.1	Übersicht zentraler Verbindungen	363
8.2	Angaben zu den Kristallstrukturen	369

8.2.1	Kristallstrukturen aus Kapitel 4.1.....	369
8.2.2	Kristallstrukturen aus Kapitel 4.2.....	402
8.2.3	Kristallstrukturen aus Kapitel 4.3.....	452
8.2.4	Kristallstrukturen aus Kapitel 4.4.....	508
8.2.5	Kristallstrukturen aus Kapitel 4.5.....	543
8.2.6	Kristallstrukturen aus Kapitel 4.6.....	580
8.3	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	604
8.3.1	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung von (<i>R,R</i>)-TMCD (Kapitel 4.1)	604
8.3.2	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung von Benzol durch Mischungen von <i>n</i> -BuLi und (<i>R,R</i>)-TMCD (Kapitel 4.1.3 und 4.1.4)	611
8.3.3	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung von <i>N,N</i> -Dimethylpiperazin (67) (Kapitel 4.2.1)	640
8.3.4	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (66) (Kapitel 4.2.2)	648
8.3.5	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Strukturen und Deprotonierung von TMEDA und TEEDA (Kapitel 4.2.3)	670
8.3.6	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Strukturen und Deprotonierung von (<i>R,R</i>)-TECD (Kapitel 4.2.4)	686
8.3.7	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung von Monoaminen (Kapitel 4.2.5).....	699
8.3.8	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Konformere und Isomere des Zinkbromidadduktes (<i>R,R</i>)- 143 des Dimethylphenylsilans (<i>R,R</i>)- 141 (Kapitel 4.4.1).....	718
8.3.9	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung des Dimethylphenylsilans (<i>R,R</i>)- 141 (Kapitel 4.4.2)	730
8.3.10	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung der Trimethylphosphorverbindungen 158 , 159 und 160 (Kapitel 4.5.1)	771
8.3.11	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Deprotonierung des Dimethyl(<i>tert</i> -Butyl)phosphinoborans (76) (Kapitel 4.5.2)	783
8.3.12	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Dilithiierung des Dimethylphenylphosphinoborans 120 (Kapitel 4.5.3)	812
8.3.13	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Lithiierung und Carbolithiierung von Stilben 177 (Kapitel 4.6.2)	824
8.3.14	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Carbolithiierung von <i>E</i> -benzyl-(2-propenylaryl)amin (180) (Kapitel 4.6.3)	836
8.3.15	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Carbolithiierung von Methylstyrol (Kapitel 4.6.3)	897
8.3.16	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen der Lithiierung des Ferrocenderivats (<i>R</i>)- 186 (Kapitel 4.6.4)	927

Der gesamte Anhang mit Daten zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen sowie einem Überblick über die zentralen Schlüsselverbindungen dieser Arbeit befindet sich in einer zusätzlich beigefügten pdf-Datei.

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

„Der Erreichung dieses Zieles stand allerdings von Anfang an der Umstand im Wege, dass die für alkaliorganische Substanzen unentbehrliche besondere Arbeitstechnik in vielen Fällen nur langsames Vordringen erlaubt. Viel mehr noch rückte aber das gesteckte Ziel dadurch in die Ferne, dass die Lösung eines Teilproblems nicht selten zwei und mehr neue Fragen an den Tag brachte, so dass uns unser Ziel heute ferner erscheint als noch vor etwa drei Jahren. Immerhin ist unser Material schon so umfangreich geworden, dass wir es nunmehr zur Publikation bringen, obwohl die Arbeiten fortgesetzt werden sollen, und zwar vor allem im Sinne der Lösung stereochemischer und valenzchemischer Fragen.“^[1]

(Wilhelm Schlenk, 1928)

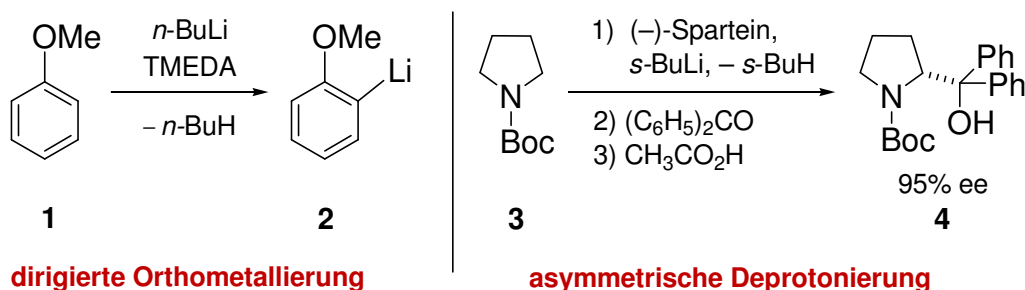
1.1 Einleitung

Lithiumorganische Verbindungen zählen seit vielen Jahren zu den wichtigsten Reagenzien in der synthetischen Chemie und sind heute nicht mehr aus dem Laboralltag wegzudenken. Grundstein für diese herausragende Bedeutung legten 1917 W. Schlenk und J. Holtz mit der ersten Synthese eines Lithiumalkyls und der Entwicklung spezieller Schutzgastechiken, die die Handhabung dieser reaktiven Substanzen erst ermöglichte.^[2] Heute werden Lithiumorganyle aufgrund ihrer stark polaren Lithium-Kohlenstoffbindung als hoch reaktive Nucleophile und Basen eingesetzt. Dabei reicht ihr Einsatzgebiet von einfachen Deprotonierungs-, Additions- und Substitutionsreaktionen bis hin zur anionischen Polymerisation sowie der asymmetrischen Deprotonierung und Carbolithiierung. Besonders im Fall der Polymerisation beschränkt sich das Anwendungspotential der Lithiumorganyle nicht allein auf den wissenschaftlichen Bereich, sondern findet auch in der Industrie großtechnischen Einsatz wie bspw. zur Darstellung von Synthesekautschuk (Abb. 1.1). So belief sich bereits in den 1980er Jahren die Jahresproduktion an *n*-Butyllithium allein für die Polymerchemie auf mehr als 600 Tonnen.^[3] Die großtechnische Darstellung von Lithiumorganylen erfolgt dabei über das sog. Direktverfahren, d.h. mittels Lithium-Halogen-Austausch.



Abb. 1.1 Synthesekautschuk durch anionische Polymerisation.

In der präparativen Chemie bestechen Lithiumorganyle jedoch nicht nur durch ihre Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten, sondern auch durch die mögliche Steuerung ihrer Reaktivität. Dabei spielen insbesondere Addukte der Lithiumorganyle mit Lewis-Basen, allem voran Ether- und Stickstoffliganden, eine entscheidende Rolle. Sie ermöglichen einen gezielteren und stärker gesteuerten Einsatz der Metallorganyle bis hin zu selektiven Reaktionsführungen, die sogar regio- und stereoselektive Varianten eröffnen, wie die dirigierte Orthometallierung nach *G. Wittig* und *H. Gilman* oder die asymmetrische Deprotonierung nach *D. Hoppe* und *P. Beak* (Schema 1.1).^[4,5,6] In den letzten 20 Jahren haben sich aus diesem Grund zahlreiche Untersuchungen auf die Entwicklung neuer Ligandsysteme konzentriert, um weitere Reaktionstypen zu eröffnen und bereits vorhandene weiter zu verbessern bzw. gezielter und selektiver zu gestalten. Vor allem chirale Lewis-Basen zur Übertragung von Stereoinformation während des Reaktionsverlaufs sind hierbei aufgrund der zunehmenden Nachfrage an enantiomerenreinen Verbindungen – wie in der pharmazeutischen Industrie – in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.



Schema 1.1 Dirigierte Orthometallierung an Anisol **1** nach *G. Wittig* und *H. Gilman*^[4] und asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-pyrrolidin **3** nach *P. Beak*.^[6]

Im engen Zusammenhang mit der Reaktivität lithiumorganischer Verbindungen stehen ihre strukturellen Eigenschaften. Die ausgeprägte Struktur-Reaktivitäts-Beziehung, wie sie häufig auch in der Katalyse zu finden ist, ermöglicht ein besseres

Verständnis von Reaktionsmechanismen durch Aufklärung der Struktur der eingesetzten Lithiumreagenzien. Aufgrund der überwiegend ionischen Natur der Li–C-Bindung zeigen diese eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung oligomerer Strukturen und Aggregate sowohl in Lösung als auch im Festkörper.^[7] Aggregation und Deaggregation werden dabei entscheidend von dem Zusatz und der Koordination zusätzlicher Lewis-Basen beeinflusst. Daraus resultiert zum einen die steuernde Teilnahme des Liganden an der Reaktion – reaktivitätssteigernd oder sogar selektivitätsbestimmend – und zum anderen eine außerordentliche und facettenreiche Strukturvielfalt, die sich nicht allein auf die Bildung symmetrischer Addukte wie Dimere, Tetramere oder Hexamere beschränkt. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass mit der Deaggregation der oligomeren Lithiumorganyle eine Reaktivitätssteigerung einhergeht, weshalb monomere Addukte Ziel der meisten Deaggregationsversuche sind (vgl. Abb. 1.2). Hierfür sind jedoch sowohl stark koordinierende, sterisch anspruchsvolle Lewis Basen, sowie große Reste am Lithiumorganyl selbst erforderlich. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität konnten jedoch lange Zeit nur wenige Monomere isoliert und charakterisiert werden, wovon ein Großteil in der hier vorliegenden Arbeit vorgestellt wird.^[7] Die Zunahme der Reaktivität mit Abnahme des Aggregationsgrades wird meist mit einer zunehmenden Ladungskonzentration in den kleinen Addukten begründet. Ausführliche Studien, die diese Annahme belegen, wurden jedoch bisher nicht durchgeführt.

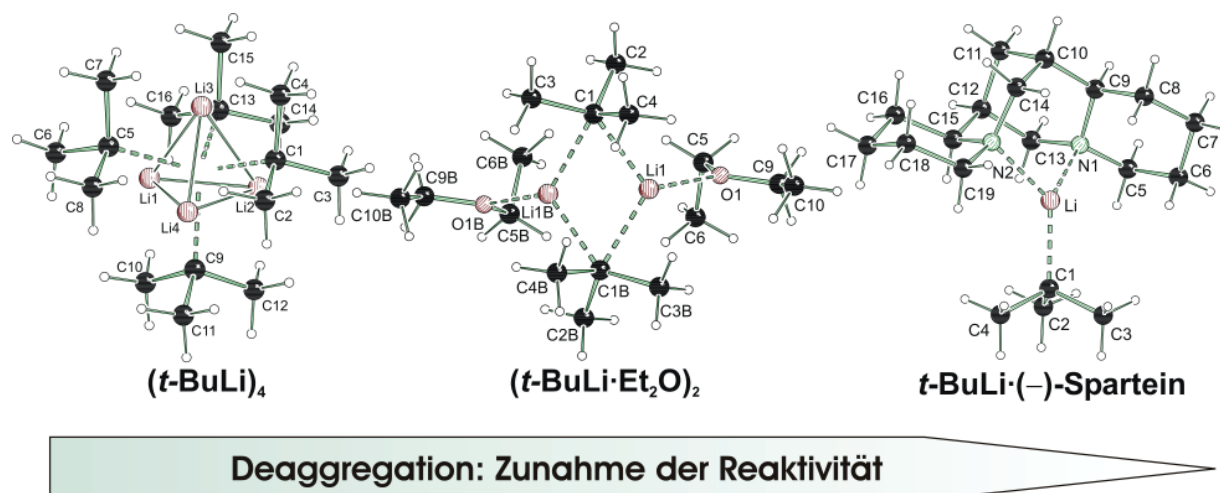


Abb. 1.2 Deaggregation von tetramerem $(t\text{-BuLi})_4$ zu dimerem $(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$ und monomerem $t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}$.^[7]

Ogleich bereits in den 1960er Jahren die ersten Lithiumalkyle strukturell charakterisiert werden konnten,^[8] wurden erst mit der Entwicklung neuer Cryo-Techniken, wie durch *D. Stalke* in den 90er Jahren, entscheidende Fortschritte zur Handhabung und Charakterisierung der reaktiven Verbindungen erzielt.^[9] Seither

haben sich viele Arbeitskreise auf die Strukturaufklärung lithiumorganischer Verbindungen konzentriert, was gemeinsam mit kinetischen Untersuchungen und theoretischen Studien zu einem besseren Verständnis ihrer Reaktivität geführt hat. Die Strukturprinzipien der Lithiumorganyle und ihre Lewis-Base-Addukte sind jedoch zu einem Großteil noch nicht vollkommen verstanden und gerade die Aufklärung von reaktiven Intermediaten birgt noch großes Potential für das Verständnis von Reaktionsmechanismen und Selektivitäten.

1.2 Hinführung zum Thema

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem breiten und vielfältigen Gebiet der Organolithiumchemie, wobei das Verständnis der Struktur-Reaktivitätsbeziehung und ihre Anwendung in der Synthese im Mittelpunkt der Ausführungen stehen. Die Strukturaufklärung konzentriert sich hierbei vor allem auf die Isolierung von intermediären Zwischenstufen während des Reaktionsverlaufes, um Einblicke in Reaktionsmechanismen und beobachtete Selektivitäten zu gewinnen. Dies soll vor allem in Hinblick auf Anwendungen in der asymmetrischen Synthese einen gezielteren Einsatz und eine Optimierung des Ligandendesigns ermöglichen (Abb. 1.3).

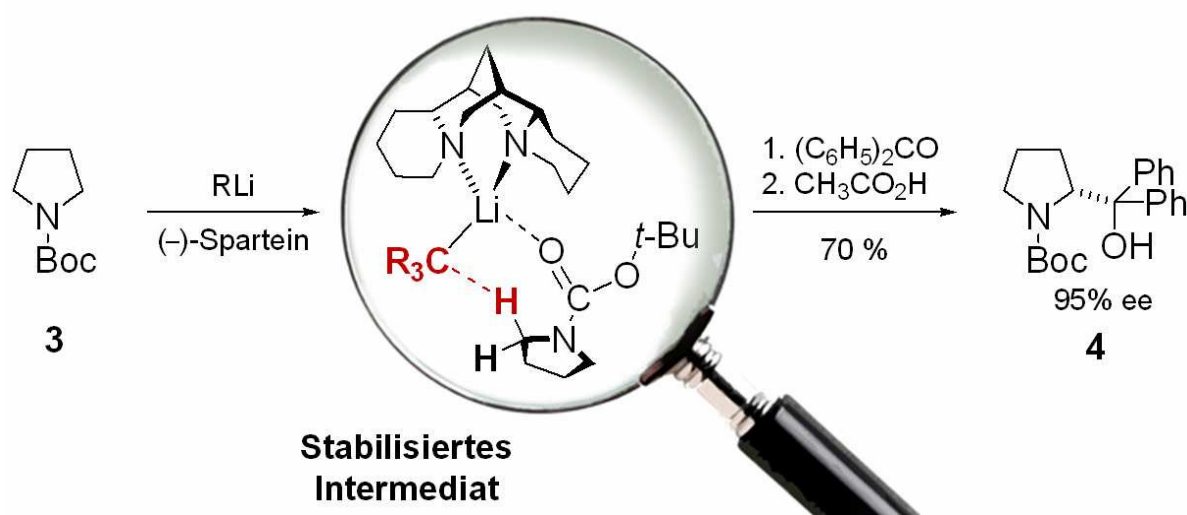


Abb. 1.3 Einblick in den Reaktionsverlauf durch Isolierung stabiler Intermediate.

Prinzipiell existieren für derartige Optimierungen von Metall-aktivierten, stereoselektiven Synthesen zwei mögliche Ansätze: Die erste und am häufigsten angewandte Methode beruht auf dem Anlegen und „Screenen“ von Substrat/ Ligand-Bibliotheken. Dies ist jedoch mit einem beträchtlichen Chemikalienverbrauch verbunden, was insbesondere im Zusammenhang mit der Nachhaltigkeitsfrage

kritisch zu betrachten ist. Zudem ist die Effizienz dieses Ansatzes aufgrund des großen Zeit- und Arbeitsaufwand stark eingeschränkt. Die zweite Herangehensweise zur Prozessoptimierung zielt auf die Aufklärung und das Verständnis des jeweiligen Reaktionsmechanismus, was im Idealfall eine gezielte und systematische Modifikation der Liganden und Reaktionsbedingungen ermöglichen soll (vgl. Abb. 1.3). Dieser Ansatz geht natürlich mit einem weitaus geringeren materiellen Aufwand einher, jedoch ist hierfür ein wesentlich höherer instrumenteller und technologischer Aufwand erforderlich. So basieren die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und die Isolierung von reaktiven Spezies zumeist auf der Kombination verschiedenster Techniken. Auch in der Organolithiumchemie konnten so erst kürzlich durch die Entwicklungen neuer Schutzgastechiken, Tieftemperaturtechniken für die Kristallstrukturanalyse und moderner quantenchemischer Methoden Fortschritte zum Verständnis der ablaufenden Prozesse erreicht werden.

Die Ermöglichung der Isolierung von Intermediaten einer Reaktion ist dabei stark mit deren Stabilisierung verbunden. Eines der wichtigsten Konzepte zur Beschreibung von selektiven Reaktionen in der Organolithiumchemie ist der sog. Complex-Induced Proximity Effect, kurz CIP-Effekt.^[10] Grundlage dieses Konzeptes bildet der zweistufige Verlauf einer Reaktion über eine stabile Zwischenstufe, in der die Reaktanten durch Vorkoordination über eine funktionelle Gruppe in räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Dadurch wird die Reaktionsbarriere herabgesetzt und die zusammengeführten Gruppen reagieren bevorzugt miteinander. Dieser Verlauf wird so beispielsweise als Erklärung von beobachteten Regio- oder Stereoselektivitäten angeführt, wie bei der dirigierten Orthometallierung oder der asymmetrischen Deprotonierung (vgl. Schema 1.1 und Abb. 1.3).

Die Isolierung derartiger stabilisierter Reaktionsintermediate steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Im Folgenden wird nun genauer auf das zugrunde liegende Struktur-Reaktivitätsprinzip lithiumorganischer Verbindungen eingegangen und die wichtigsten Strukturmotive und Reaktionstypen vorgestellt, bevor die ausführliche Diskussion der eigenen, erzielten Ergebnisse auf diesem Gebiet dargelegt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Strukturprinzipien von Lithiumorganylen und ihren Lewis-Base-Addukten

2.1.1 Allgemeine Strukturprinzipien

Vereinfacht werden Lithiumorganyle häufig als monomere Spezies beschrieben, bestehend aus einem Lithiumatom und der carbanionischen, organischen Gruppe, wie bspw. MeLi, PhLi oder *n*-BuLi. Die Struktur dieser Verbindungen ist jedoch wesentlich komplizierter und das Verständnis der zugrunde liegenden Strukturprinzipien wichtige Voraussetzung zur Beschreibung der Reaktivität. Ziel der meisten Deaggregationsprozesse sind monomere Lithiumalkyladdukte, da diese als am reaktivsten und daher meist als die geschwindigkeitsbestimmende Spezies in Reaktionen gelten. Jedoch sind bisher nur wenige derartige Monomere isoliert und charakterisiert worden. Im Allgemeinen wird die Molekülstruktur lithiumorganischer Verbindungen in Lösung aber auch im Festkörper von drei Faktoren entscheidend beeinflusst:

a) Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Gegenionen

Die Lithium-Kohlenstoff-Bindung von lithiumorganischen Verbindungen besitzt überwiegend ionischen Charakter. Analog zu ionischen Lithiumsalzen wird in den Molekülstrukturen ein optimaler Ladungsausgleich durch die Wechselwirkung mit möglichst vielen Gegenionen angestrebt. Dabei spielen auch Lokalisierungs- bzw. Delokalisierungseffekte eine entscheidende Rolle. Ohne deaggregierende Zusätze bilden Lithiumorganyle somit oligomere Strukturen aus, allem voran Tetramere und Hexamere.^[11] Entsprechend Abb. 2.1 lässt sich der Aufbau dieser oligomeren Lithiumorganylstrukturen von der kubischen Struktur des LiF-Salzes (a) ableiten, indem man eine Li₄F₄-Einheit herausnimmt (b,c) und diese als zwei Tetraeder betrachtet (d). Durch Austausch der Fluoridionen mit Carbanionen und durch Verbinden mit der Li₃-Fläche (e) ergibt sich die Struktur tetramerer Lithiumorganyle (f).^[7]

Die Natur der Lithium-Kohlenstoffbindung wurde lange Zeit sehr kontrovers diskutiert. Dabei wurde abwechselnd ein eher ionischer oder überwiegend kovalenter Charakter favorisiert.^[12] Kovalente Anteile wurden dabei über 4c-2e Bindungen in Li₃C_α-Einheiten erklärt, obgleich echte Li-Li-Bindungen nie zur Frage standen. Neuste Entwicklungen der Röntgenstrukturanalyse haben jedoch mittels experimentellen Elektronendichteuntersuchungen den überwiegend ionischen Charakter der Li-C-Bindung bewiesen.^[13] Auch quantenchemische Studien, wie das *Streitwieser-Bushby* Elektrostatik-Modell,^[14] der

Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^[15] von *R. Bader* oder Populationsanalysen^[16] bestätigen die stark ionische Natur der Li–C-Bindung.

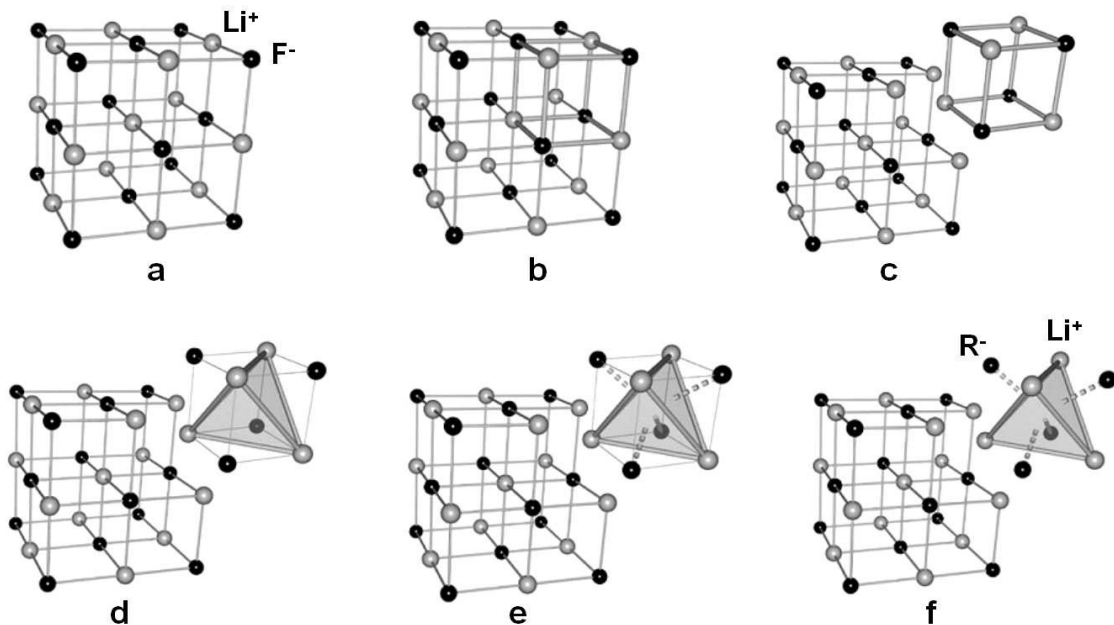


Abb. 2.1 Bildliche Umwandlung des LiF-Salzes in das molekulare $(\text{RLi})_4$ -Tetramer (graue Kugeln für Li^+ , schwarze Kugeln für F^- bzw. R^-) (Abbildung in Anlehnung an Literatur 7).

b) Koordinationssphäre des Lithiumatoms

Solvenzmoleküle oder koordinierende Lewis-Basen können für einen weiteren Ladungsausgleich sorgen. Durch Absättigen der Koordinationssphäre des Lithiums können diese die oligomeren Strukturen zu kleineren Aggregaten aufbrechen (siehe unten).

c) Sterischer Einfluss

Bei der Ausbildung der oligomeren Strukturen spielt der sterische Anspruch des carbanionischen Restes und/oder der koordinierenden Ligandmoleküle eine entscheidende Rolle. Die sterische Überfrachtung führt dabei zum Aufbrechen höherer Aggregate und folglich zur Ausbildung kleinerer Addukte. So sind bspw. sowohl sterisch anspruchsvolle Liganden als auch Alkyl- oder Arylgruppen notwendig um monomere Lithiumorganyle zu stabilisieren. Aufgrund dieser Voraussetzungen sind bis heute nur wenige einfache monomere Lithiumalkyladdukte bekannt.^[7]

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit konnte darüber hinaus der Einfluss der Größe des Alkylrestes auf die Strukturbildung anhand von Molekülstrukturen mit dem C_2 -symmetrischen Liganden $(1R,2R)$ - N,N,N',N' -Tetramethyl-1,2-diaminocyclohexan $[(R,R)$ -TMCD] (Abb. 2.4) veranschaulicht werden.^[17] Mit

zunehmendem sterischen Anspruch des Alkylrestes konnte so eine Deaggregation vom Dimer zum Monomer nachgewiesen werden.

Ein wichtiges Strukturmerkmal der oligomeren Lithiumalkylstrukturen ist die Bildung von Li_3 -Dreiecken. Diese ordnen sich in den Oligomeren zusammen und bilden somit die Polyederstrukturen (Abb. 2.2). Die Li_3 -Flächen werden dabei von den C_α -Atomen μ_3 -überlappt, so dass das carbanionische Zentrum drei Kontakte zu den Lithiumatomen besitzt. Während im Li_4 -Tetraeder alle vier Li_3 -Dreiecksflächen überlappt werden, verbleiben im Li_6 -Oktaeder zwei der acht Flächen unbesetzt. Diese freien Li_3 -Einheiten ordnen sich auf zwei gegenüberliegenden Flächen des Oktaeders an. Sowohl in den tetraederischen als auch in den oktaedrischen Strukturen besitzen alle Lithiumatome eine abgesättigte Koordinationssphäre von mindestens vier Kontakten.

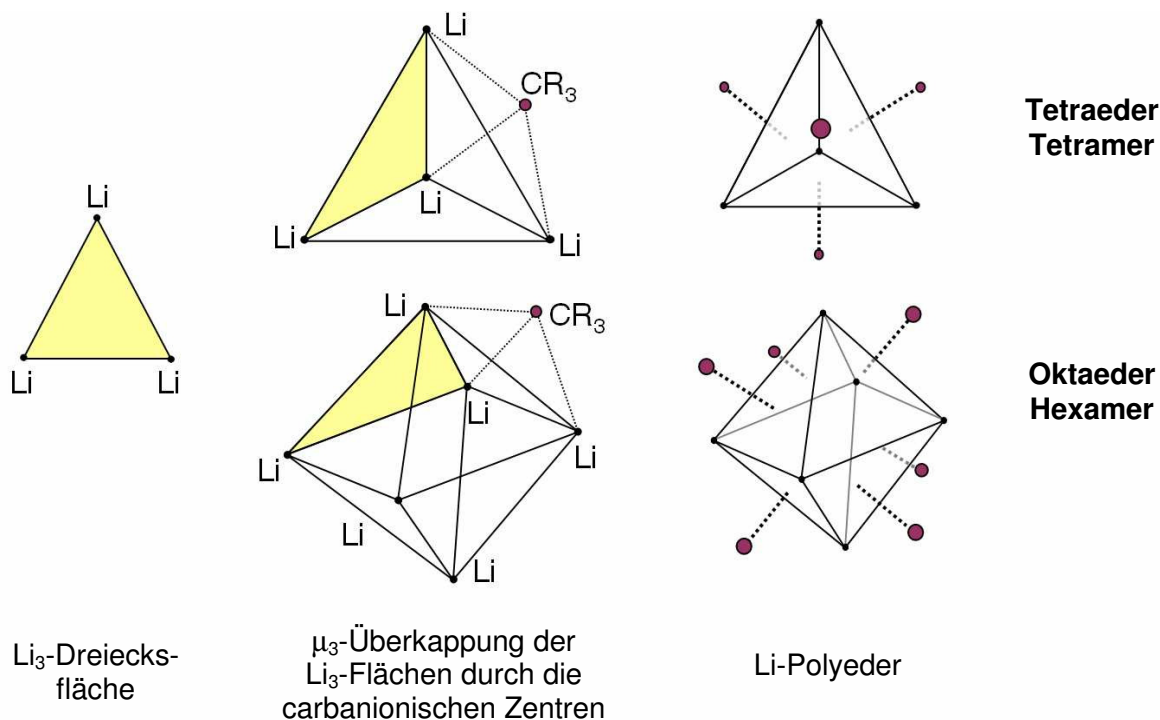


Abb. 2.2 Aufbau der tetrameren und hexameren Lithiumorganylstrukturen aus Li_3 -Dreiecksflächen.

Die wohl am häufigsten untersuchte Molekülstruktur ist die des Methyllithiums. Sie wurde erstmals 1964 von *E. Weiss* durch Pulverdiffraktometrie aufgeklärt und seither mehrmals wiederbestimmt, sogar mittels Neutronenbeugung.^[11b,18] Die Methyllithiumstruktur besteht aus $(\text{MeLi})_4$ -Tetrameren, die durch $\text{Li}_3\text{--C}\cdots\text{Li}$ -Wechselwirkungen zwischen den carbanionischen Zentren des einen Tetraeders und dem Lithiumatom eines benachbarten Tetramers miteinander verknüpft sind. Folglich wechselwirkt im Kristall jedes Tetramer mit seinen insgesamt acht benachbarten Tetrameren, was schließlich zu der Ausbildung der polymeren Struktur von Methyl-

lithium führt. Diese Wechselwirkungen werden schematisch in Abb. 2.3 anhand einer eindimensionalen Darstellung beschrieben. Die zusätzlichen Li–C-Kontakte führen zu weiteren Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzten Ladungen und somit zur hohen Stabilität der Struktur und der Unlöslichkeit von Methyllithium in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Pentan oder Hexan.

Neben MeLi bilden auch *tert*-Butyllithium und Ethyllithium tetramere Grundstrukturen aus, $(t\text{-BuLi})_4$ und $(\text{EtLi})_4$, während *n*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium Hexamere bilden, $(n\text{-BuLi})_6$ und $(i\text{-PrLi})_6$.^[11] Im Gegensatz zu MeLi zeigen jedoch diese Lithiumalkyle keinen polymeren Charakter. In diesen finden stattdessen zusätzliche Wechselwirkungen über Li–C_β-Wechselwirkungen statt, was zu kurzen Li–C_β Abständen und einer ekliptischen Anordnung der *tert*-Butylgruppe in $(t\text{-BuLi})_4$ führt. Eine derartige ekliptische Anordnung ergab sich auch durch quantenchemische Rechnungen für MeLi als stabilste Konformation, obgleich in der experimentell bestimmten polymeren Struktur eine gestaffelte Anordnung vorliegt (Abb. 2.3).^[11b,18,19]

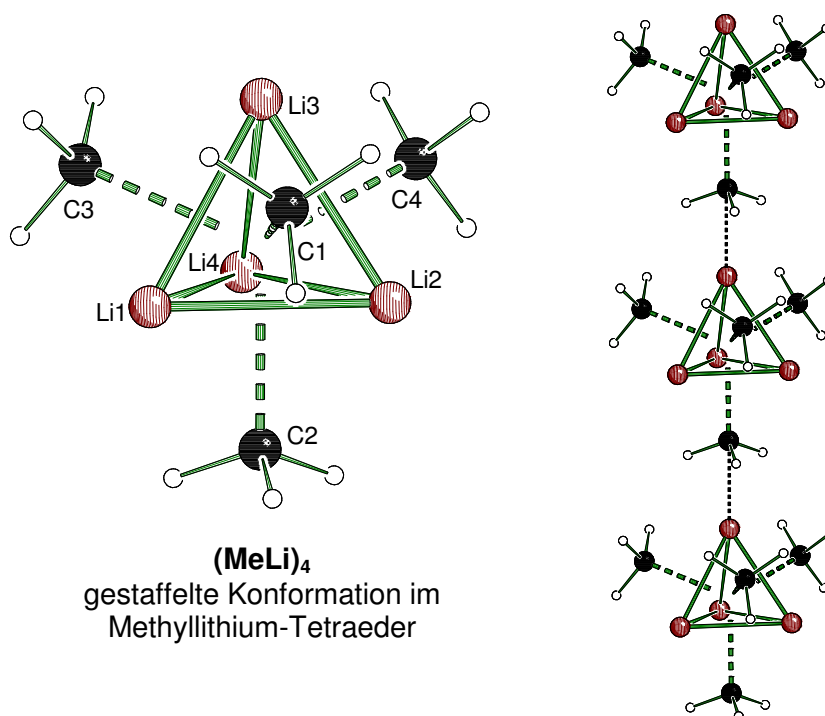


Abb. 2.3 Aufbau der polymeren Methyllithiumstruktur aus den tetraedrischen $(\text{MeLi})_4$ -Einheiten.

Die Reaktivität und Löslichkeit der Organolithiumverbindungen wird aufgrund ihrer oligomeren Natur stark herabgesetzt. Durch Zugabe von Lewis-Basen kann die Deaggregation zu kleineren Addukten erfolgen und dadurch die Reaktivität und Löslichkeit beträchtlich gesteigert werden. Aufgrund dessen haben Lewis-Base-Addukte von Lithiumorganylanen in der synthetischen Chemie stark an Bedeutung

gewonnen. Diese Lewis-Basen können das Lösungsmittel selbst sein, wie Diethylether oder THF, oder Liganden, allem voran Stickstoffliganden wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder (–)-Sparteine. Abb. 2.4 Gibt eine Übersicht über häufig verwendete Lewis-Basen in der Organolithiumchemie.

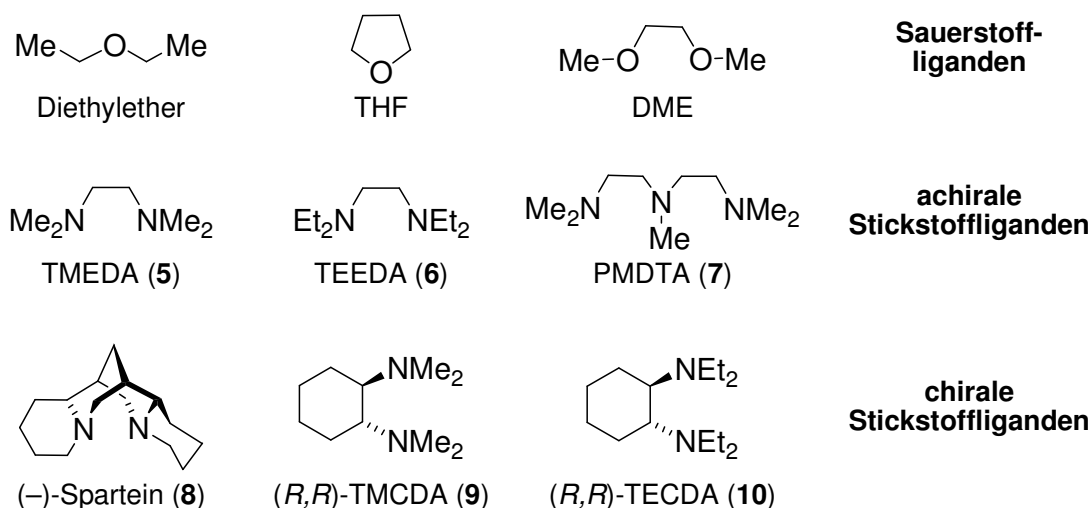


Abb. 2.4 Häufig verwendete Lewis-Basen in der Organolithiumchemie.

Im Allgemeinen führt die Deaggregation durch Zugabe von Liganden zur Bildung von kleineren Addukten, wie Dimere oder Monomere, aber auch die Bildung von Aggregaten, Polymeren und unsymmetrischen Strukturen ist bekannt.^[7] Besonders in den letzten Jahren konnte diese Strukturvielfalt lithiumorganischer Verbindungen nachgewiesen werden, wobei in quantenchemischen Studien und NMR-Untersuchungen noch immer überwiegend von symmetrischen Strukturen, wie bspw. Tetrameren oder Dimeren ausgegangen wird. Im folgenden Kapitel wird die Strukturvielfalt sowie die Deaggregation von der oligomeren Grundstruktur zu kleinen Addukten anhand der häufig verwendeten Lithiumalkyle MeLi, *n*-BuLi, *i*-PrLi und *t*-BuLi exemplarisch dargestellt.

2.1.2 Deaggregation der bedeutendsten Lithiumalkyle

A) Methyllithium

Methyllithium ist die kleinste Organolithiumbase und aufgrund des geringen sterischen Anspruchs nur sehr schwierig in kleinen Aggregationsgraden zu stabilisieren. Aufgrund der polymeren Grundstruktur, $[(\text{MeLi})_4]_\infty$, ist Methyllithium unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und daher nur in Etherlösungen erhältlich. Dennoch sind auch Lewis-Basen wie THF, DEM oder TMEDA (**5**) nicht in der Lage, die tetramere Untereinheit aufzubrechen. So bleibt in den Kristallstrukturen mit diesen Zusätzen der $(\text{MeLi})_4$ -Tetraeder erhalten, wie bspw. in $(\text{MeLi} \cdot \text{THF})_4$, in der die einzähnigen Ethermoleküle die Lithiumatome des Tetraeders an der Spitze koordinieren (Abb. 2.5).^[20] Eine analoge Etherstruktur wurde auch für Diethylether mittels NMR-Studien vorgeschlagen.^[21] Das Diamin TMEDA bildet wiederum eine polymere Struktur $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$, in der die Aminmoleküle benachbarte $(\text{MeLi})_4$ -Tetramere miteinander verknüpfen (Abb. 2.5).^[22] Eine interessante polymere Struktur bildet sich mit DEM.^[23] In $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{DEM})_{1.5}]_\infty$ koordiniert der Ether über ein Sauerstoffatom an drei der Lithiumatome des Tetraeders, während der zweite Sauerstoff eine Verknüpfung zu benachbarten MeLi-Tetrameren bildet. Zusätzlich interagiert eine Methylgruppe über Li–C---Li-Wechselwirkungen mit einem weiteren $(\text{MeLi})_4$ -Nachbar.

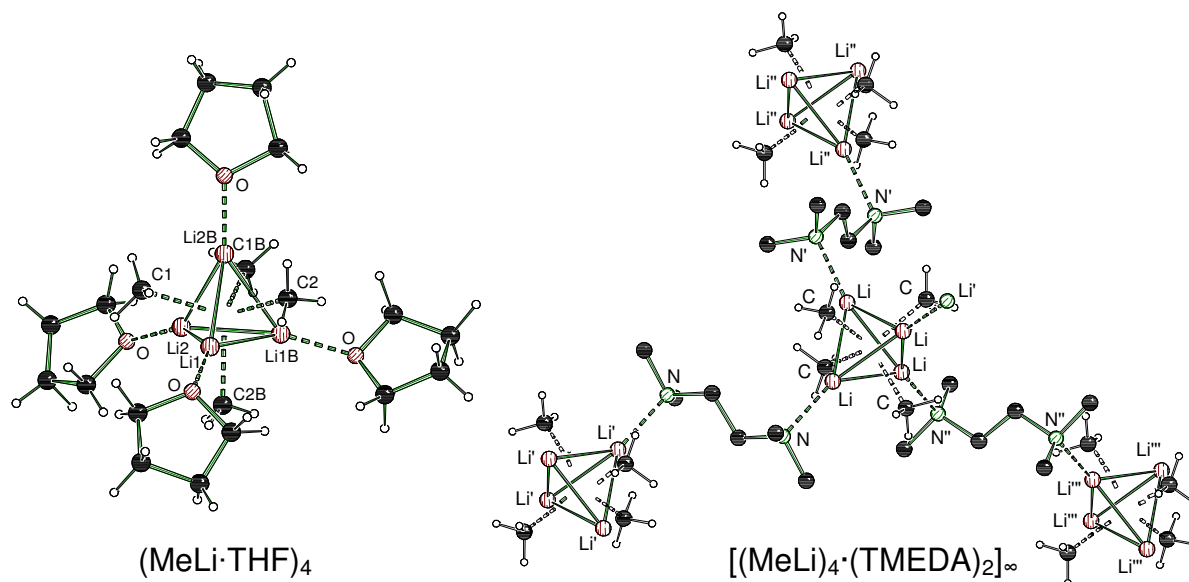


Abb. 2.5 Molekülstrukturen von Methyllithium: (links) $(\text{MeLi} \cdot \text{THF})_4$ und (rechts) $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$.

Aufgrund der hohen Stabilität der tetrameren Methyllithiumeinheit sind bis heute lediglich drei dimere MeLi-Strukturen bekannt: das Addukt mit (–)-Sparteine (**8**) und dessen (+)-Surrogat sowie die im Rahmen der eigenen Diplomarbeit isolierte

Verbindung mit (*R,R*)-TMCD (9) (Abb. 2.6).^[24,25] Charakteristisches Merkmal derartiger dimerer Lithiumalkylverbindungen ist ein zentraler Li–C–Li–C-Vierring, der i.A. eine gewellte Konformation einnimmt. Zusätzlich zu den Li–C-Kontakten werden dabei die Lithiumatome durch die Donoratome der Lewis-Base koordiniert. Wie im Fall von $[\text{MeLi} \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}]_2$ oder $[\text{MeLi} \cdot (-)\text{-Sparteine}]_2$ besitzen die Lithiumatome dabei eine Koordinationszahl von vier und damit eine abgesättigte Koordinationssphäre. Obgleich noch keine monomere Molekülstruktur für Methyllithium isoliert werden konnte, weist das interessante Addukt eines Stickstoff-Schwefel-Liganden in THF auf eine mögliche Stabilisierung hin (Abb. 2.6).^[23,26] In dieser Struktur koordiniert eine einzige Methylgruppe an eine Li_3 -Dreiecksfläche, die durch die Donoratome des Liganden und dem Ether stabilisiert wird.

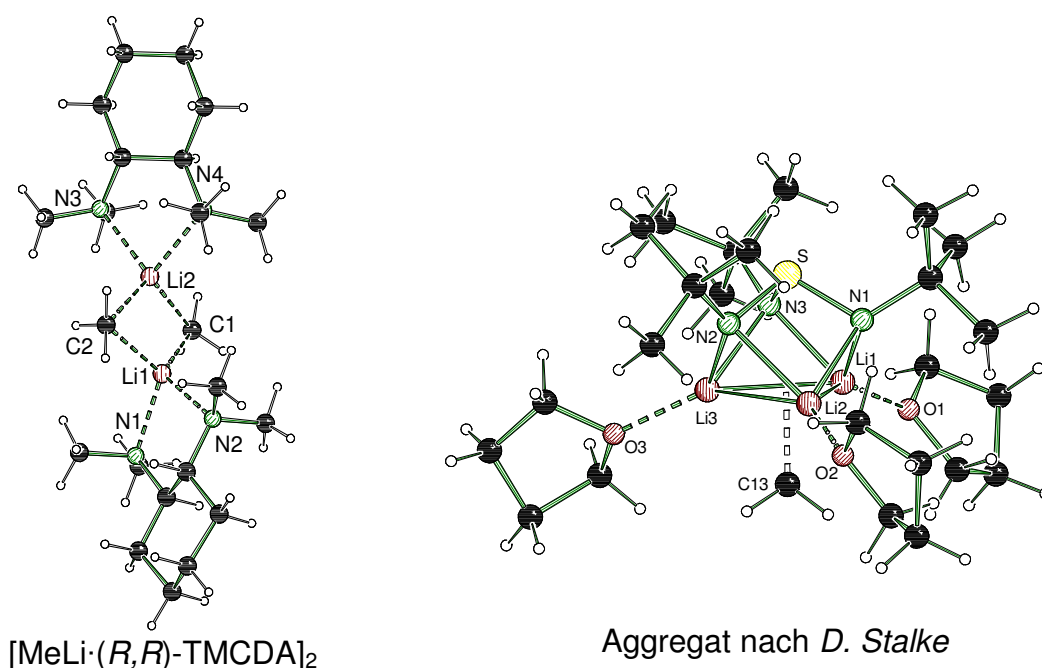


Abb. 2.6 Methyllithiumaddukte: (links) Dimeres $[\text{MeLi} \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}]_2$ und (rechts) Aggregat mit einer Methylgruppe koordiniert an einen ein Li_3 -Dreiecksfläche.

B) *n*-Butyllithium

n-Butyllithium ist die wohl am häufigsten verwendete Alkylolithiumbase in der präparativen Chemie. Ohne Zusatz von Lewis-Basen bildet *n*-BuLi eine hexamere Grundstruktur mit typischem Li_6 -Oktaeder, in dem die C_β -Kohlenstoffe ekliptisch zu den Lithiumatomen des Polyeders angeordnet sind (Abb. 2.7).^[11c] Mit der verlängerten Alkylgruppe im Vergleich zu Methyllithium zeigte sich im Experiment eine leichtere Stabilisierung kleiner *n*-BuLi-Addukte. Jedoch ist auch bis heute noch keine monomere *n*-Butyllithiumstruktur mit einer einfachen Lewis-Base bekannt.^[26]

Die am häufigsten verwendete Kombination eines Lithiumalkyls und einer Lewis-Base ist *n*-BuLi und TMEDA (**5**). Die Strukturaufklärung dieser Kombination ergab das Vorliegen von gleichzeitig zwei verschiedenen Strukturtypen im Festkörper: dimeres (*n*-BuLi·TMEDA)₂ und eine polymere Struktur mit (*n*-BuLi)₄-Tetraedern, die analog zu dem entsprechenden MeLi-Addukt, [(MeLi)₄·(TMEDA)₂]_∞ (Abb. 2.5), durch die Diaminmoleküle miteinander verknüpft sind.^[22,25a,b] Kinetische Untersuchungen zeigten jedoch das Vorliegen von allein der dimeren Verbindung in Lösung.^[27] Eine polymere Struktur konnte mit DME isoliert werden in der der zweizählige Ligand benachbarte (*n*-BuLi)₄-Tetraeder miteinander verknüpft.^[25a,b] Tetrameres *n*-Butyllithium bleibt auch mit THF als Lewis-Base erhalten, wobei hier die Ethermoleküle an den Lithiumatomen des Tetraeders koordinieren.^[25a]

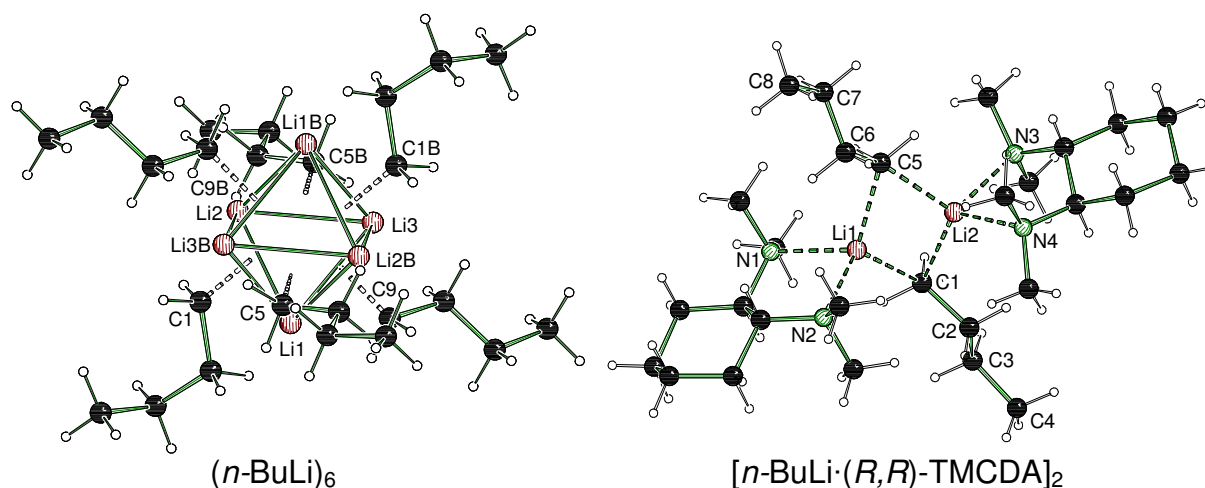


Abb. 2.7 *n*-Butyllithiumstrukturen: (links) hexamere Grundstruktur (*n*-BuLi)₆, (rechts) dimeres [*n*-BuLi·(*R,R*)-TMEDA]₂.

Deaggregation der hexameren Grundstruktur zu dimeren Verbindungen wird durch die Koordination von (–)-Sparteine (**8**), (*R,R*)-TMEDA (**9**) (Abb. 2.7) und 1,2-Dipiperidinoethan als Liganden erreicht, die alle den charakteristischen Li–C–Li–C-Vierring als zentrales Strukturmotiv aufweisen.^[17,26d,28] Obgleich noch keine monomere *n*-Butyllithiumstruktur isoliert werden konnte, weist das Aggregat [(*n*-BuLi)₂·PMDTA]₂ mit dem dreizähligen Liganden PMDTA (**7**) auf eine mögliche Stabilisierung hin (Abb. 2.8). Dieses interessante Addukt besteht aus zwei monomeren *n*-BuLi·PMDTA-Einheiten, die an die Lithiumatome eines zentralen Li–C–Li–C-Vierlings koordinieren.^[29] Dabei zeigen die monomeren *n*-BuLi-Einheiten verkürzte Li–C-Bindungslängen im Vergleich zu dimeren Alkylolithiumverbindungen. Diese verkürzten Li–C-Abstände gegenüber Dimere oder Tetramer sind charakteristisch für monomere Lithiumorganyle.^[7] Während die Li–C-Abstände in dimeren Verbindungen im Allgemeinen im Bereich von 220 bis 230 pm liegen, besitzen Monomere Li–C-Kontakte kürzer als 220 pm. Dies ist auf die

Ladungsverteilung zwischen lediglich einem Lithium- und einem Kohlenstoffatom zurückzuführen. In höher aggregierten Systemen findet diese Wechselwirkung zwischen mehreren Atomen statt, wie bspw. in den Li–C–Li–C-Vierringen dimerer Verbindungen. In den meisten bisher isolierten und charakterisierten Monomeren besitzt das Lithiumatom lediglich drei Kontakte, eines zu dem carbanionischen Zentrum der Alkylgruppe und zwei zu den Donoratomen der Lewis-Base, so dass die Koordinationssphäre des Lithiums nicht vollständig abgesättigt wird. Die Verkürzung der Bindungslängen in monomeren Addukten findet sich auch bei den Kontakten zwischen den Lithiumzentren und den Donoratomen des koordinierenden Lösungsmittels bzw. Liganden.

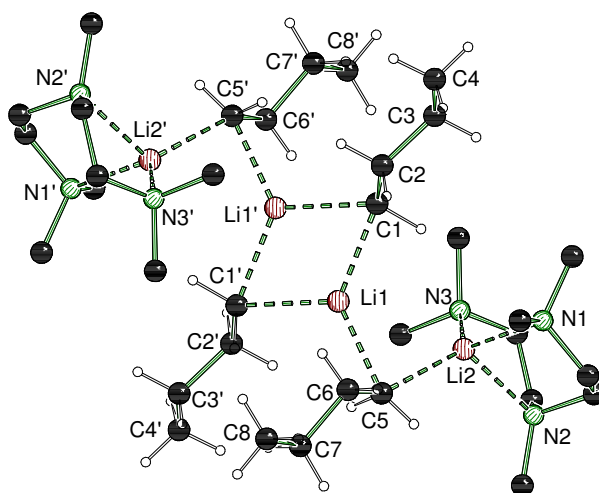


Abb. 2.8 Molekülstruktur von $[(n\text{-BuLi})_2\cdot\text{PMDTA}]_2$, ein Aggregat zwischen Monomer und Dimer.

C) *iso*-Propyllithium

iso-Propyllithium findet im Vergleich zu *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium oder auch Methyllithium seltener Einsatz in der präparativen Chemie. Jedoch ist es aufgrund seines weiter verzweigten Alkylrestes geeignet um den sterischen Einfluss des Lithiumorganyls auf die Strukturbildung darzustellen. Ohne Zusatz von Lewis-Basen bildet *i*-PrLi eine hexamere Grundstruktur,^[11d] die durch (*R,R*)-TMCD A (**9**) zum Dimer aufgebrochen werden kann.^[17] Interessanterweise zeigt $[i\text{-PrLi}\cdot(\textit{R,R})\text{-TMCD A}]_2$ (Abb. 2.9) deutlich längere Li–C- und Li–N-Bindungslängen als bisher üblicherweise für dimere Lithiumorganyle beobachtet wurden.^[7,25] Diese Aufweitung ist auf den sterischen Anspruch der *iso*-Propylgruppe zurückzuführen. Dementsprechend konnte eine derartige Verlängerung der Li–C- und Li–N-Bindungslängen nicht in der analogen *n*-Butyllithiumstruktur beobachtet werden (Abb. 2.7). Jedoch führt – wie in der eigenen Diplomarbeit gezeigt werden konnte – eine weitere Vergrößerung des Alkylrestes von *iso*-Propyl zu *sec*-Butyl zu einer weiteren Deaggregation und schließlich zur Bildung der monomeren Struktur *s*-BuLi·(*R,R*)-TMCD A.^[17] Hierbei resultiert folglich allein eine Seitenkettenverlängerung in einer Änderung des Aggregationsgrades.

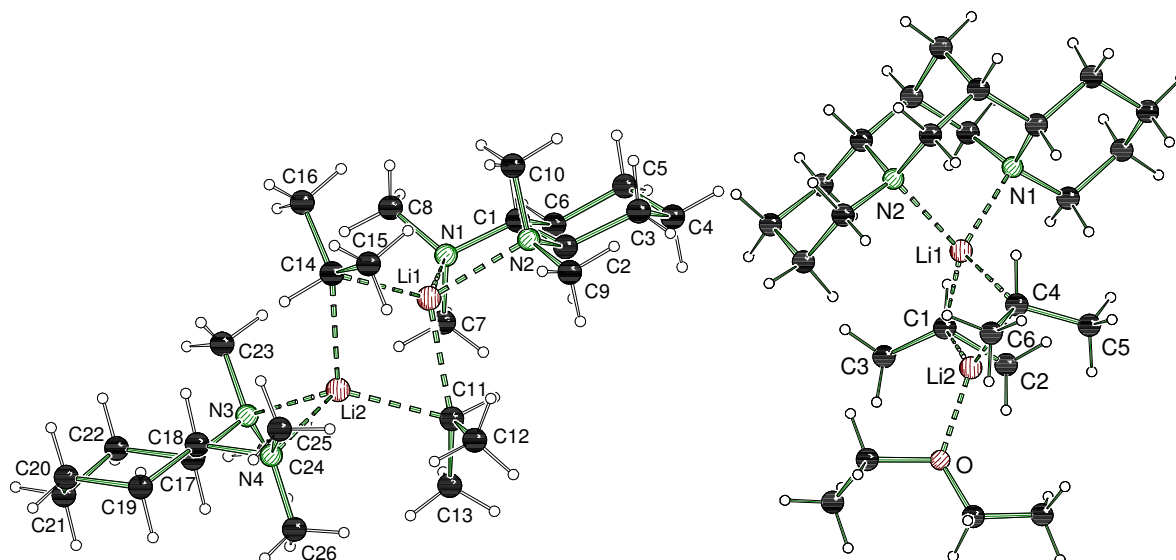


Abb. 2.9 Molekülstrukturen von (links) dimerem $[i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD}]_2$ und (rechts) $[(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteine}\cdot\text{Et}_2\text{O}]$.

Der sterische Anspruch von *iso*-Propyllithium macht sich auch in der Molekülstruktur mit (–)-Sparteine bemerkbar. Das sterisch anspruchsvollere Diamin verhindert hierbei die Ausbildung eines symmetrischen Dimers mit aufgeweiteten Bindungslängen analog zu $[i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD}]_2$. Stattdessen bildet sich ein unsymmetrisches Addukt, $[(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteine}\cdot\text{Et}_2\text{O}]$, in dem ein (–)-Sparteine (**8**) und ein weiteres Ethermolekül an den zentralen Li–C–Li–C-Vierring der beiden Lithiumalkyle koordinieren. Interessanterweise orientieren sich in dem Addukt die Methylgruppen der *iso*-Propyleinheit zu dem kleineren Diethyletherliganden und verhindern damit eine weitere Abstoßung mit dem Stickstoffliganden (Abb. 2.9). Eine einfache monomere *iso*-Propyllithiumstruktur konnte jedoch bisher noch nicht isoliert und charakterisiert werden.

D) *tert*-Butyllithium

tert-Butyllithium ist das sterisch anspruchsvollste der geläufigen Lithiumalkyle und dementsprechend am einfachsten in niedrigen Aggregationsgraden zu stabilisieren. Die tetramere Grundstruktur $(t\text{-BuLi})_4$, in der die C_β -Atome ekliptisch zu den Lithiumatomen angeordnet sind, wird dementsprechend bereits durch Diethylether zum Dimer aufgebrochen (Abb. 2.10).^[11c] Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten dimeren Organolithiumverbindungen besitzen die Lithiumatome im zentralen Li–C–Li–C-Vierring von $(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$ lediglich drei Kontakte: zwei zu den Kohlenstoffatomen und einen zum Sauerstoff der Diethylethermoleküle. Infolge dieser Ladungsverteilung zwischen nur drei Atomen zeigt $(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$ ähnlich wie monomere Lithiumalkyle verkürzte Li–C-Abstände.^[11c]

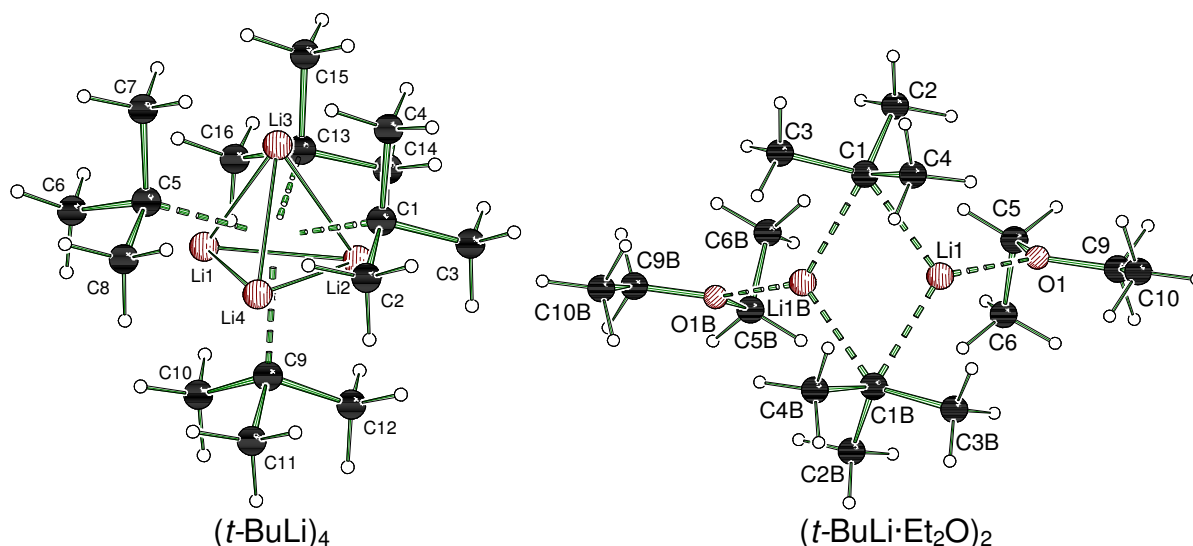


Abb. 2.10 Deaggregation von tetramerem $(t\text{-BuLi})_4$ (links) zu dimerem $(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$ (rechts).^[11c]

Ogleich dimere Verbindungen ein häufiges Strukturmotiv lithiumorganischer Verbindungen darstellen, ist das Diethyletheraddukt die bisher einzige symmetrische, dimere $t\text{-BuLi}$ -Struktur. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppe führt die Deaggregation mit dem sterisch anspruchsvolleren Liganden (–)-Sparte in zur Bildung der monomeren Verbindung $t\text{-BuLi}\cdot(\text{–})\text{-Sparte in}$ (Abb. 2.11).^[26e] Tabelle 2.1 zeigt einen Vergleich der Li–C–Abstände von tetrameren $(t\text{-BuLi})_4$ zu monomeren $t\text{-BuLi}\cdot(\text{–})\text{-Sparte in}$ über das dimere Etheraddukt. Hier wird die Bindungsverkürzung durch Ladungskonzentration deutlich.^[7]

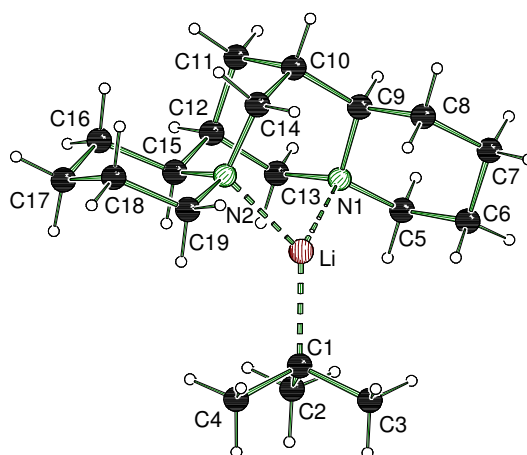


Abb. 2.11 Molekülstruktur von monomerem $t\text{-BuLi}\cdot(\text{–})\text{-Sparte in}$.

Tabelle 2.1 Vergleich der Li–C_α-Abstände in Molekülstrukturen von *tert*-Butyllithium.^[7]

Verbindung	Li–C -Abstand	Aggregationsgrad
$(t\text{-BuLi})_4$	225 pm	Tetramer
$(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$	218 pm	Dimer
$t\text{-BuLi}\cdot(\text{–})\text{-Sparte in}$	211 pm	Monomer

Obgleich monomere Lithiumalkyladdukte häufig als die geschwindigkeitsbestimmenden Spezies in Reaktionen angenommen werden, sind bisher nur wenige derartige Monomere isoliert und charakterisiert worden.^[26] In den folgenden Abschnitten wird auf verschiedene Mechanismen und Reaktionen von lithiumorganischen Verbindungen und auf die Frage nach der reaktiven Spezies im Reaktionsverlauf genauer eingegangen.

2.2. Reaktionsmechanismen und reaktive Spezies in Reaktionen mit Lithiumorganylen

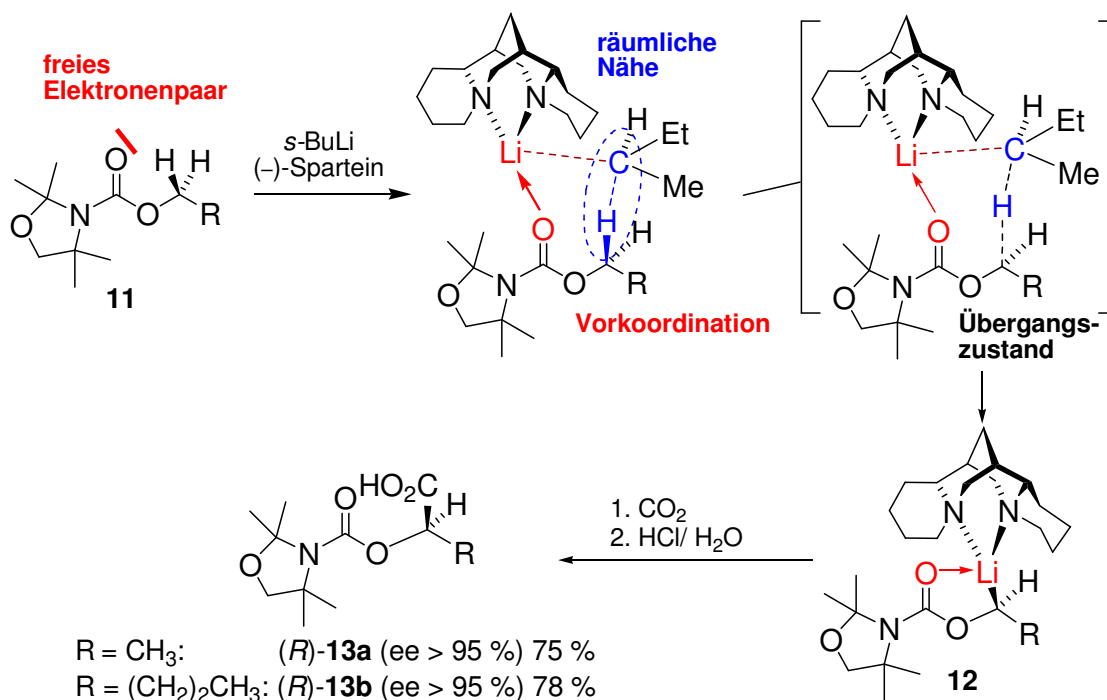
Ziel der meisten Deaggregationsprozesse ist die Bildung monomerer Lithiumalkyle. Sie sind die reaktivsten Spezies und gelten daher meist als die reaktive Spezies in Reaktionen. Aus diesem Grund werden überwiegend starke Lewis-Basen eingesetzt um eine möglichst gute Deaggregation zu erreichen. Dem gegenüber steht jedoch die Tatsache, dass die Deaggregation zu kleinen Addukten und Aggregaten ein zumeist sehr energieintensiver Prozess ist, wobei Energie aufgewendet werden muss, die anderweitig der Reaktion selbst zur Verfügung stünde. Die Aufklärung der reaktiven Intermediate und des Verlaufs der Reaktionen ist jedoch von entscheidender Bedeutung, um einen gezielteren Einsatz und die Eröffnung neuer Reaktionswege mit lithiumorganischen Verbindungen zu ermöglichen. Der folgende Abschnitt befasst sich ausführlich mit den wichtigsten Konzepten der mechanistischen Untersuchungen und mit den reaktiven Spezies in Reaktionen mit Lithiumorganylen.

2.2.1 Der Complex-Induced Proximity Effect (CIPE)

Unabhängig von den letztendlich vorliegenden Aggregaten unterscheidet man prinzipiell zwei mechanistische Konzepte, den Complex-Induced Proximity Effect (CIPE) und den Verlauf über den energetisch günstigsten Übergangszustand (vgl. 2.2.2).^[10] Der Complex-Induced Proximity Effect (CIPE) findet v.a. bei Reaktionen von Substraten mit funktioneller Gruppe Verwendung. Im Mittelpunkt des Konzeptes steht eine Vorkoordination der Reaktanten durch eine derartige funktionelle Gruppe, wodurch reaktive Gruppen in räumliche Nähe gebracht werden. Dadurch wird die Reaktionsbarriere herabgesetzt und die zusammengeführten Gruppen reagieren bevorzugt miteinander, was v.a. auch zur Erklärung von beobachteten Regio- oder Stereoselektivitäten dient.

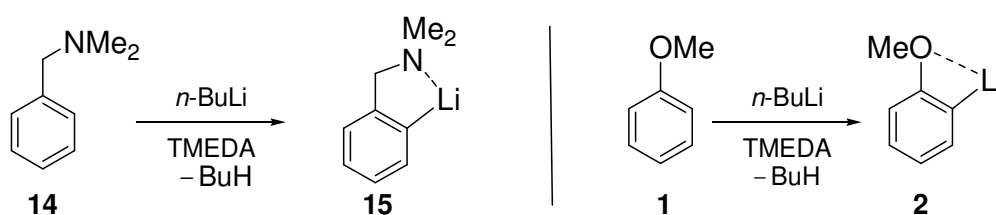
Schema 2.1 zeigt den Mechanismus des CIPE anhand der asymmetrischen Deprotonierung von Carbamaten des Typs **11** mit *sec*-Butyllithium und (–)-Sparteïn (**8**).^[30]

Zunächst wird dabei das chirale Lithiumalkyladdukt durch die Carbonylfunktion vorkoordiniert, wobei das carbanionische Zentrum in die Nähe eines der beiden Wasserstoffatome geführt wird. Aufgrund dieser Annäherung wird die Barriere für die Abstraktion dieses H-Atoms herabgesetzt, so dass der entsprechende Übergangszustand bevorzugt durchlaufen wird. Die nach der Deprotonierung gebildete lithiierte Spezies **12** wird erneut durch Koordination der Carbonylfunktion stabilisiert und kann durch Reaktion mit Elektrophilen zu den gewünschten Produkten **13a** und **13b** mit hohen Enantioselektivitäten umgesetzt werden.



Schema 2.1 Der Complex-Induced Proximity Effect am Beispiel der asymmetrischen Deprotonierung nach D. Hoppe.^[30]

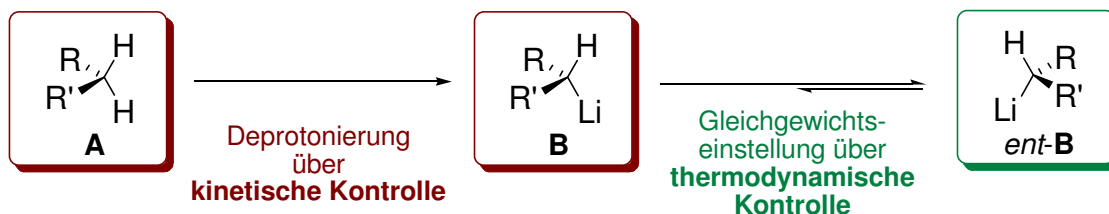
Der CIPE-Mechanismus dient aber nicht nur zur Beschreibung des stereoselektiven Verlaufs der asymmetrischen Deprotonierung. Als Paradebeispiel für dieses Konzept wird häufig die dirigierte *ortho*-Metallierung (DoM) von funktionalisierten Aromaten aufgeführt, wie *N,N*-Dimethylbenzylamin (**14**) und Anisol (**1**).^[4,31] Auch hier führt die Vorkoordination zu einer Annäherung der Base zum *ortho*-Wasserstoffatom, das daraufhin bevorzugt abstrahiert wird (Schema 2.2).



Schema 2.2 Dirigierte *ortho*-Metallierung (DoM) am Beispiel von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**14**) und Anisol (**1**).

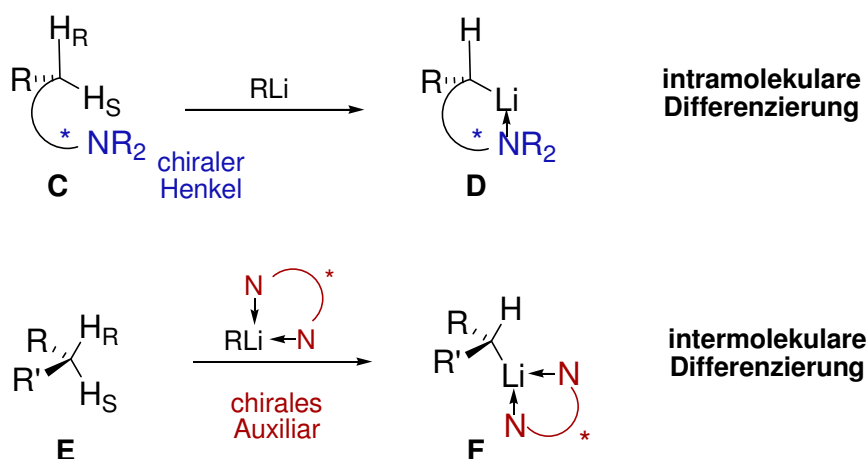
2.2.2 Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle

Neben dem CIPE-Konzept werden jedoch auch weitere Mechanismen diskutiert. Dies trifft besonders bei Systemen zu, die keine funktionelle Gruppe tragen und dadurch keine Vorkoordination stattfinden kann. Hierbei spielen kinetische und thermodynamische Kontrolle eine entscheidende Rolle (Schema 2.3).



Schema 2.3 Kinetische und thermodynamische Kontrolle der asymmetrischen Deprotonierung.

Bei der kinetisch kontrollierten Reaktion wird jeweils der Übergangszustand mit der geringsten Reaktionsbarriere bevorzugt durchlaufen. Im Falle der *diastereotop-differenzierenden Deprotonierung* zur Abstraktion eines diastereotopen Protons und somit zur stereoselektiven Synthese werden aufgrund der geringen Energieunterschiede der diastereomeren Übergangszustände stets tiefe Temperaturen benötigt. Die Differenzierung der Protonen kann dabei **intramolekular** durch ein bereits vorhandenes Stereozentrum (*diastereotop-differenzierende Deprotonierung*, Typ **C**) oder **intermolekular** durch ein chirales Auxiliar erfolgen (*enantiotop-differenzierende Deprotonierung*, Typ **E**).^[a]

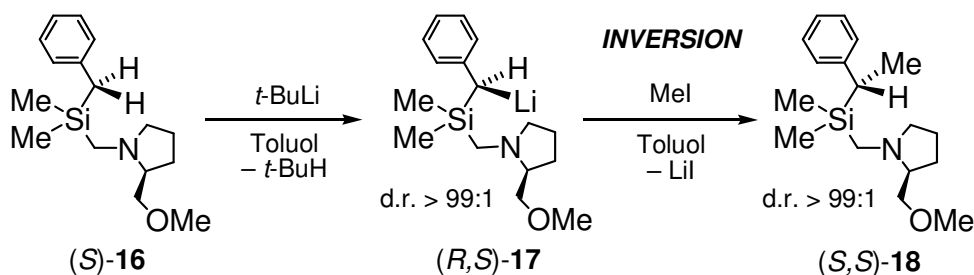


Schema 2.4 Intra- und intermolekulare Differenzierung bei kinetisch kontrollierten Reaktionen.

[a] Der Begriff „enantiotop“ wird für Edukte verwendet, die erst nach einer Reaktion enantiomere Produkte bilden. Für Edukte mit einem bereits vorhandenen stereogenen Zentrum wird der Begriff „diastereotop“ verwendet, wobei in beiden Fällen im Übergangszustand diastereomere Verbindungen mit diastereotopen Protonen auftreten.

Schema 2.4 stellt die inter- und intramolekulare Differenzierung bei kinetisch kontrollierten Reaktionen dar. Mit dem CIPE-Konzept wurde bereits ein Sonderfall einer derartigen intermolekularen bzw. intramolekularen Unterscheidung der diastereotopen Wasserstoffatome dargestellt (Schema 2.1). Alle Reaktionen, bei denen derartige Lithiumalkyladdukte mit chiralen Liganden beteiligt sind, zählen zu diesen intermolekular kinetisch kontrollierten Reaktionen. Dabei ist die Vorkoordination der Lithiumbase durch eine funktionelle Gruppe nicht zwingend nötig. Eine Unterscheidung kann so beispielsweise auch durch einfache Annäherung der chiralen Base an das Substrat erreicht werden, bei der eine spezifische Anordnung der Reaktanten aus sterischen Gründen bevorzugt ist. Als chirale Auxiliare werden dabei nicht nur Amine eingesetzt, sondern auch Liganden mit weiteren Donoratomen, wie Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor. Jedoch ist (–)-Sparteïn wohl der häufigste Vertreter an eingesetzten Liganden.

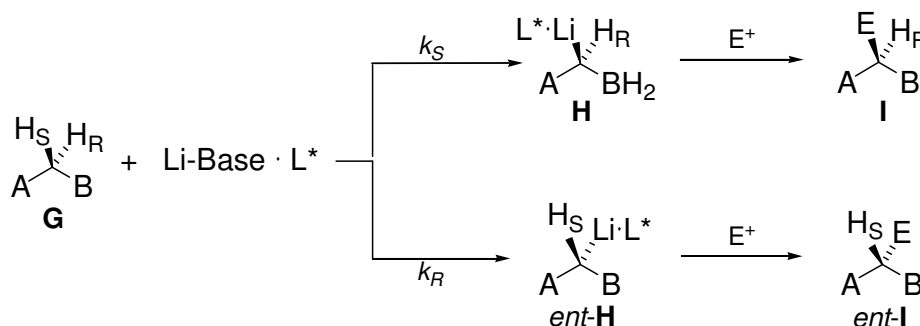
Wie Schema 2.4 zeigt, erfolgt die intramolekulare Differenzierung der Protonen durch ein weiteres Stereozentrum im Molekül. Häufig werden dabei chirale Henkel eingesetzt, die ebenfalls über Vorkoordination der Lithiumbase (CIPE) ein diastereotopes Wasserstoffatom bevorzugt zur Reaktion bringen. Ein Beispiel für eine derartige stereoselektive Deprotonierung ist die im eigenen Arbeitskreis ausgearbeitete stereoselektive Lithiierung des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-**16** mit (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl-Substituenten (SMP).^[32] Der chirale SMP-Henkel führt dabei zur Vorkoordination von *t*-BuLi, das dadurch selektiv eines der beiden benzyllischen H-Atome abstrahiert (Schema 2.5).



Schema 2.5 Stereoselektive Deprotonierung des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-**16** vermittelt durch den chiralen SMP-Henkel.

Die Konfigurationsstabilität des durch die Deprotonierung gebildeten Lithiumintermediates – wie z.B. **17** – unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen ist Voraussetzung zum Erreichen hoher Selektivitäten sowohl über den CIPE-Mechanismus als auch über die allein kinetisch kontrollierten Reaktionen. Erfolgt keine Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Enantiomeren, bestimmt der Energieunterschied der beiden diastereomeren Übergangszustände die Diastereomeren- bzw. nach

Substitution die Enantiomerenverhältnisse und somit das Ausmaß der Selektivität. In diesem Fall spiegelt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_S/k_R das Produktverhältnis **I** zu *ent*-**I** wieder (Schema 2.6).

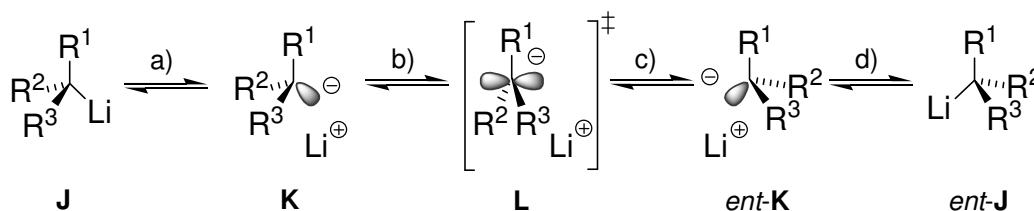


Schema 2.6 Kinetisch kontrollierte, enantiotop differenzierende Deprotonierung.

Zur Stabilisierung der Lithiumintermediate werden dabei häufig koordinierende Gruppen (Schema 2.1, Schema 2.5) eingesetzt. Man macht sich jedoch auch stabilisierende Effekte wie Polarisierung (Silicium, Schwefel), Hyperkonjugation (Schwefel), Konjugation (Benzyllithium) oder induktive Effekte (Bent) zu Nutzen.^[33]

Thermodynamische Kontrolle

Der thermodynamischen Kontrolle liegt eine Gleichgewichtsreaktion zugrunde, bei der jeweils das thermodynamisch stabilste Produkt bevorzugt gebildet wird. Ausgehend von einer racemischen Lithiumverbindung kann durch Variation der Reaktionsbedingungen der Epimerisierungsprozess (Schema 2.7) enantiomerer bzw. diastereomerer Lithiumalkyle beeinflusst werden. Dabei arbeitet man meist in polaren Lösungsmitteln und erhöhten Temperaturen. Die Einstellung des Gleichgewichtes kann auch hier **intramolekular**, z. B. durch Stabilisierung des Metallzentrums durch einen chiralen Aminohenkel oder **intermolekular**, durch Koordination des Metalls durch ein chirales Auxiliar gesteuert werden.



Schema 2.7 Epimerisierungsprozess lithierter Verbindungen.

2.2.3 Reaktive Lithiumspezies

Im Allgemeinen gelten monomere Lithiumalkyladdukte als die reaktive Spezies in Reaktionen. In diesen kleinen Addukten sind die Ladungen zumeist auf wenige Atome konzentriert und darüber hinaus die reaktiven Stellen gut für den Angriff von Substraten zugänglich. Aus diesem Grund hat gerade in den letzten Jahren die Darstellung neuer Liganden mit starkem Deaggregationsvermögen an Bedeutung gewonnen. Für den Deaggregationsprozess selbst ist jedoch i.A. ein erheblicher Energieaufwand erforderlich, der für die anschließende Reaktion selbst nicht zur Verfügung steht. Daher wurden gerade in den letzten Jahren auch andere Spezies als reaktive Zwischenstufen diskutiert. Zur Aufklärung dienen dabei v.a. Röntgenstrukturanalyse und kinetische Untersuchungen. Letztere wurden insbesondere an dem Beispiel von Reaktionen mit Lithiumamiden (v.a. LDA) durch *D. B. Collum* und Mitarbeitern durchgeführt.^[34]

Reaktionen über Dimere

Gerade dimere Verbindungen wurden bereits in einigen Fällen als reaktive Spezies in Reaktionen beobachtet. Bei diesen Reaktionen bricht der zentrale Vierring der Dimere auf (*open dimer*) und bietet so eine Koordinationsstelle zur Reaktion. *D. B. Collum* und Mitarbeiter konnten zudem bspw. zeigen, dass die reaktive Spezies hierbei stark vom Lösungsmittel beeinflusst werden kann. Während so die LDA/THF-vermittelte Lithiierung von Iminen mit potenziell chelatisierenden *N*-Alkylgruppen bei Raumtemperatur über die monomerbasierte Übergangsstruktur **19** verläuft,^[34] durchläuft die LDA/Me₂NEt-vermittelte Lithiierung bei –78 °C um Größenordnungen schneller einen dimerbasierten Übergangszustand **20** (Abb. 2.12).^[35] Dimerbasierte Reaktionen liegen auch bei den Lithiierungen von Epoxiden, Estern und Alkylhalogeniden vor.^[36]

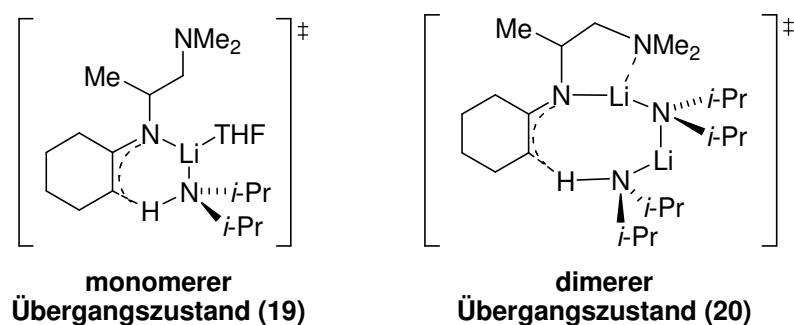
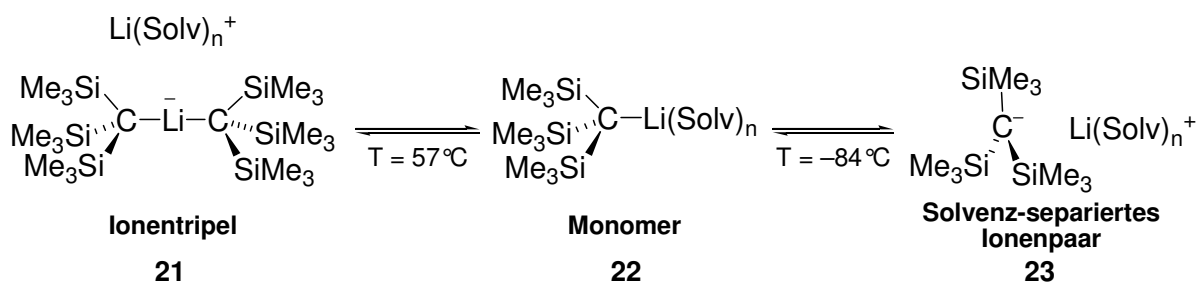


Abb. 2.12 Monomer- und dimerbasierte Reaktionen.

Ionentripel und Solvenz-separierte Ionenpaare

Weitere interessante Intermediate, die während des Verlaufes von Reaktionen mit Lithiumverbindungen angenommen werden, sind die sog. Ionentripel (*triple ion*). Diese Ionentripel bestehen aus separierten Ladungen. Zumeist wird dabei ein Lithiumion durch Solvatation mit einer Lewis-Base von den Aggregaten (z.B. Dimer) getrennt, so dass ein negativ geladener Rest als starke Base zur Reaktion zur Verfügung steht. Im Gegensatz zu Solvenz-separierten Ionenpaaren (SSIP) verbleiben so ein "Anion" aus Kation und zwei Anionen. Durch kinetische Studien – ebenfalls durch *D. B. Collum* und Mitarbeitern – konnte ein derartiger Ionentripel-basierter Mechanismus für die Ester-Enolisierung mit LDA und einem starken Überschuss an HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) beobachtet werden.^[36a,b] Auch für die Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Lithiumalkyls, Tris(trimethylsilyl)methylithium mit Aldehyden wurde ein derartiges Ionentripel **21** beobachtet. Bereits NMR-Studien in THF ohne Substrat zeigten, dass dieses Lithiumalkyl je nach Temperatur als Monomer **22**, monomeres Solvenz-separiertes **23** Ionenpaar oder Ionentripel **21** vorliegt (Schema 2.8).^[37]



Schema 2.8 Gleichgewicht zwischen Ionentripel, Monomer und Solvenz-separiertem Ionenpaar von Tris(trimethylsilyl)methylithium.

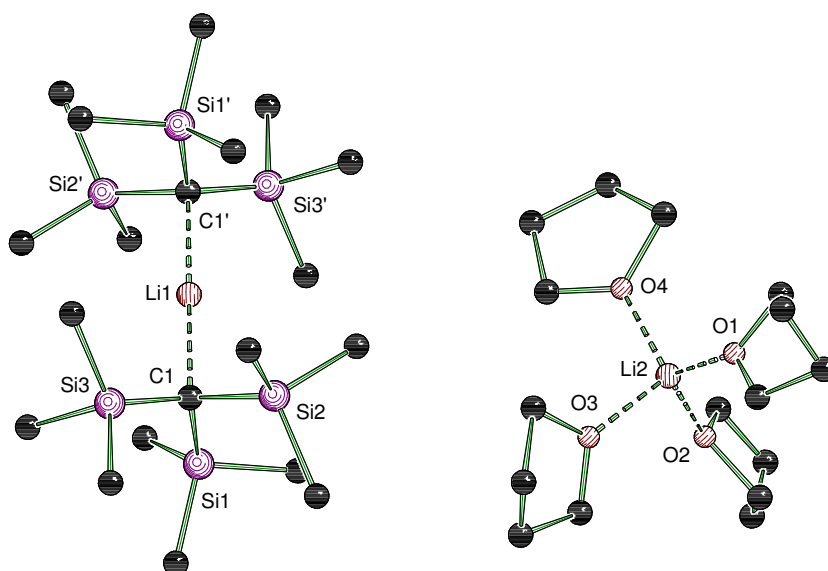


Abb. 2.13 Ionentripel **21** von Tris(trimethylsilyl)methylithium in THF.

Die zunächst erstaunlichen Strukturen der Ionentripel konnten auch strukturell anhand einiger Beispiele nachgewiesen werden, darunter auch das Ionentripel **21** von Tris(trimethylsilyl)methylolithium mit THF als Solvenz (Abb. 2.13).^[38] Neben Monomeren, offenen Dimeren, Ionentripel oder Solvenz-separierten Ionenpaaren können aber auch – wie die große Strukturvielfalt der lithiumorganischen Verbindungen nahe legt – noch weitere Aggregate an Reaktionen beteiligt sein.

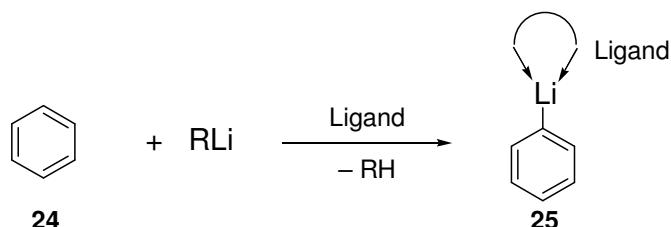
2.3 Reaktionen von Lithiumorganylen

Lithiumorganyle zählen heute – trotz ihrer hohen Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Feuchtigkeit – zu der am häufigsten verwendeten Verbindungsklasse in der präparativen Chemie.^[39] Aufgrund ihrer hohen Basizität und Nucleophilie werden sie überwiegend in Deprotonierungs- und Substitutionsreaktionen, aber auch in Additionsreaktionen eingesetzt. Der Einsatz von Lewis-Basen zur Bildung definierter Addukte hat besonders in den letzten Jahren zu einem gezielten Einsatz und der Entwicklung weiterer Reaktionstypen geführt, wobei hier vor allem die Eröffnung der asymmetrischen Reaktionsführung durch Verwendung chiraler Lithiumalkyladdukte zu betonen ist. Hierbei ist besonders die Aufklärung der vorliegenden Aggregate von großer Bedeutung, um Einblicke in die Reaktionsmechanismen zu erhalten. Der folgende Abschnitt befasst sich ausführlich mit den wichtigsten Reaktionstypen lithiumorganischer Verbindung, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf die asymmetrischen Varianten gelegt wird, da diese auch im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen.

2.3.1 Einfache Deprotonierung und direkte Lithiierung tertiärer Amine

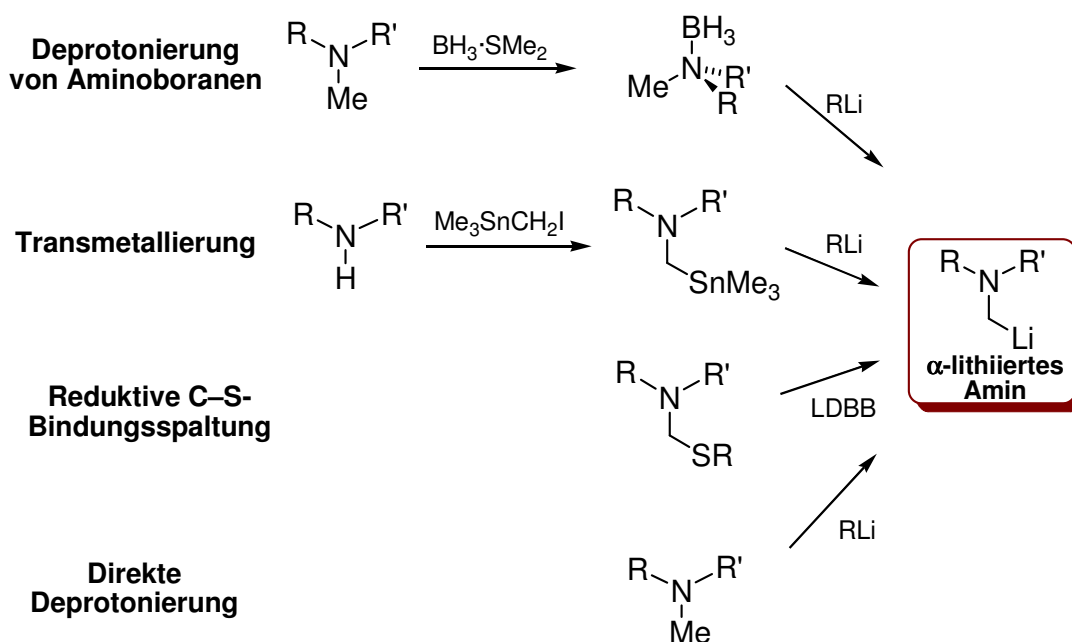
Aufgrund ihrer starken Basizität werden Lithiumorganyle im Laboralltag für zahlreiche einfache Deprotonierungsreaktionen eingesetzt, aber auch für die Deprotonierung weniger acider Verbindungen. Hier wird vor allem die Steigerung der Reaktivität durch Zugabe von Lewis-Basen ausgenutzt, so dass auch ungewöhnliche Reaktionen ermöglicht werden. Das Paradebeispiel für die Reaktivitätssteigerung durch Lewis-Basen-Zusatz ist die Deprotonierung von Benzol. So verläuft die Umsetzung von Benzol mit einem Lithiumalkyl ohne Ligandzusatz noch mit unmessbar langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten, während der Einsatz eines Gemisches aus *n*-Butyllithium und TMEDA (**5**) bzw. Kalium-*tert*-butylat eine beträchtliche Steigerung der Reaktivität zeigt, obgleich im Labormaßstab der Halogen-Lithium-Austausch zur Darstellung von Lithiobenzol bevorzugt wird.^[40]

Eigene Vorarbeiten während der Diplomarbeit haben jedoch bereits gezeigt, dass der Einsatz noch stärker koordinierender Liganden [(-)-Sparteine (**8**), (*R,R*)-TMEDA (**9**)] gute Ausbeuten in der Deprotonierung von Benzol liefert und dies darüber hinaus z.T. mit substöchiometrischen Mengen des Liganden (Schema 2.9).^[17]



Schema 2.9 Deprotonierung von Benzol.

Der präparative Wert derartiger Deprotonierungsreaktionen liegt jedoch nicht einfach nur in der Lithiierung einer CH-aciden Verbindung, sondern besonders in der Gewinnung lithierter Bausteine, die für weitere Reaktionen verwendet werden können. Hierbei haben sich v.a. **α -lithiierte tertiäre Amine** in der präparativen Chemie zu wichtigen Synthesebausteinen entwickelt. Sie ermöglichen eine leichte Einführung einer Amineinheit zur Synthese neuer stickstoffhaltiger Verbindungen. Eine direkte Darstellung durch direkte Deprotonierung in α -Position zum Stickstoffzentrum von Aminen galt aufgrund der geringen Azidität der α -Wasserstoffatome allerdings lange Zeit als unmöglich.^[41] Ihre Synthese wurde stattdessen durch Transmetallierung (meist der entsprechenden Zinnverbindung), reduktive C–S-Bindungsspaltung oder durch Lithiierung der einfacher zu deprotonierenden Aminoborane erreicht (Schema 2.10).^[42]



Schema 2.10 Darstellung α -lithierter Amine durch Deprotonierung von Aminoboranen, Transmetallierung, reduktiver C–S-Bindungsspaltung und direkter Deprotonierung.

Im Gegensatz zu diesen Darstellungsmethoden benötigt die Synthese α -lithiierter Amine mittels direkter Deprotonierung in der Regel eine intramolekulare Aktivierung, die durch ein zweites Stickstoffzentrum erfolgen kann. So konnte eine Lithiierung am Beispiel von Di- und Triamine erreicht werden, wie TMEDA (**5**), PMDTA (**7**), *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA, **26**) oder dem cyclischen Liganden *N,N,N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃tacn, **27**) (Abb. 2.14).^[26f,43] Oft wird als Erklärung für die erschwerte direkte Metallierung die repulsive Wechselwirkung zwischen dem Carbanion und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff herangezogen. Diese im Produkt auftretenden Wechselwirkungen können allerdings nur bei produktnahen Übergangszuständen als Argument aufgeführt werden. Da jedoch für Deprotonierungsreaktionen in Gegenwart von Donorzentren ein zweistufiger Verlauf angenommen wird, wobei sich entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects (CIPE) zunächst durch Vorkoordination ein reaktives Intermediat ausbildet, kann dieses Argument nicht für diese Reaktion aufgeführt werden. Hier ist die vorkoordinierte Zwischenstufe und damit das Edukt, in der sich die reagierenden Gruppen räumlich nahe kommen und so die Reaktionsbarriere herabgesetzt wird, von entscheidender Bedeutung.^[10] Dementsprechend erscheint allein die mögliche Vorkoordination an das Lithiumalkyl Voraussetzung für die Ermöglichung der direkten Deprotonierung ausschlaggebend zu sein. Es erfolgt somit die Zersetzung eines koordinierenden Liganden, was jedoch nicht nur als Verlust der Lewis-Base selbst gilt, sondern auch für die Darstellung neuer Stickstoffverbindungen (Liganden, Naturstoffe) eingesetzt werden kann.

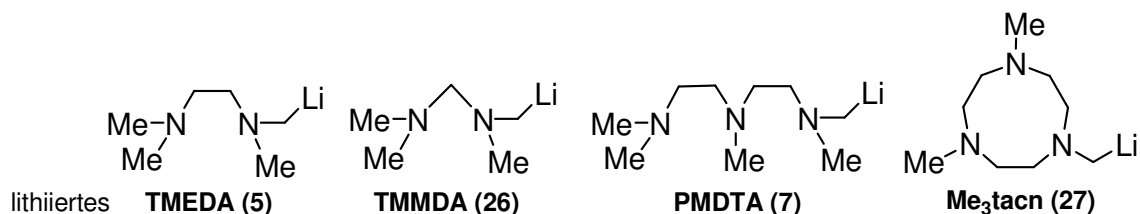
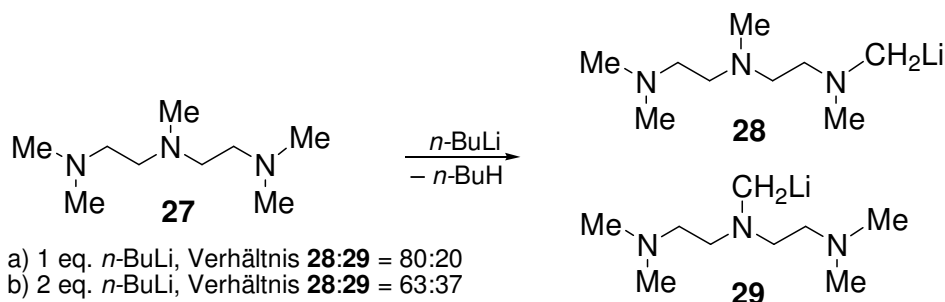


Abb. 2.14 α -lithiierte Amine durch direkte Deprotonierung des entsprechenden Amins.

In eigenen Vorarbeiten während der Diplomarbeit konnte so mit $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot \text{PMDTA}]_2$ (Abb. 2.8) ein derartiges vorkoordiniertes Intermediat einer direkten Deprotonierung sowie das lithiierte Produkt als dimere Verbindung isoliert werden.^[26f] Mit Hilfe dieser Zwischenstufe konnten die beobachteten Selektivitätsunterschiede der Deprotonierung des Triamins (äußere oder zentrale Methylgruppe) mit variierender Lithiumalkylkonzentration erklärt werden, was den Nutzen der Röntgenstrukturanalyse für das Verständnis und die Aufklärung von Reaktionsmechanismen deutlich unterstrich (Schema 2.11). Auch für die Deprotonierung von Me₃tacn konnten derartige lithiierte Verbindungen und Intermediate isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[43f]



Schema 2.11 Lithiierung von PMDTA **27**.^[43c]

Den präparativen Nutzen α -lithierter Amine zeigte erstmals *H. H. Karsch* mit der Lithiierung des Diamins TMDMA^[43e] Er konnte hierbei sogar eine Dilithiierung des Amins erreichen und setzte dieses mit Chlorsilanen zu den entsprechenden α -(aminomethyl)-funktionalisierten Silanen um, wobei er hierbei auch interessante cyclische Verbindungen darstellen konnte. Auch für TMEDA berichteten *N. W. Mitzel* und Mitarbeiter von der Synthese der dilithiierten Verbindung, die zu cyclischen Metallverbindungen umgesetzt wurde. Die Dilithiierung erfolgte hierbei jedoch nicht über direkte Deprotonierung, sondern über Transmetallierung der Tributylzinnverbindung.^[42i] Zweifellos, zeigten aber die aufgeführten Beispiele eine mögliche direkte Deprotonierung von tertiären Aminen durch Vorkoordination und den Nutzen der erhaltenen Bausteine für weitere Synthesen.

2.3.2 Asymmetrische Synthese

Die Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen ist noch immer eine große Herausforderung in der präparativen Chemie. Zahlreiche Arbeitsgruppen konzentrieren sich hierbei auf der Entwicklung neuer chiraler Liganden und dem Erarbeiten optimaler Reaktionsbedingungen. Die Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen kann prinzipiell auf drei unterschiedliche Weisen erfolgen:

→ Chiral Pool

Hierbei bedient man sich der in der Natur zahlreich und optisch rein vorliegenden Verbindungen, wie Aminosäuren, Kohlenhydraten, Terpenen oder Alkaloiden. Durch einfaches Isolieren der Naturstoffe aus den entsprechenden Pflanzen, Pilzen oder Tieren gelangt man so zu den enantiomerenreinen Verbindungen. Diese Methode ist kostengünstig, aber auf die im chiral pool zur Verfügung stehenden Substanzen beschränkt.

→ **Trennung von racemischen Gemischen**

Bei der Trennung eines racemischen Gemisches in seine beiden Isomere bedient man sich generell den unterschiedlichen Eigenschaften von Diastereomeren. Zum Auftrennen von Enantiomeren werden diese daher häufig in Diastereomere umgewandelt und können so separiert werden. Dies erfolgt durch:

- Chromatographie
- Bildung diastereomerer Salze durch Zugabe eines enantiomerenreinen Hilfsstoffes und anschließender Trennung durch fraktionierende Kristallisation.

Enantiomere können prinzipiell auch chromatographisch über chirale Säulen getrennt werden. Dies wird jedoch meist nicht im größeren Maßstab durchgeführt.

→ **Asymmetrische Synthese**

Bei der asymmetrischen Synthese wird erst im Verlauf der Reaktion ein neues Stereozentrum gebildet. Durch Einsatz chiraler Auxiliare und Additive kann dabei aus sterischen, räumlichen oder elektronischen Gründen die Bildung eines Enantiomers bevorzugt werden. Hierbei ist die Stereoselektivität stark von der Induktion des Additivs und den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig. Aufgrund der zumeist kostenintensiven Darstellung entsprechender Additive ist dies eine sehr teure Variante zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen, jedoch auf zahlreiche Reaktionstypen anwendbar. Katalytische Reaktionsführungen ermöglichen zudem den Einsatz geringer Additivmengen und somit eine beträchtliche Kostenreduzierung. Darüber hinaus hilft hierbei die Aufklärung der entsprechenden Reaktionsmechanismen zu einem gezielteren Einsatz und einer maßgeschneiderten Synthese der Additive.

Auch lithiumorganische Verbindungen finden in Kombination mit chiralen Lewis-Basen Einsatz in der asymmetrischen Synthese. Da diese auch im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen, wird im Folgenden genauer auf diese Reaktionstypen eingegangen.

2.3.3 Asymmetrische Deprotonierungen

Bereits 1980 beschrieben *W. C. Still* und *C. Sreekumar* die Synthese der ersten hoch enantiomerenangereicherten Organolithiumverbindung durch Transmetallierung von Stannanen.^[44] Einen einfacheren und effizienteren Weg erzielten erstmals *D. Hoppe et al.* 1990 mittels asymmetrischer Deprotonierung mit Hilfe chiraler Lithiumalkyladdukte mit hohen Enantioselektivitäten und Ausbeuten.^[4a] Hierbei verwendeten sie (–)-Sparteinein (**8**) als chirale Base, das heute in zahlreichen Reaktionen als Standardadditiv eingesetzt wird. Die Kombination aus Lithiumalkyl und (–)-Sparteinein (**8**) wurde erstmals von *R. Noyori* und Mitarbeitern verwendet.^[45] (–)-Sparteinein ist ein natürlich vorkommendes Alkaloid und somit ein sehr kostengünstiges Additiv. Das dazu isomere (+)-Sparteinein [(+)-**8**] (Abb. 2.15) ist ebenfalls in der Natur vorhanden, jedoch nur in minimalen Mengen.^[46] Eine alternative Darstellung ist zudem nur schwer über mehrstufige Synthesen zugänglich und somit eine unzureichende Alternative zur Darstellung der enantiomeren Produkte.^[47]

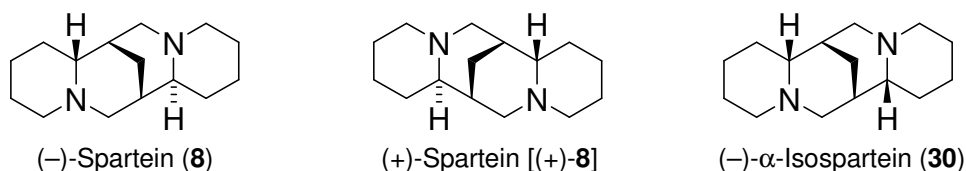
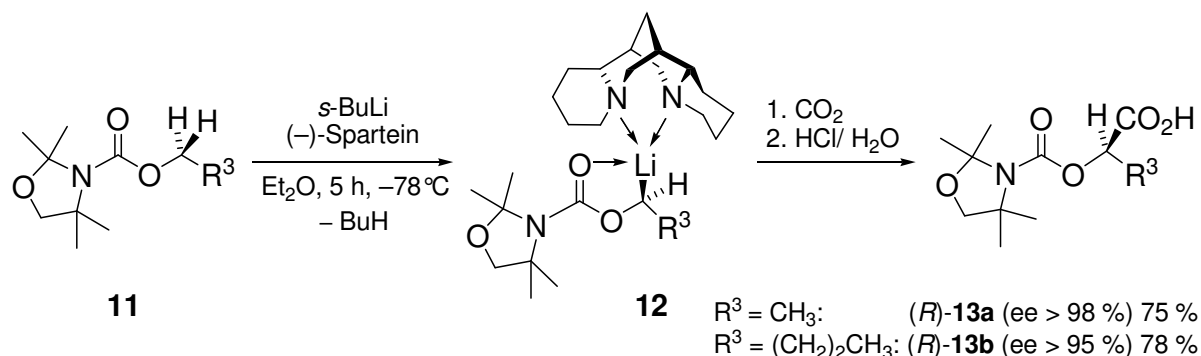


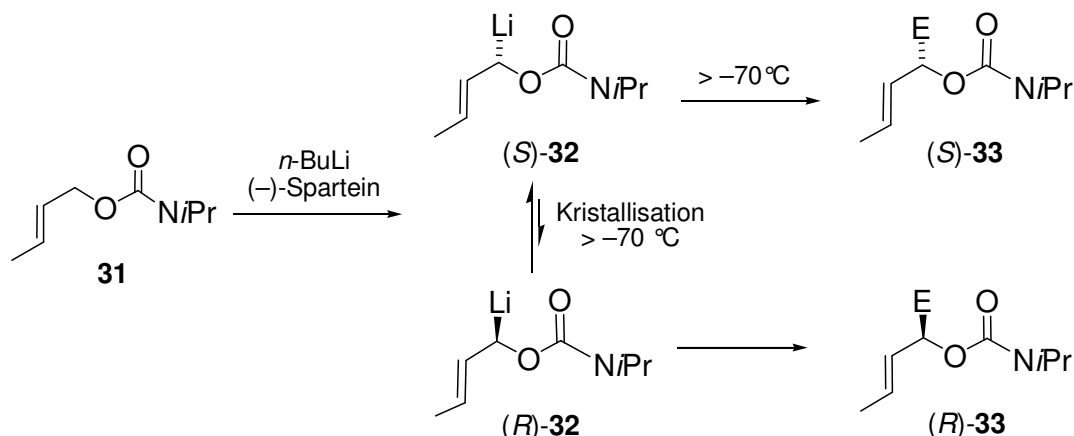
Abb. 2.15 (–)-Sparteinein (**8**), (+)-Sparteinein [(+)-**8**] und (–)-α-Isosparteinein (**30**).

Für die ersten asymmetrischen Deprotonierungsreaktionen verwendete *D. Hoppe* Carbamate des Typs **11** (Schema 2.12). Mit Hilfe von (–)-Sparteinein (**8**) wird bei der Deprotonierung – die entsprechend des CIPE über eine vorkoordinierte Zwischenstufe verläuft (vgl. Schema 2.1) – zwischen den beiden Protonen der Methylengruppe differenziert, wobei man hierbei Selektivitäten von bis zu 98 % Enantiomerenüberschuss erreichen konnte. Die hohen Selektivitäten können dabei auf die hohe Stabilität der intermediär gebildeten lithiierten Verbindung **12** zurückgeführt werden, in der das Lithiumatom durch den Sauerstoff der Carbonylfunktion koordiniert und dadurch die konfigurative Stabilität erreicht wird.^[4] Gleiche Reaktionen wurden auch mit (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**9**] als chiralen Liganden durchgeführt, jedoch mit Enantiomerenüberschüssen von lediglich bis zu 26 %.^[48]



Schema 2.12 Asymmetrische Deprotonierung von Carbamaten nach *D. Hoppe*.

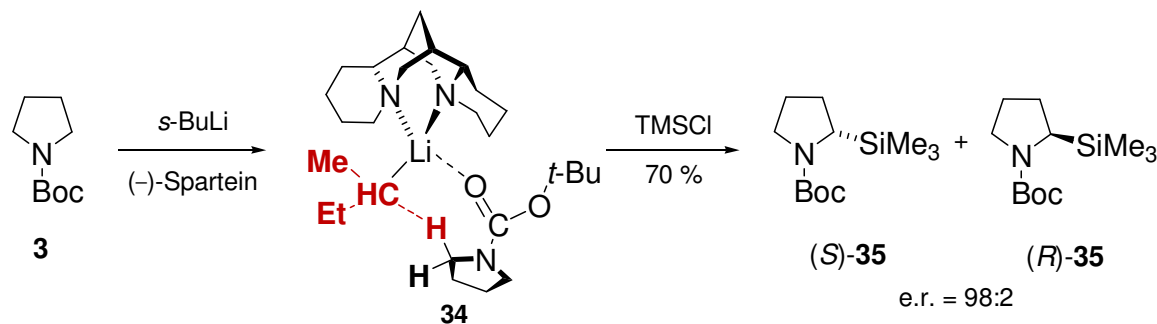
Eine analoge asymmetrische Deprotonierung wurde auch mit dem ungesättigten Carbamat **31** als Substrat durchgeführt. Interessanterweise ergab sich dabei bei der Lithiierung von Verbindung **31** mit (–)-Sparteine (**8**) ein Gleichgewicht zwischen beiden lithiierten Spezies bei Temperaturen über -70°C . Durch Kristallisation konnte somit über thermodynamische Kontrolle das eine Enantiomer **32** dargestellt werden, während durch kinetischer Kontrolle unter -70°C die isomere Verbindung erhalten werden konnte (Schema 2.13).^[49]



Schema 2.13 Kinetische und thermodynamische Kontrolle der asymmetrischen Deprotonierung des Carbamats **31**.

Neben Carbamaten erwiesen sich auch andere Modellverbindungen aufgrund ihrer Konfigurationsstabilität als geeignete Substrate für die asymmetrische Deprotonierung. 1991 konnten so *P. Beak et al.* die erste enantioselektive Synthese an *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**) durchführen und erhielten ebenfalls mit dem chiralen Liganden (–)-Sparteine (**8**) hohe Enantioselektivitäten der Endprodukte.^[6] Wie in Schema 2.14 dargestellt ergibt sich auch hier die Selektivität des Produktes aus dem intermediär gebildeten, vorkoordinierten Aggregat **34** (CIPE), in dem die räumliche Nähe erneut zu einer Differenzierung zwischen beiden Wasserstoffatomen in α -Position zum Stickstoff führt. Die lithiierte Spezies kann mit Elektrophilen bei tiefen Temperaturen

unter Retention zu verschiedensten Produkten mit hohen Selektivitäten umgesetzt werden, wie bspw. zu dem (*S*)-konfigurierten Trimethylsilylderivat **35**.^[50]



Schema 2.14 Das vorkoordinierte Intermediat **34** bestimmt den Reaktionsverlauf der Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**).

Neben (-)-Sparteine (**8**) wurden auch weitere Stickstoffliganden auf ihre asymmetrische Induktion untersucht, v.a. auf Hinblick eines möglichen Zugangs zu dem entgegengesetzten Isomer. Dabei zeigten Bispidin- und Prolin-basierte Liganden **36-39** wie auch das (-)- α -Isosparteine (**30**) zumeist moderate Selektivitäten mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 72 %, wobei jedoch hierbei beide Enantiomere als Hauptprodukt zugänglich waren. Erste gute Selektivitäten der Deprotonierung zu dem entgegengesetzten Produkt der (-)-Sparteine (**8**) unterstützten Synthese ergaben die (+)-Sparteine-Surrogate **40-42** (Abb. 2.16) von *P. O'Brien*,^[51] die sich auch in der Deprotonierung von Carbamaten als effizient erwiesen.^[52] Diese über mehrstufige Synthesen dargestellten Aminliganden führten zu Selektivitäten von bis zu ee = 90 % und Ausbeuten von bis zu 84 %.

Ebenfalls gute Selektivitäten ergaben sich mit dem TMCD-derivat **45**. Vorteil der TMCD-basierten Ligandsysteme ist der einfache Zugang beider Enantiomere des Liganden und damit die Darstellung beider enantiomeren Produkte. *P. O'Brien* und Mitarbeiter konnten so mit den Liganden **43**, **44** und **45** drei Stickstoffliganden präsentieren, die jedoch eine sehr unterschiedliche Effizienz in der asymmetrischen Deprotonierung zeigten. Die beiden sterisch überladenen Liganden mit *iso*-Propyl- (**43**) und *neo*-Pentylgruppen (**44**) ergaben nur geringen Umsatz und ein racemisches Gemisch der Pyrrolidinverbindung, das auch für (*R,R*)-TMCD selbst trotz hoher Ausbeuten beobachtet wurde. Verbindung **45** hingegen zeigte sehr gute Ausbeuten (bis zu 72 %) und Enantioselektivitäten (bis zu ee = 90 %) für die asymmetrischen Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**) (Schema 2.14).^[53] Die Höhe an Ausbeute und Selektivität ist somit stark von der sterischer Hinderung und Größe des Substituenten abhängig.

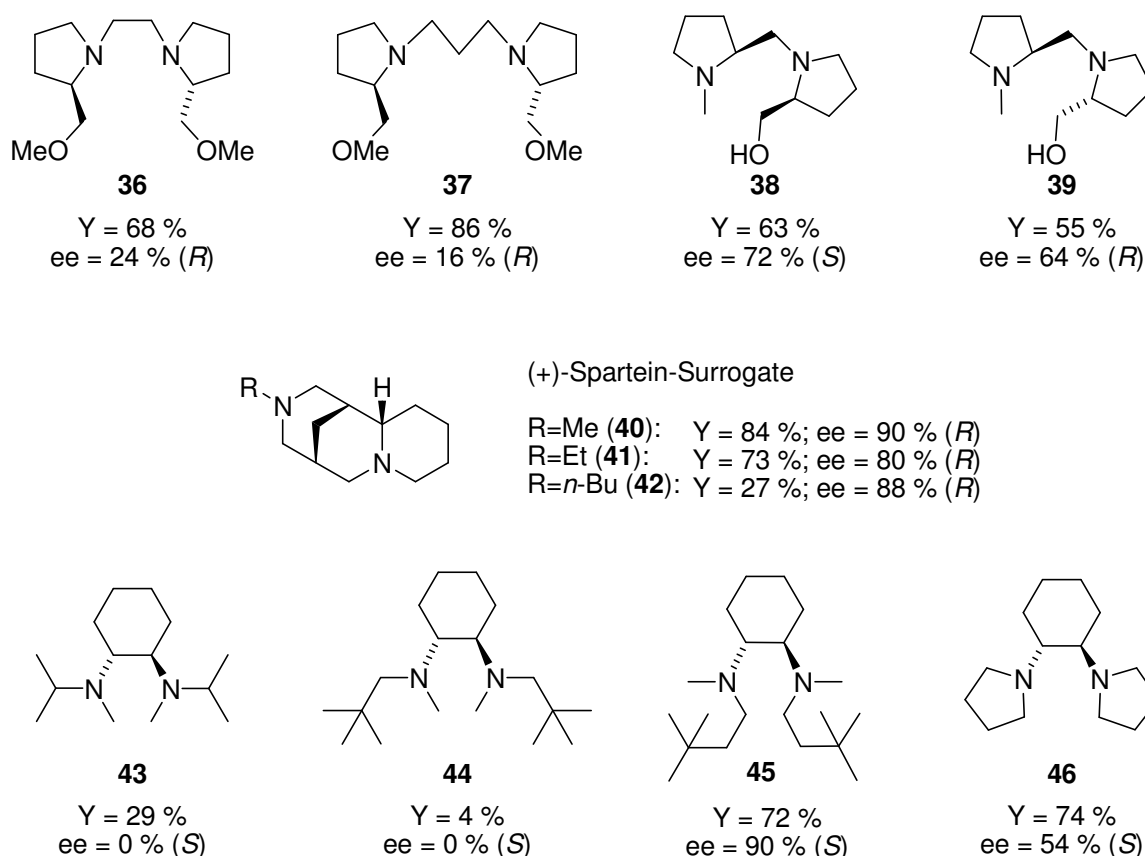
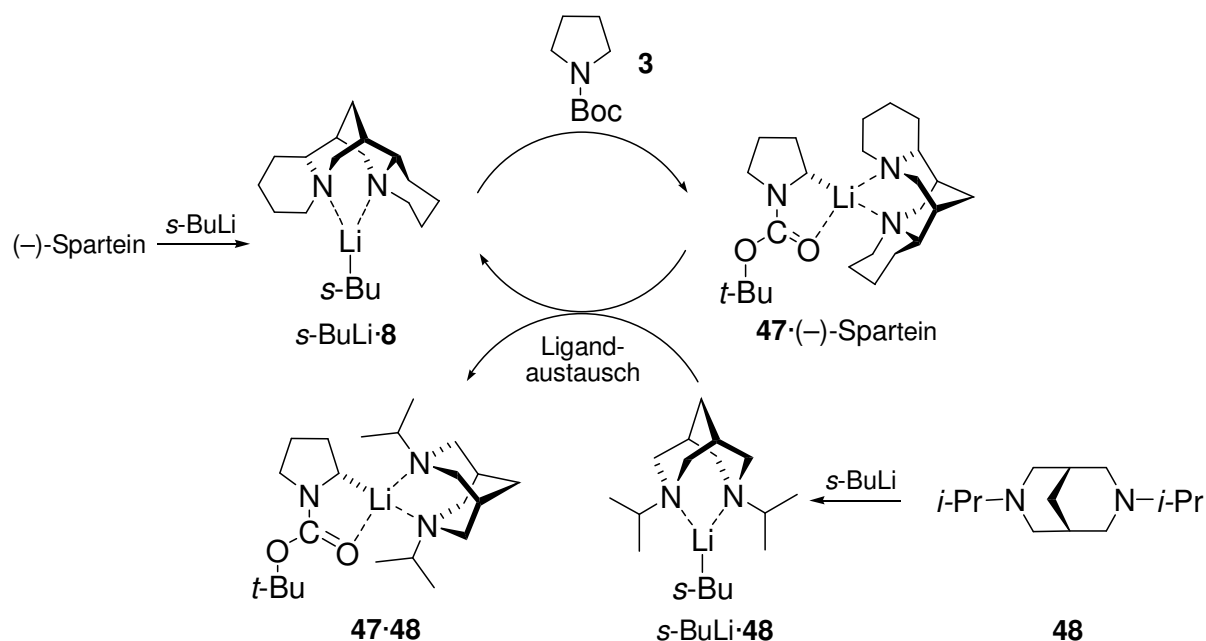


Abb. 2.16 Getestete Ligandsysteme für die asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin.

P. O'Brien und Mitarbeiter konnten ebenfalls einen Katalysezyklus für die asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidinen (**3**) entwickeln (Schema 2.15).^[54] Entscheidender Schritt des Reaktionsverlaufes ist dabei die Verdrängung des chiralen Liganden aus der intermediär gebildeten lithiierten Spezies **47** und dessen Rückführung in die Reaktion. Die Verdrängung des Liganden erfolgte dabei durch einen Liganden mit stärkerem Deaggregationsvermögen, so dass sich eine Abstufung in den Reaktivitäten der eingesetzten Liganden ergab (Abb. 2.17). Um jedoch einen Verlust der Enantioselektivität zu verhindern, muss die Koordination des chiralen Liganden an das Lithiumalkyl vor der Deprotonierung gewährleistet sein. Während so TMEDA (**5**) ein sehr starkes Koordinationsvermögen besitzt und so die Freisetzung von (–)-Sparteine ermöglicht, traten dabei nahezu racemische Gemische auf, da das TMEDA-*sec*-Butyllithium-Addukt eine höhere Stabilität besitzt als das entsprechende chirale Addukt. Eine effiziente Kombination konnte mit (–)-Sparteine (**8**) und dem *iso*-Propylbispidinliganden **48** erreicht werden.^[51] Mit dieser Kombination ergab sich eine effektive Verdrängung des chiralen Liganden aus dem lithiierten *N*-Boc-Pyrrolidinen **47** unter Ausbildung des Komplexes **47·48** mit koordinierendem Bispidinliganden und Bereitstellung des chiralen Adduktes *s*-BuLi(–)-Sparteine für die weitere asymmetrische Deprotonierung (Schema 2.15).



Schema 2.15 Katalysezyklus für die asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**) nach P. O'Brien.

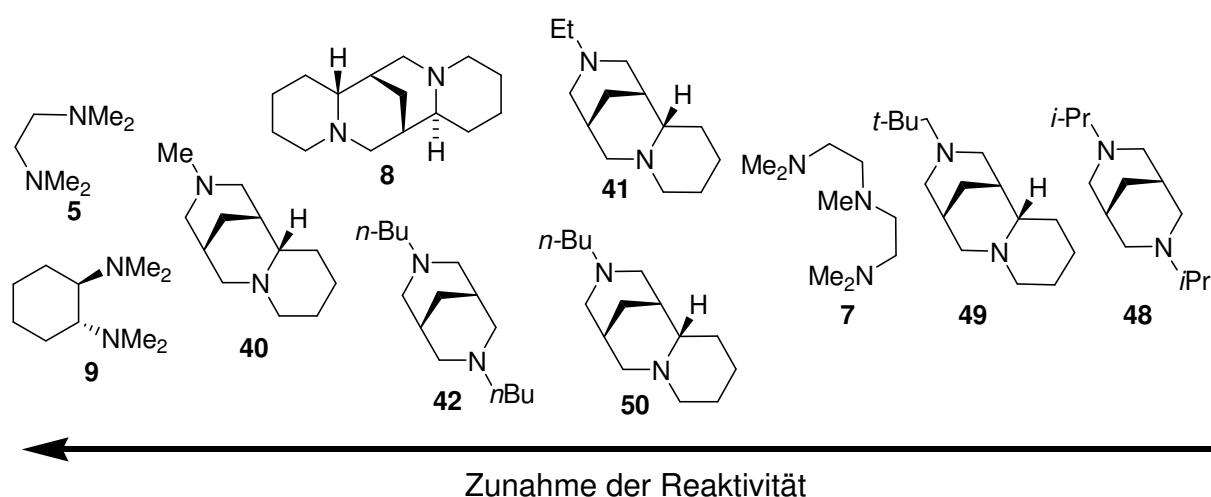
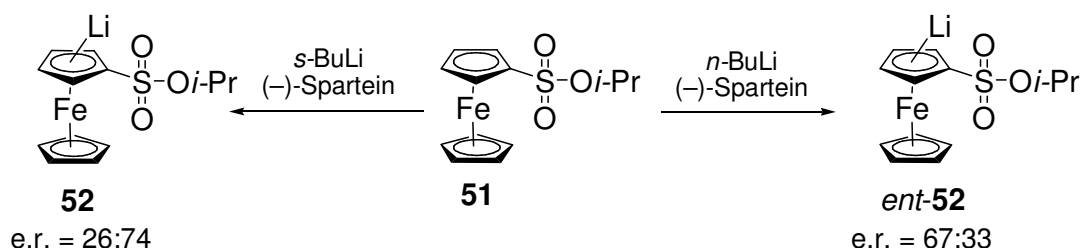


Abb. 2.17 Abstufung der Reaktivität von verschiedenen Liganden bei der asymmetrischen Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**).^[51]

Neben Carbamaten und *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**) wurden weitere Verbindungen als Substrate in der asymmetrischen Deprotonierung mit Lithiumalkylen untersucht. Darunter auch *N*-Boc-Piperidin^[55], Benzamide,^[56] Dimethylphosphinoborane und – sulfide^[57] oder aber auch Ferrocene.^[58] In den meisten Fällen erwies sich auch hier die Kombination aus Alkylolithiumbasen und *(-)*-Sparteine (**8**) als effizientes Deprotonierungsreagenz. Jedoch zeigte sich die Bedeutung des verwendeten Lithiumalkyls deutlich am Beispiel der asymmetrischen Deprotonierung des Ferrocenderivats **51** durch C. Metallinos und V. Snieckus. Hierbei führte allein der Wechsel von *n*-

Butyllithium zu *sec*-Butyllithium zu unterschiedlichen Konfigurationen der Produkte **52** (Schema 2.16).^[59]



Schema 2.16 Asymmetrischen Deprotonierung des Ferrocenderivats **51** mit unterschiedlichen Lithiumalkylen.

2.3.4 Asymmetrische Additionsreaktionen

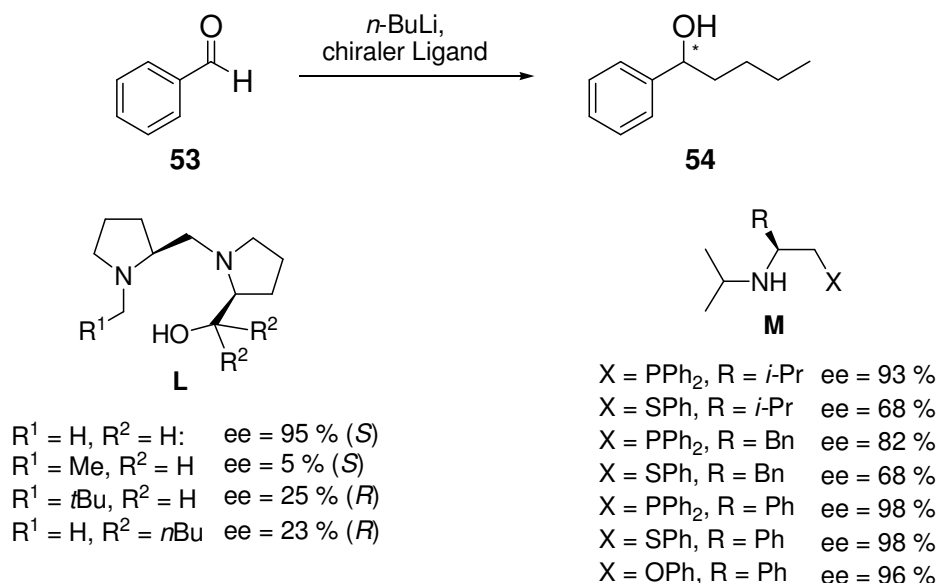
Neben der asymmetrischen Deprotonierung finden chirale Lithiumalkyladdukte auch in Additionsreaktionen Einsatz. Hierzu gehören überwiegend die Addition an C–O-, C–N- und C–C-Doppelbindungen.

Addition an C–O-Doppelbindungen

Die Addition an C–O-Doppelbindungen wurde an einer großen Vielzahl an Substraten und mit unterschiedlichsten Liganden untersucht. Das Paradebeispiel ist hierbei die Addition von *n*-Butyllithium an Benzaldehyd (**53**), wobei die ersten Untersuchungen von *H. Nozaki* und Mitarbeitern mit (–)-Sparteine lediglich einen Enantiomerenüberschuss von 6 % lieferten.^[60] Weitere Untersuchungen mit verschiedensten Liganden gaben zunächst ebenfalls nur moderate Selektivitäten. Erste entscheidende Erfolge konnten schließlich *T. Mukajama* und Mitarbeiter verzeichnen, die mit neuen Prolin-abgeleitete Liganden des Typs **L** gute Selektivitäten von bis zu 95 % erreichten (Schema 2.17). Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit von den Substituenten nicht nur in der Höhe der Selektivität, sondern auch in der Bevorzugung der beiden Enantiomere.^[61]

Sehr gute Resultate bei der asymmetrischen Addition an Benzaldehyd (**53**) konnten *G. Hilmer* und Mitarbeiter mit Aminliganden des Typs **M** mit verschiedenen Donoratomen (S, P und O) erzielen. Sie erreichten dabei hohe Ausbeuten von bis zu 96 % und Enantiomerenüberschüsse zwischen 68 und 98 %.^[62] Auch Cyclohexylaldehyd und eine Serie verschiedener Organolithiumverbindungen konnten mit diesen Liganden erfolgreich umgesetzt werden.^[63] Neben Benzaldehyd und Cyclohexylaldehyd wurden auch weitere Aldehyde auf eine asymmetrische Addition von

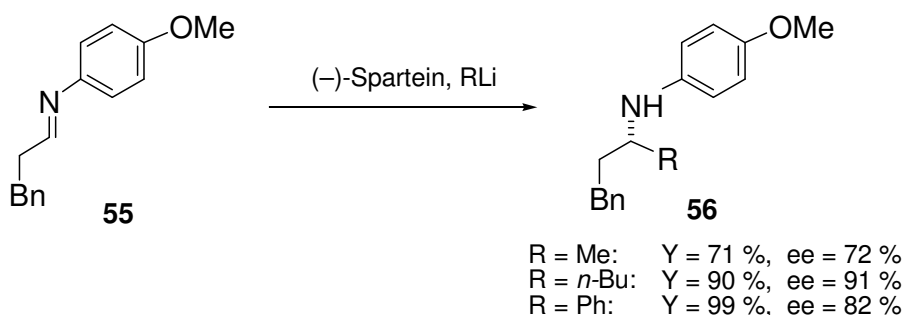
Lithiumorganylen untersucht, darunter *ortho*-Toluylaldehyd,^[64] Acet- oder *tert*-Butylaldehyd.^[65]



Schema 2.17 Asymmetrische 1,2-Addition an Benzaldehyd (**53**) nach T. Mukajama und G. Hilmersson.

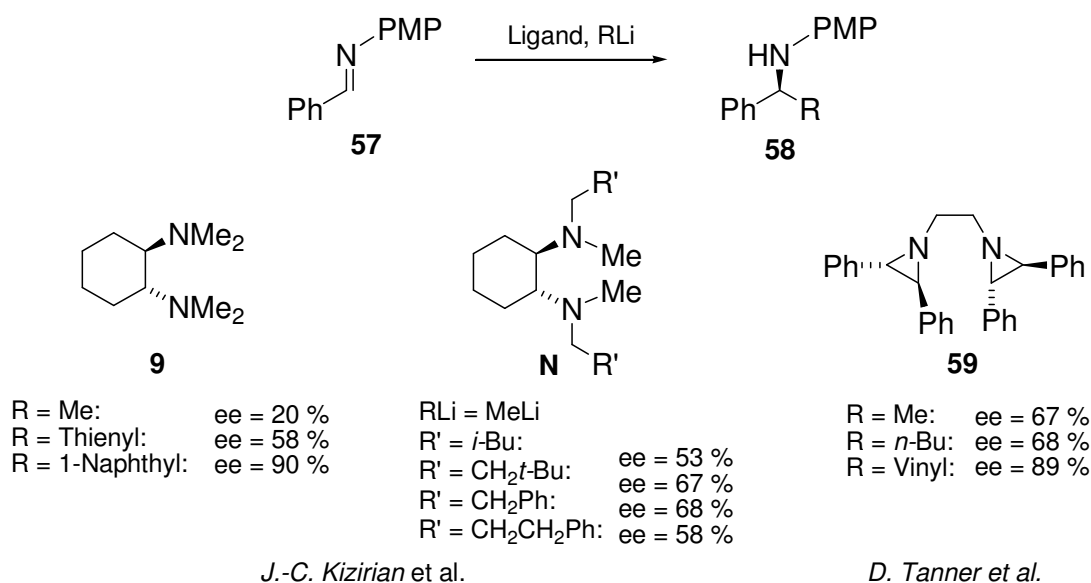
Addition an Imine

Die Darstellung enantiomerenangereicherter Amine zur Synthese neuer Liganden, Natur- oder Wirkstoffe ist noch immer eine große Herausforderung. Hierzu eignet sich insbesondere die asymmetrische Addition von Lithiumalkylen an Imine. Die erste enantioselektive Reaktion an Imine wurde hierbei 1979 von D. Seebach mit einem Weinsäurederivat als chiralen Liganden berichtet, jedoch ohne Bestimmung der erhaltenen Selektivitäten.^[66] Ausgiebig wurde auch Additionsreaktionen mit (–)-Sparteine (**8**) untersucht, wobei hierbei überwiegend *N*-Paramethoxyphenyl (PMP) substituierte Imine verwendet wurden, da diese nach der Reaktion leicht zum freien Amin durch oxidative Abspaltung der PMP-Schutzgruppe umgesetzt werden können.



Schema 2.18 Enantioselektive Addition von Lithiumalkylen an Imin **55** mit (–)-Sparteine.

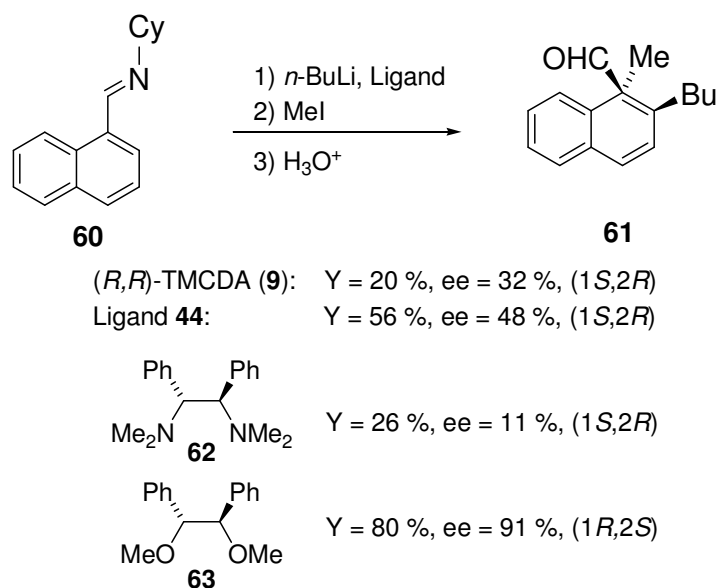
S. E. Denmark und Mitarbeiter konnten bei Addition an **55** Enantiomerenüberschüsse von bis zu 91 % erreichen. Dabei wurden unterschiedliche Selektivitäten bei variierenden Lithiumorganylen beobachtet, wobei interessanterweise auch Phenyllithium und Methyllithium gute Resultate zeigten (Schema 2.18).^[67] Neben (–)-Sparteïn (**8**) wurden auch weitere Liganden auf ihre asymmetrische Induktion überprüft, v.a. mit *N*-Phenylmethylen-4-methoxybenzimin (**57**). *D. Tanner* und Mitarbeiter entwickelten so C_2 -symmetrische Bisaziridinliganden wie **59**,^[68] während *J.-C. Kizirian et al.* C_2 -symmetrische Aminliganden mit Cyclohexandiamingrundgerüst des Typs **N** darstellten.^[69] Die Selektivitäten waren dabei in beiden Fällen moderat bis gut mit einer starken Abhängigkeit vom verwendeten Lithiumorganyl (Schema 2.19). *Kizirian* schlug für seine Systeme ein intermediäres Addukt zwischen dem Amin und dem Lithiumalkyl vor. In diesem wird das Stickstoffzentrum selbst zum Stereozentrum und rückt somit räumlich näher an das reaktive Zentrum. Dadurch begründete er die gesteigerte Enantioselektivität seiner Liganden des Typs **N** gegenüber einfachem (*R,R*)-TMCD (9). In der Tat führt einfaches (*R,R*)-TMCD in den meisten Fällen zu nahezu racemischen Gemischen, jedoch konnte überraschenderweise mit Naphthyllithium ein Enantiomerenüberschuss von 90 % bei der Addition an **57** erreicht werden (Schema 2.19).^[70]



Schema 2.19 Asymmetrische Addition von Lithiumorganylen an **57** nach *J.-C. Kizirian et al.* und *D. Tanner et al.*^[68,69,70]

Addition an C–C-Doppelbindung

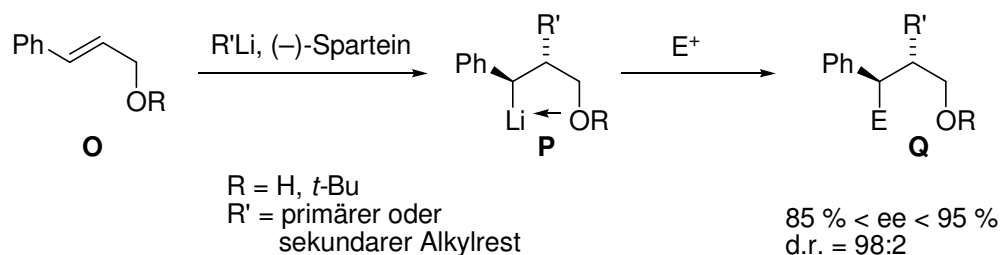
Neben den 1,2-Additionen an Carbonylgruppen und Imine sind noch weitere asymmetrische Additionsreaktionen für Lithiumorganyle bekannt, darunter die 1,4-Addition und die Carbolithiierung. Da Lithiumalkyle nach der HSAB-Theorie zu den harten Nucleophilen zählen und daher bevorzugt mit harten Elektrophilen reagieren, sind 1,4-Additionen an C–C-Doppelbindungen normalerweise gegenüber der 1,2-Addition an der Carbonylfunktion gehindert.^[71] Bei ungesättigten Nitroverbindungen, sowie sterisch gehinderten α,β -ungesättigten Estern und Iminen wurden jedoch derartige 1,4-Additionen erfolgreich durchgeführt.^[72] Ein interessantes Beispiel zur Addition an Iminen ist in Schema 2.20 dargestellt. Imine wie auch Ester reagieren typischerweise mit Lithiumalkylen an der härteren Imin- bzw. Carbonylfunktion. Bei Verbindung **60** erfolgt jedoch aus sterischen Gründen im Gegensatz zu den oben aufgeführten PMP-Iminen die 1,4-Addition an der C–C-Doppelbindung. Dabei wurden verschiedene Liganden auf ihre asymmetrische Induktion untersucht, darunter auch (*R,R*)-TMCDA (**9**) und eines seiner Derivate **44**, die jedoch geringere Selektivitäten lieferten als Diether **63**.^[73]



Schema 2.20 1,4-Addition an Imin **60**.

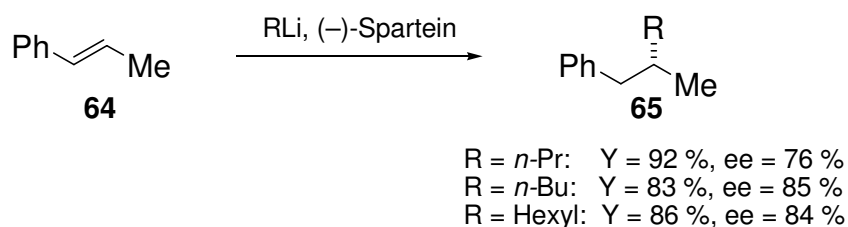
Auch die einfache Addition an C–C-Doppelbindungen, die sog. Carbolithiierung, ist i.A. nur in wenigen Ausnahmefällen möglich. Hier erfolgt normalerweise bevorzugt die anionische Polymerisation, die industriell bedeutendste Anwendung von Lithiumalkylen. Zur Verhinderung der Polymerisation sind häufig funktionelle Gruppen erforderlich, die die intermediär gebildete Lithiumspezies stabilisieren und dadurch die Reaktion mit einer weiteren ungesättigten Verbindung verhindern.^[74] So konnten *S. Norsikian et al.* eine mit (–)-Sparteïn gesteuerte Addition an Zimtalkohol-derivate des Typs **O** durchführen, die durch Stabilisierung des lithiierten Alkohols **P**

über die Sauerstofffunktion Diastereomerenreinheiten von 98:2 lieferten (Schema 2.21).^[75]



Schema 2.21 Asymmetrische Carbolithierung an Zimtalkoholderivate des Typs **O** mit (–)-Sparteine.

Eine Entfernung der Sauerstofffunktion führte zwar zu einer Verringerung der Selektivität, jedoch noch immer zu Enantiomerenüberschüssen von 70 %. Die folgende Untersuchung der asymmetrischen Addition an einfaches Methylstyrol (**64**) gab interessanterweise ebenfalls gute Selektivitäten mit (–)-Sparteine (**8**) (Schema 2.22).^[75] Wie in eigenen Arbeiten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *D. O'Shea* gezeigt werden konnte, sind diese Selektivitäten jedoch nicht auf eine Vorkoordination entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects zurückzuführen, sondern auf sterische Effekte, die einen der vier diastereotopen Übergangszustände deutlich bevorzugen (kinetische Kontrolle) (siehe Kapitel 4.6.3).



Schema 2.22 Asymmetrische Carbolithierung an Methylstyrol (**64**) mit (–)-Sparteine (**8**).

3 Zielsetzung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die genaue Untersuchung der Struktur-Reaktivitätsbeziehung lithiumorganischer Verbindungen und ihrer Lewis-Base-Addukte. Motivation waren dabei vor allem drei zentrale Schlüsselfragen:

- Wie lassen sich die direkte Deprotonierung von tertiären Aminen und die dabei beobachteten Regioselektivitäten verstehen?
- Welches Potential bieten α -lithiierte Amine als Synthesebausteine in der präparativen Chemie in Hinblick auf die Entwicklung neuer Ligandensysteme und metallorganischer Verbindungen?
- Welche Hinweise geben intermediäre Strukturen von Lithiumorganyladdukten mit Stickstoffliganden auf den Verlauf von Reaktionen mit Substraten und dabei auftretenden Selektivitäten (Struktur-Reaktivitätsbeziehung)?

A. Direkte Deprotonierung tertiärer Amine

Vorherige Studien zur direkten Deprotonierung von tertiären Aminen haben deutlich gezeigt, dass zum Ablauf der Reaktion die Aktivierung durch ein weiteres Donoratom notwendig ist, was einen Mechanismus entsprechend des CIP-Effekts nahe legte (vgl. Kapitel 2.3.1).^[10] Auch im Fall des chiralen Diamins (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] deuteten Vorarbeiten im Rahmen der eigenen Diplomarbeit auf ein derartiges Reaktionsverhalten hin. In einer systematischen Studie sollten daher zunächst die in Abb. 3.1 aufgezeigten Amine durch NMR- und Röntgenstrukturanalyse auf eine direkte Lithiierung unter milden Reaktionsbedingungen untersucht und auftretende Selektivitäten erklärt und verstanden werden.

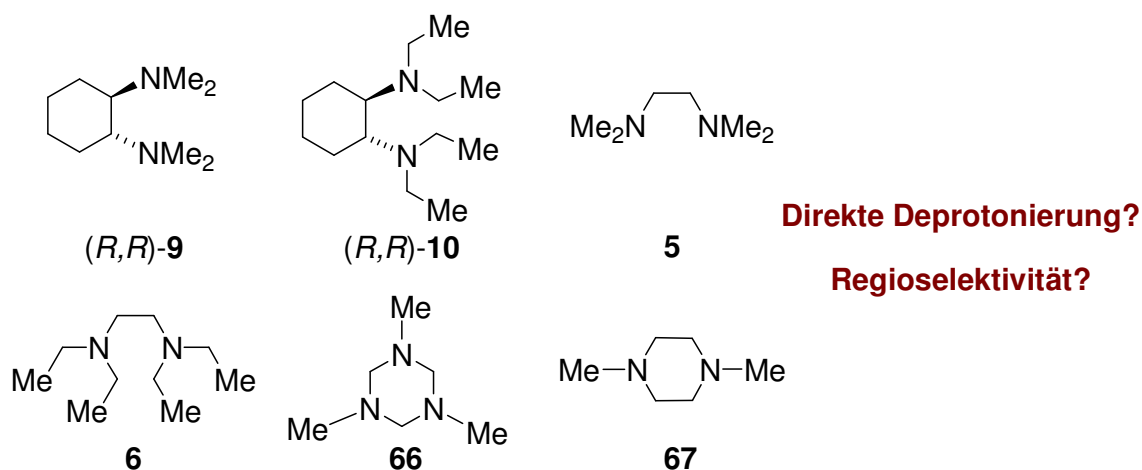


Abb. 3.1 Auf direkte Lithiierung untersuchte tertiäre Amine.

Für TMEDA (**5**) und dem cyclischen Liganden **66** wurde bereits von einer derartigen Deprotonierung berichtet, jedoch ohne Erklärung der beobachteten Selektivitäten. Diese sollten nun durch Isolieren und Charakterisieren der entscheidenden Reaktionsintermediate verstanden und der Reaktionsverlauf mit Hilfe quantenchemischer Studien genauer untersucht werden. Mit dem erhaltenen Wissen sollte zudem überprüft werden, ob auch eine direkte Deprotonierung von tertiären „Monoaminen“ ohne zweite Donorfunktion durch geschickte Aktivierung des Lithiumalkyls unter milden Reaktionsbedingungen möglich ist.

B. α -Lithiierte Amine als Synthesebausteine

α -Lithiierte Amine stellen interessante Synthesebausteine für die einfache Einführung einer Stickstofffunktion in ein Molekül dar. Aufgrund der unbestrittenen Bedeutung stickstoffhaltiger Verbindungen in allen Bereichen der Naturwissenschaften (z.B. als Katalysatoren, Naturstoffe, Pharmazeutika) sollte daher das präparative Potential dieser Verbindungen genauer untersucht werden. Der chirale Ligand (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**9**] zeigte bereits in eigenen Vorarbeiten vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich einer möglichen Deprotonierung. Das entsprechende α -lithiierte Amin bietet dabei nicht nur die Einführung einer Stickstofffunktion, sondern auch einer Stereoinformation. Als exemplarischer Baustein sollte daher α -lithiiertes (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**68**] zur Darstellung neuer chiraler Ligandsysteme genutzt werden, wie beispielsweise der in Abb. 3.2 dargestellten Verbindungen. Ihr Koordinationsvermögen und Potential in der asymmetrischen Synthese sollte anschließend genauer überprüft werden.

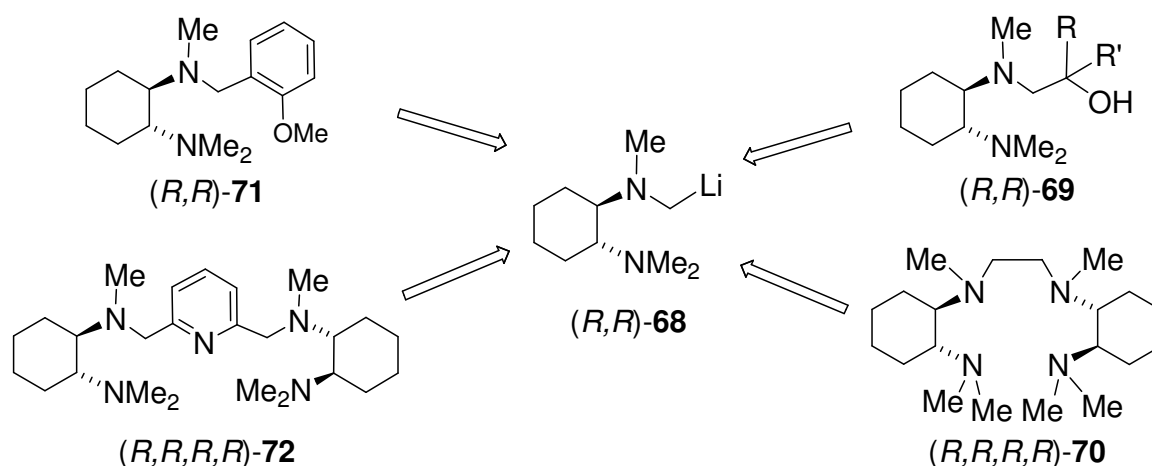


Abb. 3.2 Neue Ligandsysteme auf der Basis von α -lithiiertem (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**68**].

Neben dem Einsatz α -lithierter Amine zur Darstellung neuer Ligandsysteme sollte des Weiteren ihr Potential in der Synthese funktionalisierter metallorganischer

Verbindungen untersucht werden. Hierfür wurden α -aminofunktionalisierte Silane gewählt, da diese auch industriell Anwendung finden, wie z.B. in der Silicondarstellung. Hierbei sollte neben der Einführung einer Aminofunktion auch die Mehrfachsubstitution überprüft werden, die bisher auf alternativen Wegen kaum oder gar nicht möglich ist (Abb. 3.3). Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob durch die Einführung des chiralen Aminohenkels eine Aktivierung des Silans zur direkten α -Lithiierung möglich ist und ob dabei aufgrund der Stereoinformation Selektivitäten erreicht werden können.

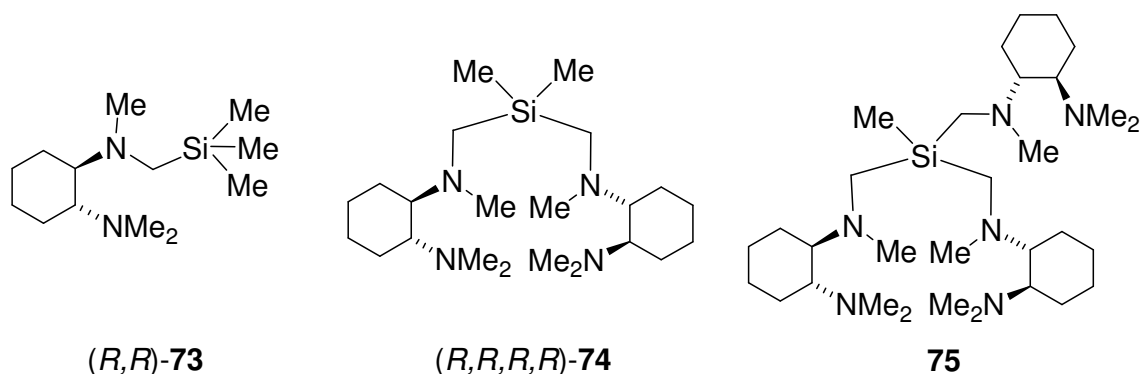


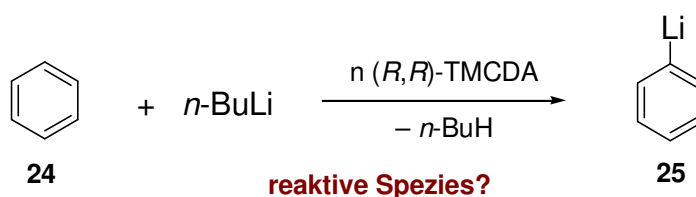
Abb. 3.3 α -Aminofunktionalisierte Silane auf der Basis von α -lithiertem (R,R)-TMCD.

C. Addukte von Stickstoffliganden und Lithiumorganyle

Wie in Kapitel 2 ausführlich dargestellt, stellen Lithiumalkyladdukte mit Stickstoffliganden häufig die reaktiven Intermediate in Reaktionen mit diesen Verbindungen dar. Aufgrund der Struktur-Reaktivitätsbeziehung ist die Aufklärung der Struktur der reagierenden Spezies eine grundlegende Voraussetzung für das Verständnis des Reaktionsablaufes und beobachteter Selektivitäten. Um weitere Einblicke in diese Zusammenhänge zu gewinnen, sollten vor allem zwei Reaktionstypen genauer untersucht werden:

a) Deprotonierung von Benzol

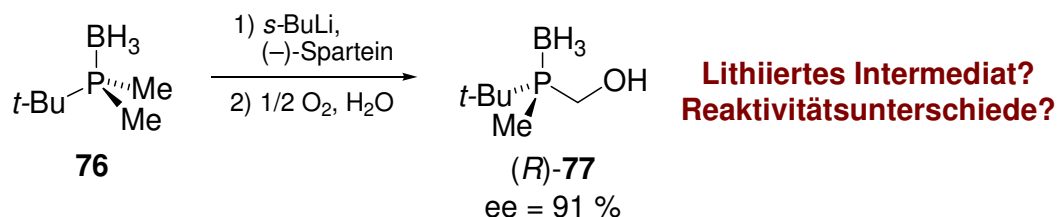
Eigene Vorarbeiten haben gezeigt, dass Kombinationen von *n*-Butyllithium und dem chiralen Liganden (R,R)-TMCD [(R,R)-9] eine Deprotonierung von Benzol auch in substöchiometrischen Mengen des Liganden unter milden Reaktionsbedingungen ermöglichen (Schema 3.1). Die Isolierung von Intermediaten soll nun gemeinsam mit quantenchemischen Rechnungen Einblicke in den Verlauf der Reaktion geben und insbesondere die Frage nach der reaktiven Spezies klären.



Schema 3.1 Deprotonierung von Benzol mit Kombinationen von *n*-Butyllithium und (*R,R*)-TMCDA.

b) **Asymmetrische Deprotonierung prochiraler Phosphorverbindungen**

Neben Carbamaten und *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**) haben sich prochirale Dimethylphosphorverbindungen wie **76** als effiziente Substrate in der asymmetrischen Deprotonierung erwiesen (Schema 3.2). Hierbei zeigten sich sowohl Reaktivitäts- als auch Selektivitätsunterschiede zwischen den entsprechenden Phosphinoboranen, Phosphinsulfiden und -oxiden gegenüber der asymmetrischen Deprotonierung. Ziel war auch hier die Isolierung von Intermediaten dieser Reaktion, um so in Unterstützung mit quantenchemischen Studien die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Verbindungen besser verstehen zu können.



Schema 3.2 Asymmetrische Deprotonierung des Phosphinoborans **76**.

Neben der asymmetrischen Deprotonierung sollten diese Phosphorverbindungen auch auf eine mögliche Dilithiierung beider Methylgruppen untersucht werden, wie sie bisher nur an wenigen Beispielen beobachtet werden konnte.

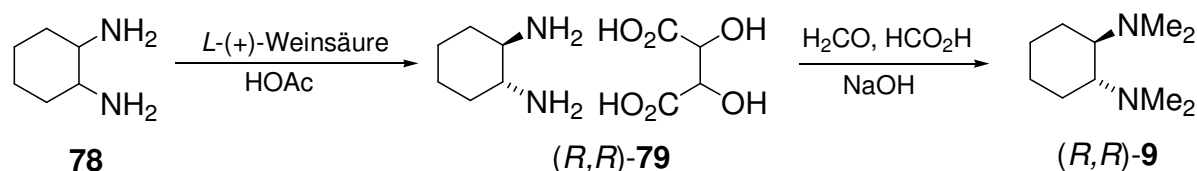
Neben der Aufklärung von Intermediaten im Verlauf dieser beiden Reaktionen sollten auch die neu dargestellten Liganden hinsichtlich ihres Koordinationsvermögens untersucht werden. Zentraler Schwerpunkt sollte auch hierbei auf den chiralen Systemen liegen, die potentielle Kandidaten als Additive in der asymmetrischen Synthese sind.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Untersuchung der Struktur und Reaktivität der Alkylolithium-aggregate des Diamins TMCDA und dessen direkte α -Lithiierung

4.1.1 t -BuLi- (R,R) -TMCDA: Monomere Zwischenstufe der direkten Deprotonierung von (R,R) -TMCDA

Lewis-Base-Addukte von Lithiumorganyleen besitzen große Bedeutung in der präparativen Chemie, allem voran chirale Addukte in der asymmetrischen Synthese. Die strukturelle Aufklärung von Intermediaten im Verlauf dieser Reaktionen bietet dabei ein besseres Verständnis der mechanistischen Verhältnisse und dadurch einen gezielteren Einsatz der Verbindungen. Im Fall des chiralen Liganden, N,N,N',N' -(1*R*,2*R*)-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-TMCDA, (*R,R*)-**9**] konnten bereits in eigenen Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit zahlreiche Kombinationen aus dem Amin und unterschiedlichen lithiumorganischen Verbindungen strukturell aufgeklärt werden, jedoch gelang bisher noch nicht die Isolierung des entsprechenden Aggregats mit *tert*-Butyllithium. Die strukturelle Aufklärung dieser Verbindung ist jedoch von großem Interesse, da in einigen Versuchen mit dieser Kombination aus Ligand und Lithiumalkyl eine direkte Metallierung desamins beobachtet wurde. Eine derartige direkte α -Lithiierung von Aminen konnte bisher nur in wenigen Fällen beobachtet werden. Sie besitzt jedoch großes Potential in der synthetischen Chemie zur leichten Einführung von Stickstofffunktionen. Ein besseres Verständnis über den Ablauf dieser Deprotonierungsreaktionen sollte nun die Aufklärung der Ausgangsstruktur des Lithiierungsprozesses mit t -BuLi liefern.



Schema 4.1 Darstellung von enantiomerenreinem (R,R) -TMCDA.

Enantiomerenreines (R,R) -TMCDA wurde nach Literaturvorschrift^[76] dargestellt. Zunächst wurde dabei aus einem Isomerengemisch von Cyclohexan-1,2-diamin (**78**) durch Racematspaltung mit *L*-Weinsäure das (R,R) -Tartratsalz [(*R,R*)-**79**] auskristallisiert, das anschließend über Eschweiler-Clark-Methylierung mit Formaldehyd und Ameisensäure zu (R,R) -TMCDA [(*R,R*)-**9**] umgesetzt wurde (Schema

4.1).^[76] Die Enantiomerenreinheit wurde NMR-spektroskopisch überprüft^[77] und die *R*-Konfiguration der beiden stereogenen Kohlenstoffzentren mittels Röntgenstrukturanalyse des Hydrobromids des Amins bestätigt (orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe $P2_12_12_1$). Diese ergab mit $-0.012(10)$ einen Flack-Parameter von ungefähr Null gemeinsam mit den NMR-Studien das Vorliegen der enantiomerenreinen Verbindung.^[78] Abb. 4.1 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung (*R,R*)-**9**·HBr, Tabelle 4.1 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

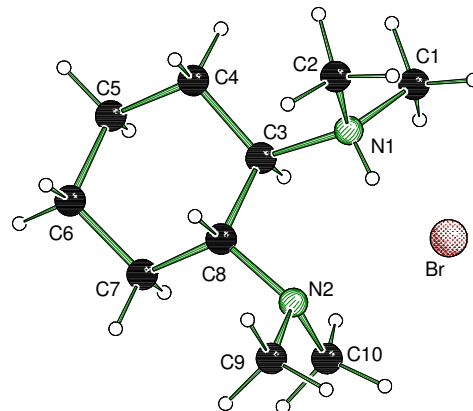
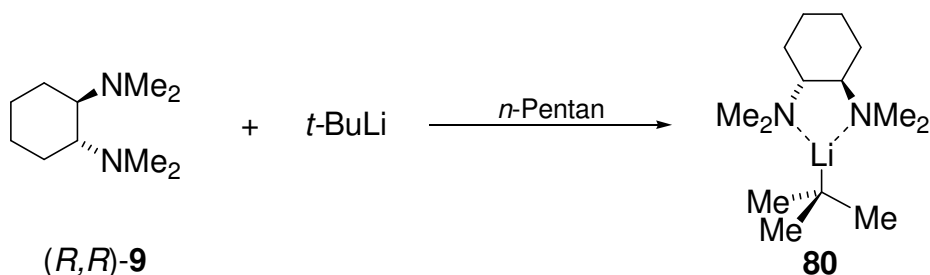


Abb. 4.1 Molekülstruktur des Hydrobromids von TMCDAs [(*R,R*)-**9**] im Kristall.

Zur Untersuchung der Lithiierung von (*R,R*)-TMCDAs mit *tert*-Butyllithium wurde eine Lösung des Amins in *n*-Pentan bei -78 °C mit einem Äquivalent einer Lösung des Lithiumalkyls in *n*-Pentan überschichtet. Nach 2 h bildeten sich feine Nadeln der monomeren Verbindung *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDAs (**80**). Abb. 4.2a zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **80**, Tabelle 4.1 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die monomere Verbindung **80** konnte auch aus einer Lösung von *t*-BuLi und einem racemischen Gemisch von TMCDAs isoliert werden. Sie kristallisierte ebenfalls in der gleichen Elementarzelle, wobei die absolute Konfiguration aufgrund des Fehlens eines Schweratoms nicht zugeordnet werden kann. Hieraus lässt sich schließen, dass unter Verwendung eines racemischen Gemischs von TMCDAs beide enantiomeren Verbindungen nebeneinander vorliegen.



Schema 4.2 Darstellung von *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDAs (**80**).

t-BuLi·(*R,R*)-TMCDAs (**80**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, wobei in Abb. 4.2 nur eines der beiden Monomere dargestellt ist. Neben *t*-BuLi·(–)-Sparteins (**81**) und *s*-BuLi·(*R,R*)-TMCDAs ist **80** die einzige kristallisierte monomere Alkylolithium-Verbindungen eines gesättigten Kohlenwasserstoffes.^[26] Analog zu diesen zeigt

t -BuLi·(*R,R*)-TMCDa einen im Vergleich zu dimeren Verbindungen verkürzten Li–C-Abstand von 2.064(15) Å {[EtLi·(*R,R*)-TMCDa]₂: 2.203(3)-2.275(4) Å, (t -BuLi·Et₂O)₂: 2.193 und 2.174 Å} sowie verkürzte Li–N-Abstände von 2.086(15) und 2.055(11) Å {[EtLi·(*R,R*)-TMCDa]₂: 2.137(3)-2.217(3) Å}.^[24,25] t -BuLi·(*R,R*)-TMCDa (**80**) konnte auch aus einer etherischen Lösung des Adduktes isoliert werden, was das hohe Koordinationsvermögen des Liganden unterstreicht.

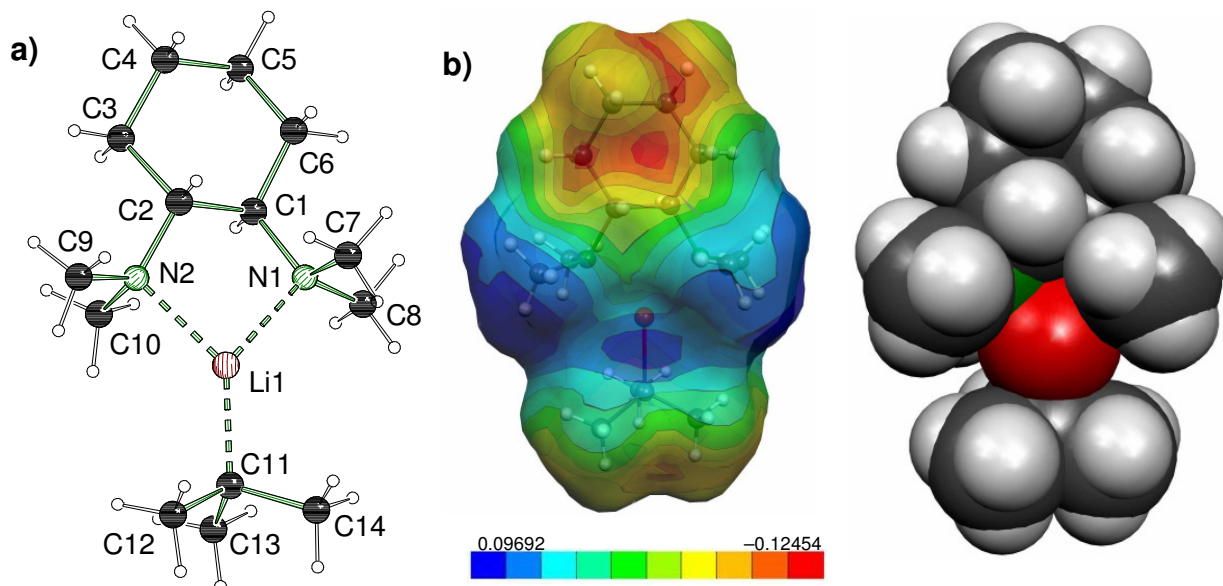


Abb. 4.2 Darstellungen von t -BuLi·(*R,R*)-TMCDa: a) Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung t -BuLi·(*R,R*)-TMCDa (**80**) im Kristall (*Schackal*-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Molekül 1: C11–Li 2.064(15), Li–N1 2.086(15), Li–N2 2.055(11); C11–Li–N2 134.1(6), C11–Li–N1 135.6(7), N2–Li–N1 87.4(5); Molekül 2: Li(2)–N(3) 2.045(11), Li(2)–N(4) 2.058(15), C(25)–Li(2) 2.069(16); N(3)–Li(2)–N(4) 87.4(5), N(3)–Li(2)–C(25) 131.9(7), N(4)–Li(2)–C(25) 138.6(6); b) Connolly-Oberfläche (Probenradius: 120 pm) mit farblicher Darstellung des elektrostatischen Potentials ($V_{\min} = -0.125$; $V_{\max} = 0.097$) (*Molekel*)^[80] c) Kalottenmodell der Molekülstruktur (*Molekel*)^[80].

t -BuLi·(*R,R*)-TMCDa (**80**) ist äußerst reaktiv und deprotoniert beispielsweise Benzol und Toluol in substöchiometrischen Mengen. Diese hohe Reaktivität lässt sich anhand der Molekülstruktur erklären, insbesondere anhand des Kalottenmodells sowie der Connolly-Oberfläche der monomeren Molekülstruktur (Abb. 4.2). Das Kalottenmodell von **80** zeigt hierbei eine sehr geringe Abschirmung des Lithiumzentrums durch die *tert*-Butylgruppe und den Liganden. Diese sehr offene Angriffsstelle befindet sich trotz der leichten Abwinklung der *tert*-Butylgruppe auf beiden Seiten des Moleküls. Dies wird ebenfalls durch die Verteilung der Elektronendichte in Abb. 4.3 wiedergegeben. Sie weist eine sehr geringe Dichte und somit eine stark positive polarisierte Stelle am Lithiumzentrum auf. Dies bestätigt ebenfalls das „Loch“ in der Connolly-Oberfläche (Abb. 4.2). Diese wurde mit einem

Kugelradius von 120 pm (Sauerstoff besitzt einen Van-der-Waals-Radius von 158 pm) erzeugt und auf ihre Oberfläche (mittels einer Single-Point-DFT-Berechnung auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Level) zusätzlich das elektrostatische Potential (ESP) projiziert. Das ESP verdeutlicht die positive Polarisierung der Koordinationsstelle am Lithium. Die gute Zugänglichkeit des Metallzentrums in *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCD (80) bietet folglich eine gute Angriffsstelle für nucleophile Gruppen und zur Vor-koordination von geeigneten Elektrophilen entsprechend des CIPE-Mechanismus.^[10]

Die sehr freie Koordinationsstelle auf beiden Seiten des *tert*-Butyllithium-Adduktes 80 deutet lediglich auf eine geringe Differenzierung der beiden Seiten des Moleküls hin und somit auf keine Bevorzugung eines Angriffs eines Substrates zu einer bestimmten Seite. Die Molekülstruktur von *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCD (80) gibt folglich keinen Hinweis auf eine Vorzugsorientierung eines angreifenden Substrates. Die hohe Reaktivität ist in Einklang mit dem sehr geringen Potential des TMCD-Liganden in der asymmetrischen Synthese. Hier konnten zwar stets gute Ausbeuten, jedoch bisher meist nur geringe Enantiomerenüberschüsse zwischen 0 und 20 % erreicht werden.^[54,67]

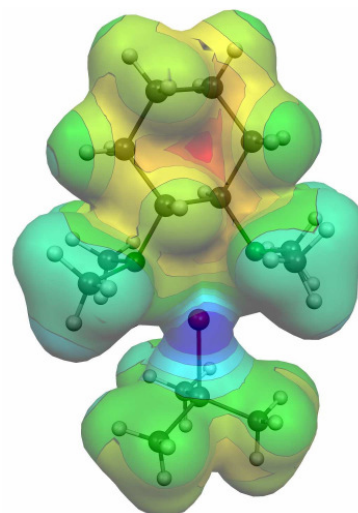


Abb. 4.3 Elektronendichte von *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCD (80).

Ein anderes Bild zeigt sich hingegen bei dem *tert*-Butyllithium-(–)-Sparteine-Addukt 81, das als erstes monomeres Lithiumalkyladdukt im eigenen Arbeitskreis von K. Strohfeldt isoliert und charakterisiert werden konnte (Abb. 4.4).^[26e] In diesem ordnet sich die *t*-BuLi-Einheit gewinkelt zum Liganden an, so dass eine Seite des Moleküls durch das (–)-Sparteine-Molekül abgeschirmt wird, während die andere Seite frei für die Koordination eines angreifenden Substrates bleibt. Dies verdeutlichen auch das Kalottenmodell beider Seiten des Monomers, sowie das elektrostatische Potential aus experimentellen Elektronendichtemessungen.

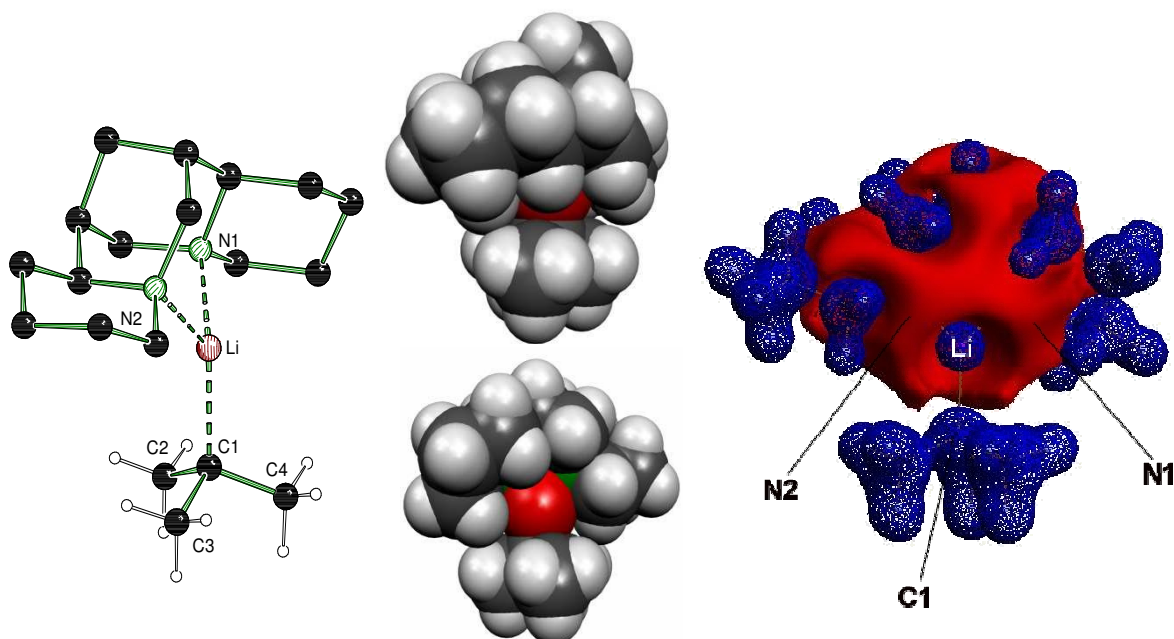


Abb. 4.4 (links) Molekülstruktur von $t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}$ (**81**), (Mitte) Kalottenmodell beider Seiten, (rechts) elektrostatisches Potential aus experimenteller Elektronendichtemessungen (blau = positive Ladung, rot = negative Ladung).

Die unterschiedlichen Seiten in $t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}$ (**81**) weisen bereits auf eine starke Differenzierung beider Seiten des chiralen Liganden hin und somit auf eine mögliche Einschränkung des Angriffs und der Orientierung eines Substrates auf eine Seite des Adduktes. Durch die Bildung eines definierten Komplexes (CIPE), kommt es folglich zur räumlichen Nähe von reaktiven Gruppen, was sich in der asymmetrischen Synthese durch hohe Selektivitäten äußert. Abb. 4.5 zeigt dies anhand der Vorkoordination von $N\text{-Boc-Pyrrolidin}$ (**3**) als Substrat, das – basierend auf Untersuchungen von *P. Beak* und Mitarbeitern – eine selektive Deprotonierung mit hohen Enantioselektivitäten eingeht.^[6]

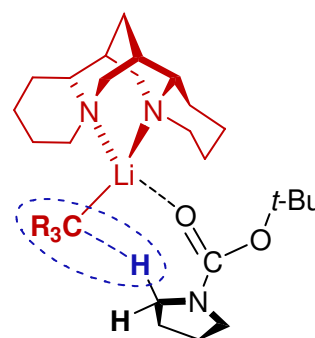
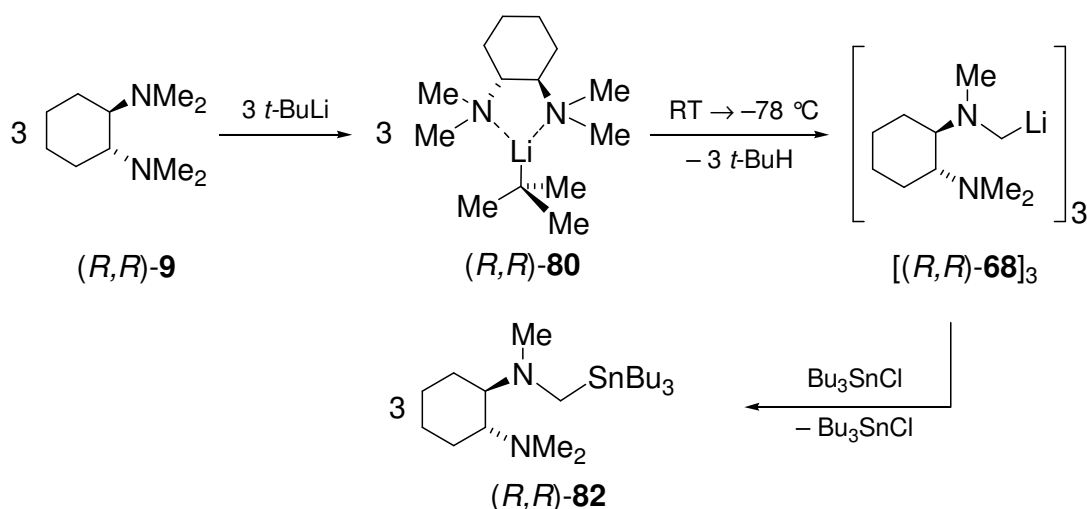


Abb. 4.5 Koordination von $N\text{-Boc-Pyrrolidin}$ (**3**) an $t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}$.

4.1.2 α -Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA

Nur in wenigen Fällen konnte bisher eine α -Lithiierung von Methylaminen beobachtet werden, meist nur bei Aktivierung durch ein zusätzliches Stickstoffatom im Molekül. So waren α -lithiierte Amine bisher überwiegend durch Transmetallierung, reduktiver Bindungsspaltung oder über die leichter zu deprotonierenden Aminoborane zugänglich.^[42] Beispiele für α -lithiierte Di- und Triamine, dargestellt durch direkte Deprotonierung, sind α -lithiiertes TMEDA (**5**), PMDTA (**7**) und TMMDA (**26**).^[43] Für derartige Deprotonierungsreaktionen in Gegenwart von Donorzentren wird meist ein zweistufiger Verlauf angenommen, wobei sich entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects (CIPE) zunächst durch Vorkoordination ein reaktives Intermediat ausbildet.^[31]

Zur Untersuchung einer direkten Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] wurde eine Lösung des Amins mit einer äquimolaren Menge *t*-BuLi auf Raumtemperatur aufgewärmt. Ab etwa $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ klart die gebildete Suspension aus *t*-BuLi und (*R,R*)-TMCDA in *n*-Pentan auf. Die Umsetzungen der Lösung mit Elektrophilen wie Trimethylchlorsilan oder Tributylzinnchlorid lieferten die Reaktionsprodukte des α -lithiierten (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**68**], wobei ausschließlich die Deprotonierung der Methylgruppe beobachtet werden konnte. Das stanniierte Produkt (*R,R*)-**82** konnte so in einer isolierten Ausbeuten von 85 % erhalten werden (Schema 4.3). Im Reaktionsgemisch wurden nur geringe Mengen an nicht umgesetztem (*R,R*)-TMCDA beobachtet ($< 5\%$), so dass von einer fast vollständigen Lithiierung des Amins ausgegangen werden kann. Eine Dilithiierung zweier Methylgruppen konnte auch bei Verwendung eines großen Überschusses an Lithiumreagenz nicht beobachtet werden. Jedoch zeigten neben *tert*-Butyllithium auch *s*-BuLi, *n*-BuLi und *i*-PrLi eine Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDA bei Raumtemperatur.



Schema 4.3 Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDA zu α -lithiiertem (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**68**] und Produkt **82**.

Aus der Reaktionslösung eines 1:1-Gemisches an Amin [(*R,R*)-**9**] und *tert*-Butyllithium in Pentan kristallisiert bei erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das α -lithiierte (*R,R*)-TMCDA **68** (Schema 4.3) als trimere Verbindung aus. Abb. 4.6 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung [(*R,R*)-**68**]₃, Tabelle 4.1 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

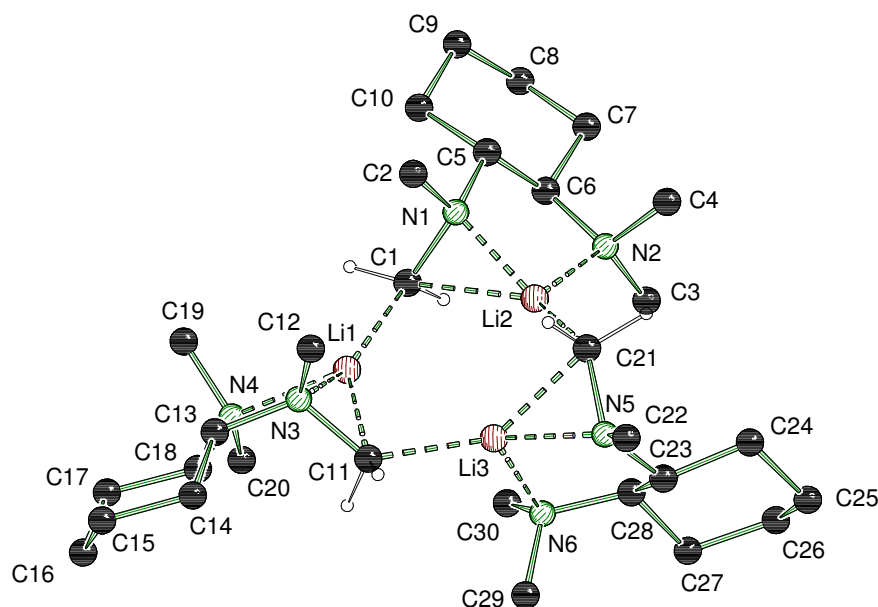


Abb. 4.6 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [(*R,R*)-TMCDA-Li]₃ [(*R,R*)-**68**]₃ im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: C1–Li1 2.171(11), C1–Li2 2.265(11), C21–Li2 2.140(11), C21–Li3 2.148(10), C11–Li3 2.159(11), C11Li1 2.187(11), Li(1)–N(3) 1.973(12), Li(1)–N(4) 2.182(10), Li(2)–N(1) 1.942(9), Li(2)–N(2) 2.153(11), Li(3)–N(5) 1.992(10), Li(3)–N(6) 2.085(10); Li(1)–C(1)–Li(2) 96.7(4), Li(3)–C(11)–Li(1) 81.7(4), Li(2)–C(21)–Li(3) 81.7(4), C(1)–Li(1)–C(11) 143.4(5), C(21)–Li(2)–C(1) 136.6(5), C(11)–Li(3)–C(21) 137.7(5).

Das Trimer [(*R,R*)-**68**]₃ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül der trimeren Verbindung. Zentrales Strukturmotiv bildet ein Li–C-Sechsring, der eine verzerrte Wannenkonformation einnimmt. Die Li–C-Abstände variieren dabei zwischen 2.140(11) und 2.265(11) Å und liegen somit im Bereich monomerer [*s*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA: 2.118(12) bzw. 2.104(11) Å; *t*-BuLi·(–)-Sparteine: 2.114(4) Å] und dimerer Verbindungen {[*n*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA]₂: 2.214(6)–2.279(6) Å; [MeLi·(*R,R*)-TMCDA]₂: 2.214(7)–2.277(7) Å}.^[2,8,9] Gleiches gilt für die Li–N-Abstände, wobei jedes Lithiumzentrum einen kürzeren Kontakt zum Stickstoffzentrum des lithiierten Kohlenstoffatoms [1.942(9)–1.992(10) Å] und einen längeren Kontakt zum zweiten Stickstoffzentrum [2.085(10)–2.182(10) Å] aufweist. Alle Lithiumzentren weisen vier Kontakte auf, jeweils zwei zu den Stickstoffzentren der (*R,R*)-TMCDA-Moleküle und zwei zu den lithiierten Kohlenstoffzentren.

Tabelle 4.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,R) -**9**·HBr, (R,R) -**80** und $[(R,R)$ -**68**]₃.

Strukturbezeichnung	Hydrobromid [(<i>R,R</i>)- 9 ·HBr]	<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TMCD [(<i>R,R</i>)- 80]	[(<i>R,R</i>)-TMCD-Li] ₃ [(<i>R,R</i>)- 68] ₃
Summenformel	C ₁₀ H ₂₃ N ₂ Br	C ₁₄ H ₃₁ LiN ₂	C ₃₀ H ₆₃ Li ₃ N ₆
Formelmasse	251.21 g·mol ⁻¹	234.38 g·mol ⁻¹	528.68 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	193(2) K	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	<i>a</i> = 8.3098(3) Å	<i>a</i> = 8.775(3) Å	<i>a</i> = 8.3376(17) Å
	<i>b</i> = 10.7675(4) Å	<i>b</i> = 18.547(6) Å	<i>b</i> = 13.775(3) Å
	<i>c</i> = 13.5500(6) Å	<i>c</i> = 10.490(4) Å	<i>c</i> = 30.803(6) Å
		β = 109.955(6)°	
Zellvolumen	1212.40(8) Å ³	1608.7(9) Å ³	3532.8(12) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 4
berechnete Dichte	1.376 Mg·m ⁻³	0.968 Mg·m ⁻³	0.994 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient μ	3.355 mm ⁻¹	0.055 mm ⁻¹	0.058 mm ⁻¹
F(000)	528	528	1176
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³	0.40 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.50 x 0.20 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	2.42 bis 24.99°	2.06 bis 24.00°	2.48 to 24.99°
Indexbereich	-9 < <i>h</i> < 9	-10 < <i>h</i> < 10	-9 < <i>h</i> < 8
	-12 < <i>k</i> < 12	-21 < <i>k</i> < 18	-13 < <i>k</i> < 16
	-16 < <i>l</i> < 16	-11 < <i>l</i> < 11	-36 < <i>l</i> < 36
Anzahl gemessener Reflexe	8410	8964	12814
Unabhängige Reflexe	2134 [<i>R</i> _{int} = 0.0277]	4491 [<i>R</i> _{int} = 0.0547]	5982 [<i>R</i> _{int} = 0.0884]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2134 / 0 / 134	4491 / 1 / 321	5982 / 0 / 386
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	1.012	1.014
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0219	<i>R</i> 1 = 0.0642	<i>R</i> 1 = 0.0622
	<i>wR</i> 2 = 0.0457	<i>wR</i> 2 = 0.1180	<i>wR</i> 2 = 0.1131
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0245	<i>R</i> 1 = 0.1051	<i>R</i> 1 = 0.1295
	<i>wR</i> 2 = 0.0460	<i>wR</i> 2 = 0.1324	<i>wR</i> 2 = 0.1309
Absoluter Strukturparameter	-0.002(10)	-3(4)	-0.2(4)
Restelektronendichte	0.373 und -0.216 e·Å ⁻³	0.157 und -0.151 e·Å ⁻³	0.132 und -0.15 e·Å ⁻³

Die Recherche in der Cambridge Crystallographic Database zeigt, dass Verbindung $[(R,R)\text{-68}]_3$ eine der seltenen trimeren Lithiumalkylverbindungen ist.^[81] Wie in Kapitel 2.1 ausführlich dargestellt, bilden diese bevorzugt tetramere und hexamere Strukturen aus, die durch Lewis-Base-Zusatz zu kleineren Dimeren und teilweise zu Monomeren aufgespalten werden können. Die erste trimere Struktur konnte 1989 durch *S. Harder* et al. mit 2,6-Bis(dimethylamino)phenyllithium isoliert und charakterisiert werden.^[81d]

Warum wird nun (R,R) -TMCDA unter derartig milden Reaktionsbedingungen direkt lithiiert? Die sonst erschwerte α -Lithiierung wird im monomeren $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}$ (**80**) – das ein Intermediat der Deprotonierungsreaktion darstellt – durch Vorkoordination und der daraus folgenden räumliche Nähe der reagierenden Gruppen entsprechend des CIPE Konzeptes ermöglicht.^[10] Quantenchemische Studien auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Level bestätigen dies mit einer berechneten Reaktionsbarriere von lediglich $98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die intramolekulare Metallierung von TMCDA ausgehend von monomerem $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}$ (Abb. 4.7).^[82] Diese Energiebarriere lässt eine langsame Metallierung unterhalb von Raumtemperatur erwarten.

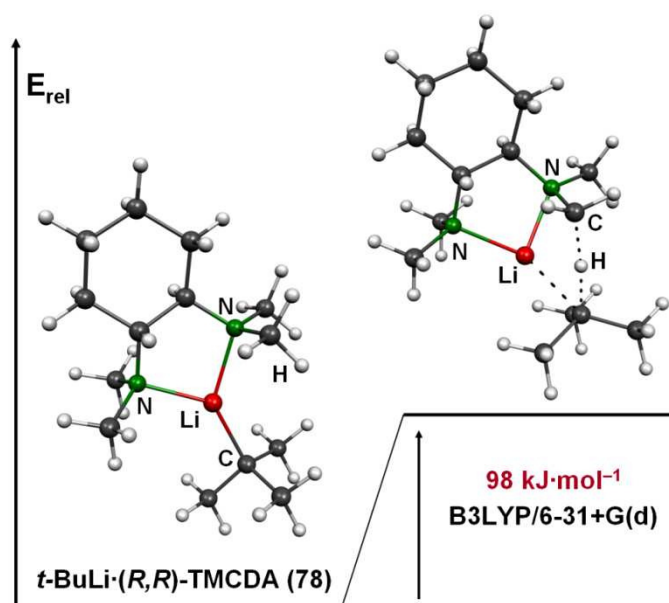
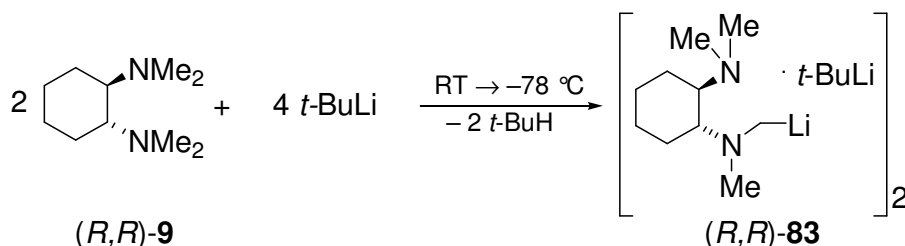


Abb. 4.7 Übergangszustand der Metallierung von (R,R) -TMCDA im monomeren Aggregat $(R,R)\text{-80}$ mit $t\text{-BuLi}$; B3LYP/6-31+G(d).^[82]

Die sonst erschwerte α -Lithiierung von Methylaminen wird somit im Fall von TMCDA durch die räumliche Annäherung im vorkoordinierten $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}$ (**80**) ermöglicht. Auch für *sec*-Butyllithium, das ebenfalls eine monomere Struktur mit

(*R,R*)-TMCDa bildet, ergibt sich eine Barriere von lediglich $94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die die experimentell beobachtete Deprotonierung auch mit dieser Lithiumbase unterstreicht.

Die α -Lithiierung von (*R,R*)-TMCDa wird auch bei Verwendung eines Überschusses an *tert*-Butyllithium beobachtet. Kristallisationsversuche zeigen hierbei jedoch keine Dilithiierung des Amins (*R,R*)-**9**, sondern den Einbau des zusätzlich eingesetzten Äquivalents an Lithiumalkyl unter Ausbildung eines gemischten Aggregats zusammen mit dem lithiierten Amin in die Struktur. Abkühlen einer Reaktionslösung von (*R,R*)-TMCDa und *t*-BuLi im Verhältnis 1:2 auf -78°C resultiert so in der Bildung von farblosen Kristallen der Verbindung $[t\text{-BuLi}\cdot(\textit{R,R})\text{-TMCDa-Li}]_2$ (**83**). Abb. 4.8 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **83**, Tabelle 4.2 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.4 Bildung des gemischten Aggregats $[t\text{-BuLi}\cdot(\textit{R,R})\text{-TMCDa-Li}]_2$ [(*R,R*)-**83**].

$[t\text{-BuLi}\cdot(\textit{R,R})\text{-TMCDa-Li}]_2$ [(*R,R*)-**83**] kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Zentrales Strukturelement bilden drei Li–C–Li–C-Vierringe, die über eine gemeinsame Seite miteinander verbunden sind. Die Vierringe nehmen dabei eine verzerrte Anordnung an, wobei die Li–C-Abstände stark zwischen $2.138(8)$ und $2.301(7) \text{ \AA}$ variieren. Die Li–N-Abstände zwischen $1.971(7)$ und $2.036(7) \text{ \AA}$ liegen somit im Bereich bekannter dimerer Verbindungen.^[7] Ein derartiges gemischtes Aggregat mit *tert*-Butyllithium ist bisher nur im Fall des deprotonierten, cyclischen Amins *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_3tacn (**27**), Abb. 2.14) beobachtet worden.^[43f] Analoge Strukturen von α -lithiiertem (*R,R*)-TMCDa mit Einbau eines anderen Lithiumalkyls konnten bisher noch nicht isoliert werden, obgleich auch *s*-BuLi, *n*-BuLi und *i*-PrLi eine direkte Deprotonierung des Amins zeigen.

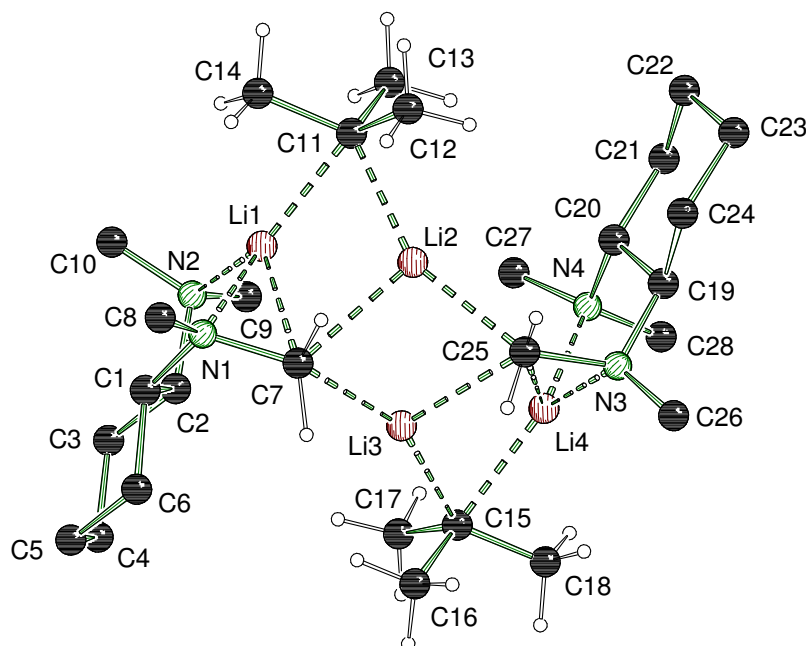
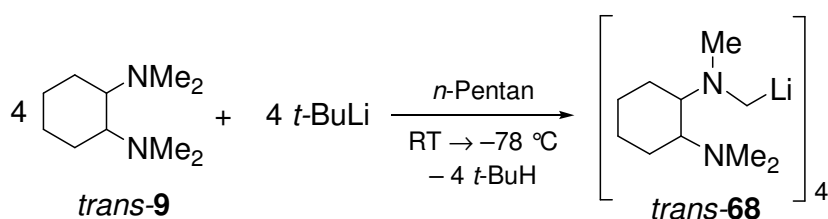


Abb. 4.8 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA-Li}]_2$ $[(R,R)\text{-83}]$ im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Die Wasserstoffatome des Liganden – mit Ausnahme jener am lithiierten Kohlenstoffzentrum – wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Li1–C11 2.180(7), Li1–C7 2.247(6), Li2–C7 2.301(7), Li2–C11 2.198(7), Li2–C25 2.151(7), Li3–C7 2.138(8), Li3–C15 2.188(8), Li3–C25 2.334(8), Li4–C25 2.240(8), Li4–C15 2.177(8), Li(1)–N(2) 2.036(7), Li(1)–N(1) 1.975(7), Li(4)–N(3) 1.971(7), Li(4)–N(4) 2.004(7); Li3–C7–Li2 67.6(3), Li1–C7–Li2 63.9(2), Li1–C11–Li2 66.7(2), Li2–C25–Li3 66.8(2), Li2–C25–Li4 101.8(3), Li3–C25–Li4 63.6(3), Li3–C15–Li4 67.0(3).

Lithiierung von *trans*-TMCDA

Deprotonierungsversuche des racemischen Gemisches von *trans*-TMCDA (*trans*-**9**) zeigten analog zu enantiomerenreinem (*R,R*)-TMCDA eine selektive Lithiierung einer Methylgruppe des Diamins. Eine Suspension von *t*-BuLi·*trans*-TMCDA klärt beim Aufwärmen auf Raumtemperatur langsam auf, wobei bei erneutem Abkühlen auf –30 °C farblose Plättchen der tetrameren Verbindung $[\textit{trans}\text{-TMCDA-Li}]_4$ (*trans*-**68**)₄ kristallisieren. Abb. 4.9 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung (*trans*-**68**)₄, Tabelle 4.2 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.5 α -Lithiierung von *trans*-TMCDA (*trans*-**9**) mit *t*-BuLi.

Racemisches, lithiiertes TMCD A (*trans*-**68**)₄ kristallisiert als tetramere Verbindung im tetragonalen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein lithiiertes Molekül, das durch S_4 -Symmetrie zur tetrameren Struktur aufgebaut wird. Im Tetramer wechseln sich die beiden Enantiomere (*R,R*)- und (*S,S*)-TMCD A ab. Zentrales Strukturmotiv bildet ein stark verzerrter Li–C-Achtring. Die Li–C-Abstände betragen 2.163(5) und 2.122(4) Å, die Li–N-Abstände 2.102(5) und 2.021(4) Å und liegen somit im Bereich zwischen monomeren und dimeren Alkyl lithiumverbindungen und sind vergleichbar mit jenen der lithiierten enantiomerenreinen Verbindungen (*R,R*)-**83** und [(*R,R*)-**68**]₃.^[7] Interessanterweise ergibt sich folglich allein durch den Übergang von enantiomerenreinen (*R,R*)-TMCD A zum racemischen Gemisch eine strukturelle Veränderung von der trimeren Verbindung [(*R,R*)-**68**]₃ zum hochsymmetrischen Tetramer (*trans*-**68**)₄. Wie im Fall von enantiomerenreinem TMCD A lässt sich auch die racemische Verbindung mit *sec*-, *n*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium deprotonieren.

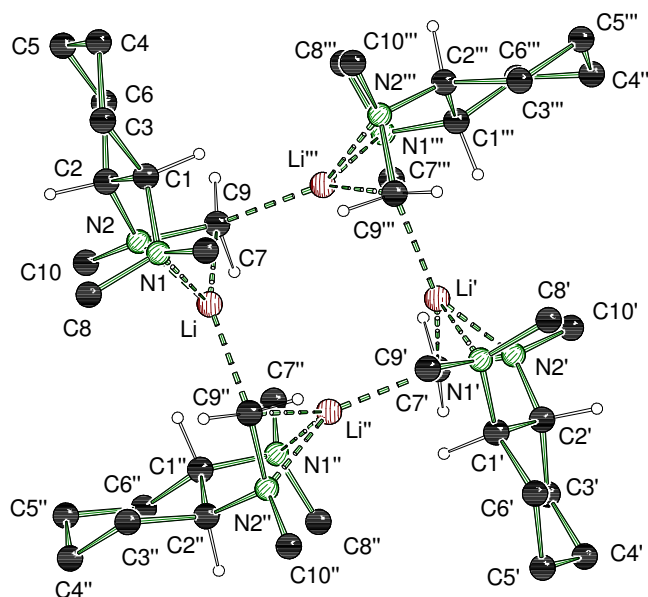


Abb. 4.9 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [*trans*-TMCD A-Li]₄ (*trans*-**68**)₄ im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Die Wasserstoffatome des Liganden – mit Ausnahme jener an den lithiierten und stereogenen Kohlenstoffzentren – wurden zur besseren Übersicht weggelassen (Symmetrieoperationen: $y-1, -x+1, -z$; $-y+1, x+1, -z$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: C(9)–Li''' 2.122(4), C(9)–Li 2.163(5), Li–C(9)'' 2.122(4), Li–N(2) 2.021(4), Li–N(1) 2.102(5), Li–Li'' 3.043(6), Li–Li''' 3.043(6); N(2)–C(9)–Li''' 139.9(2), N(2)–C(9)–Li 63.97(15), Li'''–C(9)–Li 90.52(18), N(2)–Li–N(1) 86.42(15), N(2)–Li–C(9)'' 148.2(2), N(1)–Li(2)–C(9)'' 109.3(2), N(2)–Li–C(9) 42.00(10), N(1)–Li–C(9) 109.64(17), C(9)''–Li–C(9) 140.4(2), C(9)–N(2)–Li 74.03(16), Li''–Li–Li''' 82.76(11).

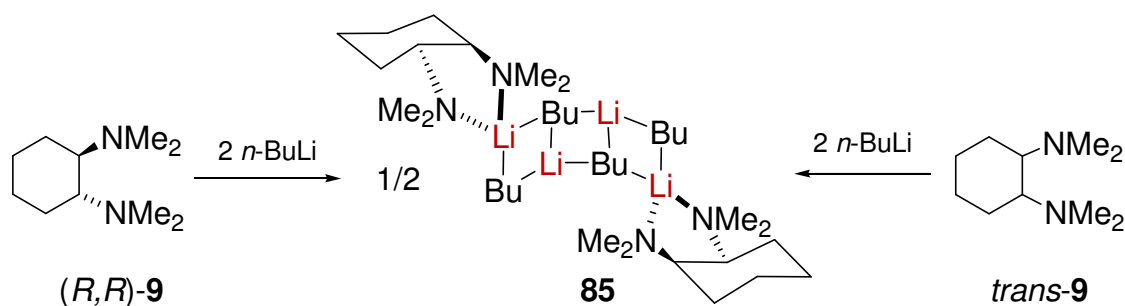
Tabelle 4.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **83** und (*trans*-**68**)₄.

Strukturbezeichnung	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)TMCDLi] ₂ (83)	[<i>trans</i> -TMCDLi] ₄ (<i>trans</i> - 68) ₄
Summenformel	C ₂₈ H ₆₀ Li ₄ N ₄	C ₄₀ H ₈₄ Li ₄ N ₈
Formelmasse	480.56 g·mol ⁻¹	702.91 g·mol ⁻¹
Temperatur	193(2) K	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 4̄ 2 ₁ /c
Zelldimension	a = 8.483(3) Å	a = 12.2949(16) Å
	b = 18.650(6) Å	b = 12.2949(16) Å
	c = 10.622(4) Å	c = 15.025(4) Å
	β = 91.36(8)°	
Zellvolumen	1680.0(10) Å ³	2271.3(8) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 2
berechnete Dichte	0.950 Mg·m ⁻³	1.031 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient μ	0.053 mm ⁻¹	0.060 mm ⁻¹
F(000)	536	784
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.40 x 0.30 mm ³
Messbereich θ	2.21 bis 24.99°	2.14 bis 26.00°
Indexbereich	−9 < h < 10	−15 < h < 15
	−22 < k < 16	−15 < k < 13
	−12 < l < 12	−18 < l < 10
Anzahl gemessener Reflexe	8793	6740
Unabhängige Reflexe	4589 [<i>R</i> _{int} = 0.0430]	2109 [<i>R</i> _{int} = 0.0421]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4589 / 1 / 353	2109 / 0 / 137
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.008
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0525, w <i>R</i> 2 = 0.1083	<i>R</i> 1 = 0.0523, w <i>R</i> 2 = 0.1278
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0921, w <i>R</i> 2 = 0.1220	<i>R</i> 1 = 0.0688, w <i>R</i> 2 = 0.1388
Restelektronendichte	0.280 und −0.141 e·Å ⁻³	0.151 und −0.108 e·Å ⁻³

4.1.3 $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD A}]_2$: Eine seltene Leiterstruktur von Lithiumalkylen und ihre Isomere

In eigenen Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit konnten bereits einige Lithiumalkylaggregate mit dem zweizähnigen Liganden (R,R) -TMCD A strukturell aufgeklärt werden, darunter die dimere Verbindung $[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCD A}]_2$ (**84**).^[77] Einflüsse der Konzentration auf die Strukturbildung wurden hierbei jedoch nicht im Detail untersucht, obgleich gezeigt werden konnte, dass diese Addukte auch in substöchiometrischen Mengen zur Deprotonierung eingesetzt werden können. Während so aus einer äquimolaren Mischung aus $n\text{-BuLi}$ und (R,R) -TMCD A $[(R,R)\text{-9}]$ das dimere $[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCD A}]_2$ (**84**) kristallisiert, wird nun im Folgenden die Abhängigkeit dieser Kristallisation von der Lithiumalkylkonzentration dargestellt und der Einfluss der erhaltenen Addukte in der Deprotonierung von Benzol genauer – v.a. in Hinblick auf die Frage nach der reaktiven Spezies – untersucht.

Aus einer Lösung von (R,R) -TMCD A mit zwei Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ in Pentan kristallisiert die Verbindung der Zusammensetzung $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD A}]_2$ (**85a**) in Form farbloser Rhomben aus. Eine isomere Verbindung (**85b**) analoger Zusammensetzung kristallisiert ebenfalls aus einer Mischung aus $n\text{-BuLi}$ und racemischem *trans*-TMCD A [*trans*-**9**] (vgl. Schema 4.6). Beide Isomere der Leiterstruktur sind in Abb. 4.10 dargestellt, Tabelle 4.3 enthält nähere Angaben zu den entsprechenden Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[77] Isomer **85a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$, Isomer **85b** im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit von **85b** enthält zwei Moleküle. Interessanterweise kristallisieren dabei lediglich die beiden *like*-Produkte, $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD A}]_2$ und $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (S,S)\text{-TMCD A}]_2$, aus, wobei in Abb. 4.10 nur das (R,R) -Produkt dargestellt ist.



Schema 4.6 Darstellung der Leiterstruktur **85** aus n -Butyllithium und TMCD A **9**.

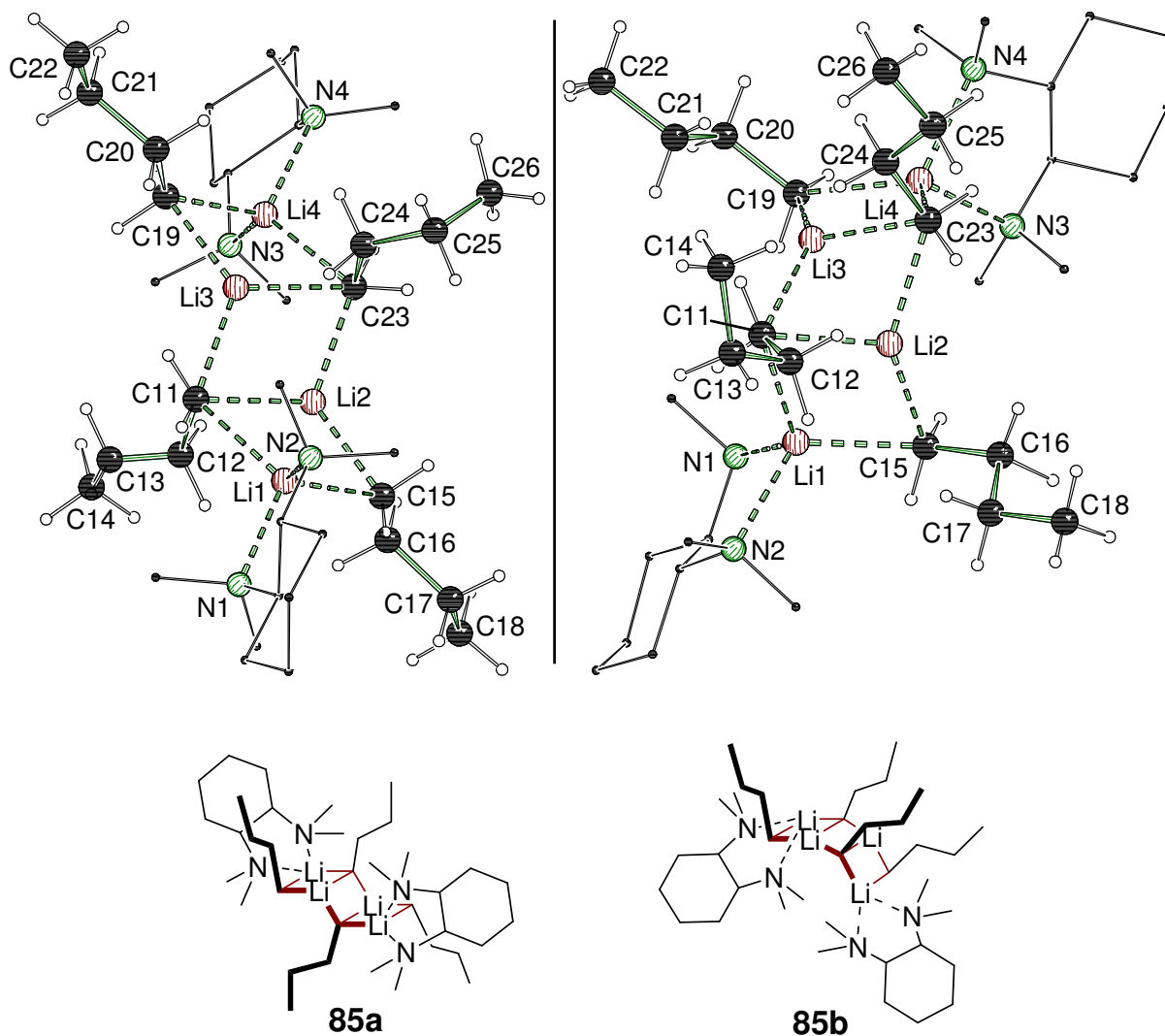
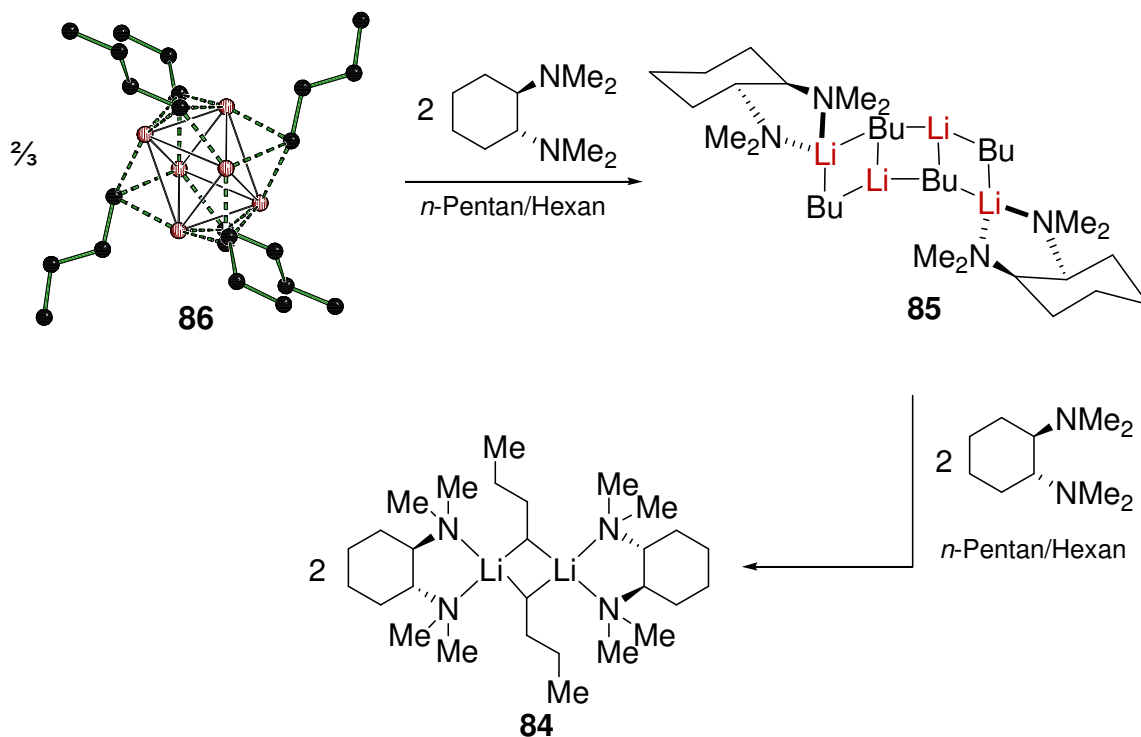


Abb. 4.10 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der verschiedenen Isomere **85a** (links) und **85b** (rechts) der Leiterstrukturen $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDALi}]_2$ (**85**) im Kristall (Schakal-Darstellung)^[79] sowie vereinfachte Strukturdarstellungen. Die Wasserstoffatome des Liganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Isomer **85a**: C11–Li1, 2.359(6); C11–Li2, 2.223(7); C11–Li3, 2.165(7); C15–Li1, 2.183(6); C15–Li2, 2.130(7); C19–Li3, 2.125(6); C19–Li4, 2.197(6); C23–Li2, 2.193(7); C23–Li3, 2.189(6); C23–Li4, 2.362(6); Li1–N1, 2.113(5); Li1–N2, 2.088(5); Li4–N3, 2.073(6); Li4–N4, 2.148(5); Li1–C11–Li2, 63.6(2); Li2–C11–Li3 67.2(2); Li1–C11–Li3, 117.4(2); Li1–C15–Li2, 68.1(2); Li3–C19–Li4, 67.4(2); Li2–C23–Li3, 67.3(2); Li2–C23–Li4, 112.8(3); Li3–C23–Li4, 63.5(2); Isomer **85b**: Molekül 1: C11–Li1, 2.314(6); C11–Li2, 2.226(6); C11–Li3, 2.212(6); C15–Li1, 2.216(6); C15–Li2, 2.112(7); C19–Li3, 2.131(6); C19–Li4, 2.219(6); C23–Li2, 2.210(7); C23–Li3, 2.222(6); C23–Li4, 2.327(6); Li1–N1, 2.086(6); Li1–N2, 2.191(5); Li4–N3, 2.106(5); Li4–N4, 2.151(5); Li1–C11–Li2, 64.9(2); Li1–C11–Li3, 99.6(2); Li2–C11–Li3, 63.2(2); Li2–C15–Li1, 68.5(2); Li3–C19–Li4, 67.8(2); Li2–C23–Li3, 63.3(2); Li2–C23–Li4, 99.1(2); Li3–C23–Li4, 64.5(2); Molekül 2: C(47)–Li(7) 2.225(7), C(47)–Li(6) 2.240(6), C(47)–Li(5) 2.299(7), C(51)–Li(6) 2.132(7), C(51)–Li(5) 2.219(6), C(52)–C(53) 1.398(5), C(59)–Li(6) 2.210(8), C(55)–Li(7) 2.123(8), C(55)–Li(8) 2.198(7), C(59)–Li(7) 2.231(7), C(59)–Li(8) 2.315(8), Li(5)–N(5) 2.098(6), Li(5)–N(6) 2.168(7), Li(8)–N(7) 2.098(6), Li(8)–N(8) 2.198(7); Li(7)–C(47)–Li(6) 62.4(2), C(48)–C(47)–Li(5) 103.1(3), Li(7)–C(47)–Li(5) 97.9(2), Li(6)–C(47)–Li(5) 65.2(2), Li(6)–C(51)–Li(5) 68.4(2), Li(7)–C(55)–Li(8) 69.6(2), Li(6)–C(59)–Li(7) 62.8(2), Li(6)–C(59)–Li(8) 97.8(3), Li(7)–C(59)–Li(8) 65.7(2).

Besonderes Strukturmotiv beider Isomere ist die leiterartige Anordnung der drei zentralen Li–C–Li–C-Vierringe. Die beiden zentralen Lithiumzentren Li2 und Li3 besitzen dabei eine Koordinationszahl von drei durch Kontakte zu den benachbarten Kohlenstoffzentren. Die äußeren Lithiumzentren sind hingegen vierfach koordiniert, indem sie je zwei Kontakte zu den benachbarten Kohlenstoff- und Stickstoffzentren ausbilden. In beiden Isomeren variieren die Li–C-Kontakte stark, im Fall von Isomer **85a** zwischen 2.125(6) und 2.359(6) Å, bei Isomer **85b** zwischen 2.112(7) und 2.327(6) Å und liegen somit im Bereich bekannter dimerer und oligomerer Lithiumalkylverbindungen.^[7] Gleiches gilt für die Li–N-Abstände [**85a**: 2.073(6)-2.148(5); **85b**: 2.086(6)-2.198(7)]. Die Leitereinheit besteht dabei aus nicht-idealen Li–C–Li–C-Vierringen, die von Planarität und Rechtwinkligkeit abweichen.

Wie Abb. 4.10 zeigt, unterscheiden sich die beiden Isomere von $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDALi}]_2$ (**85**) in der Anordnung der zentralen Leitereinheit. Während im Isomer **85b** alle Butylgruppen zur gleichen Seite der Li–C–Li–C Vierringe ausgerichtet sind, sind die Butylgruppen im Isomer **85a** alternierend oberhalb und unterhalb der Ringebenen angeordnet. Dadurch ergibt sich für **85a** ein stufenförmiger Aufbau der Leitereinheit, für **85b** ein eher gekrümmter, bogenartiger Aufbau. Das Vorhandensein beider Isomere wird durch quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau bestätigt, die einen energetischen Unterschied von lediglich 7 kJ·mol⁻¹ zeigen. Die Isolierung von **85a** und **85b** ist folglich allein auf Packungseffekte zurückzuführen.^[82] Die Recherche in der Cambridge Crystallographic Database zeigt, dass neben den beiden hier vorgestellten Leiterstrukturen nur noch wenige weitere derartige Aggregate mit lithiumorganischen Verbindungen bekannt sind, darunter ein Addukt mit (–)-Sparteïn und Phenyllithium.^[24,83]

Die beiden Leiterstrukturen stellen die ersten Homoaggregate eines Lithiumalkyls mit einer zentralen Leiteranordnung dar. Strukturell demonstrieren sie einen Übergang von der hexameren Grundstruktur $(n\text{-BuLi})_6$ (**86**) zur dimeren Struktur $[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDALi}]_2$ (**84**).^[77] Dieser Übergang lässt sich anhand von Gemeinsamkeiten der Leiterstruktur mit den beiden anderen Strukturen nachvollziehen, wie anhand der Anzahl der Li–C-Kontakte deutlich wird. Wie in der hexameren Grundstruktur findet man so in der Leiterstruktur carbanionische Zentren, die mit drei Lithiumzentren wechselwirken, während die äußeren Kohlenstoffe analog zum Dimer nur an zwei Metallzentren binden. Unter der Berücksichtigung beider $n\text{-BuLi}$ -Strukturen, der dimeren und Leiterstruktur, lässt sich somit ein schrittweises Aufbrechen des $n\text{-BuLi}$ -Hexamers erkennen. Dieses wird folglich zunächst zum 2:1 Aggregat **85**, d.h. der Leiterstruktur aufgebrochen, die wiederum bei weiterer Zugabe des Liganden zum Dimer **84** aufgespaltet wird. Man erreicht somit ein Übergang vom Hexamer **86** zum Dimer **84** (vgl. Schema 4.7).



Schema 4.7 Schrittweises Aufbrechen des $n\text{-BuLi}$ -Hexamers **86** zum Dimer **84**.

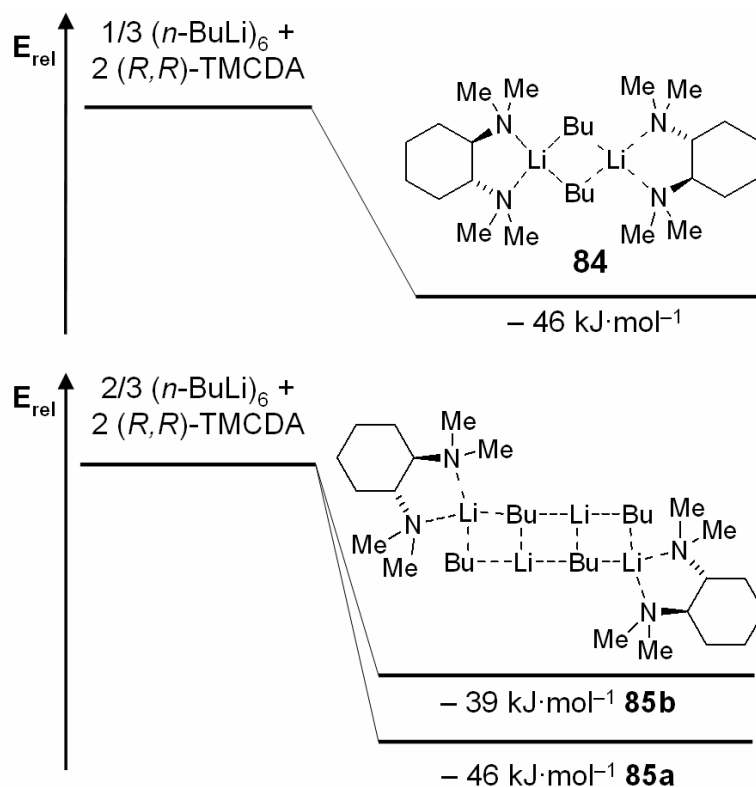


Abb. 4.11 Energetische Verhältnisse der Bildung des Dimers **84** und der Leiterstruktur **85** von $n\text{-Butyllithium}$ [B3LYP/6-31+G(d)].

Quantenmechanische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d) Level zeigen eine thermodynamische Begünstigung des Dimers $[n\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD}]_2$ (**84**) von 46

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber $1/3$ ($n\text{-BuLi}$)₆ und 2 (R,R)-TMCDa und der Leiterstruktur **85a** von $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber $2/3$ ($n\text{-BuLi}$)₆ und 2 (R,R)-TMCDa (Abb. 4.11).^[82] Dies bestätigt die mögliche Isolierung beider Strukturen aus Mischungen von n -Butyllithium und dem Liganden je nach vorliegendem Verhältnis von Ligand und Lithiumalkyl.

Tabelle 4.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der beiden Leiterstrukturen **85a** und **85b**.

Strukturbezeichnung	Leiterstruktur 85a	<i>trans</i> -TMCDa-Leiterstruktur 85b
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{Li}_4\text{N}_4$	$\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{Li}_4\text{N}_4$
Formelmasse	$596.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$596.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1$ (4)	$P\bar{1}$ (2)
Zelldimension	$a = 8.765(3) \text{ Å}$	$a = 13.427(5) \text{ Å}$
	$b = 25.083(8) \text{ Å}$	$b = 13.440(5) \text{ Å}$
	$c = 9.466(3) \text{ Å}$	$c = 24.950(9) \text{ Å}$
	$\beta = 93.771(6)^\circ$	$\alpha = 101.217(9)^\circ$
		$\beta = 95.838(10)^\circ$
		$\gamma = 105.366(11)^\circ$
Zellvolumen	$2076.7(11) \text{ Å}^3$	$4202(3) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 4$
berechnete Dichte	$0.954 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$0.943 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient μ	0.053 mm^{-1}	0.052 mm^{-1}
$F(000)$	672	1344
Kristallgröße	$0.50 \times 0.50 \times 0.30 \text{ mm}^3$	$0.30 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	1.62 bis 25.00°	2.61 bis 24.00°
Indexbereich	$-10 < h < 10$	$-15 < h < 15$
	$-29 < k < 29$	$-15 < k < 15$
	$-11 < l < 11$	$-28 < l < 24$
Anzahl gemessener Reflexe	29729	32682
Unabhängige Reflexe	7321 [$R_{\text{int}} = 0.0467$]	13210 [$R_{\text{int}} = 0.0452$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	7321 / 2 / 446	13210 / 0 / 948
Goodness-of-fit on F^2	1.006	1.028
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0663$, $wR2 = 0.1693$	$R1 = 0.0769$, $wR2 = 0.2097$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0783$, $wR2 = 0.1774$	$R1 = 0.1276$, $wR2 = 0.2336$
Restelektronendichte	0.370 und $-0.186 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.408 und $-0.177 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

4.1.4 Theoretische Studien zur Deprotonierung von Benzol mit *n*-Butyllithium und (*R,R*)-TMCD: Suche nach der reaktiven Spezies

Zu einem der frühesten Einsatzgebiete von Organolithiumverbindungen zählt die dirigierte *ortho*-Metallierung (DoM) von funktionalisierten Aromaten, zu deren Entwicklung besonders *G. Wittig* und *H. Gilman* beigetragen hatten.^[4] Der Verlauf dieser Lithierungen erfolgt im Allgemeinen entsprechen des CIPE Mechanismus über einen vorkoordinierten Komplex, der die hohe Regio- und Stereoselektivitäten bestimmt.^[10] Jedoch werden auch alternative Mechanismen diskutiert, wie beispielsweise allein die Erhöhung der Acidität durch induktive Effekte der jeweiligen funktionellen Gruppen.^[84] Der Mechanismus von CH-aciden Verbindungen ohne funktionelle Gruppe, wie Benzol, ist jedoch noch immer unklar (Abb. 4.12). Generell ist hierbei eine Aktivierung durch starke Liganden, wie TMEDA, notwendig und Reaktionsmechanismen über Ionentripel (*Triple ions*), offene Dimere oder kleinen Aggregaten mit einer freien Koordinationsstelle werden angenommen.^[85] In früheren Experimenten konnte bereits eine Deprotonierung von Benzol durch Kombinationen aus (*R,R*)-TMCD und Lithiumalkylbasen auch in substöchiometrischen Mengen des Amins festgestellt werden.^[17] Im Folgenden soll nun auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen und den oben vorgestellten Molekülstrukturen **84** und **85** die Deprotonierung von Benzol über aggregierte *n*-Butyllithiumverbindungen sowie der monomeren Addukte untersucht und anhand dessen der Einfluss verschiedener Aggregate in Reaktionen diskutiert werden.

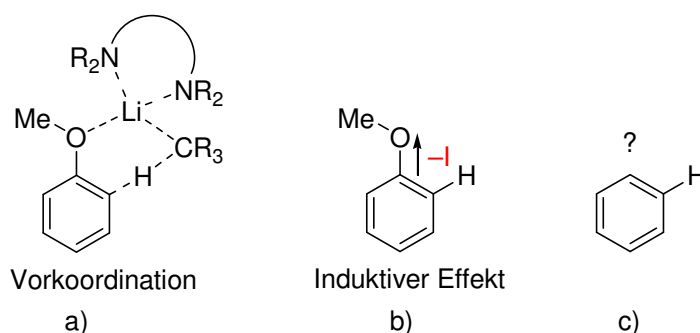


Abb. 4.12 Deprotonierung von Anisol über a) Vorkoordination entsprechend des CIPE und b) Aktivierung durch den induktiven Effekt.

Die Energien mit und ohne Nullpunktskorrektur der quantenchemischen Berechnungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Berechnet wurden dabei die Lithiierung von Benzol über eine hypothetische monomere, sowie der dimeren Verbindung und der halben Leiterstruktur von *n*-Butyllithium und TMCD. Dabei wurden alle Strukturen zunächst auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau optimiert und anschließend eine Frequenzrechnung zur Bestimmung der Natur der Struktur auf dem B3LYP/6-31G Niveau (Minimum oder Übergangszustand) angeschlossen. Zur

Bestimmung der ZPE wurde die Nullpunktskorrektur des niedrigen Niveaus zur SCF Energie hinzuaddiert.^[82]

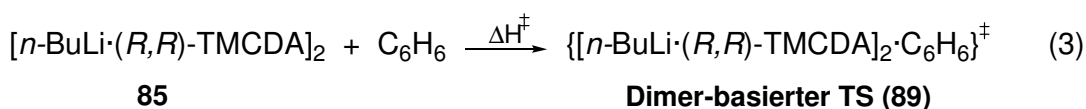
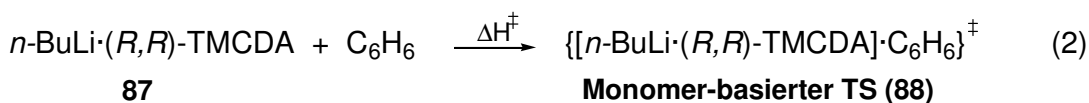
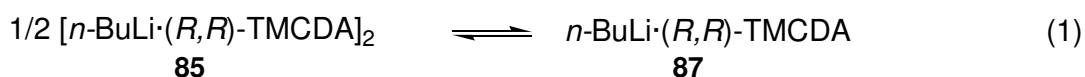
Tabelle 4.4 Energien mit und ohne Nullpunktskorrektur für alle Strukturen im Verlauf der Deprotonierung von Benzol mit *n*-BuLi und (*R,R*)-TMCDA.

Verbindung	Min./TS	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
$[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (85a)	Globales Min.	-1669.212758	-1668.078597
$[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (85b)	Globales Min.	-1669.211363	-1668.076077
(<i>R,R</i>)-TMCDA (9)	Globales Min.	-503.804794	-503.485898
(<i>n</i> -BuLi) ₆ (86)	Globales Min.	-992.374458	-991.633932
$[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (84)	Globales Min.	-1338.422342	-1337.534100
<i>n</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TMCDA (87)	Globales Min.	-669.198069	-668.756822
<i>n</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TMCDA·C ₆ H ₆ (88)	Globales Min.	-901.458747	-900.913492
<i>n</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-TMCDA·C ₆ H ₆ TS	TS	-901.429079	-900.886985
$[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (89)	Globales Min.	-1570.678990	-1569.688346
$[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ TS	TS	-1570.633154	-1569.646184
C ₆ H ₆	Globales Min.	-232.258933	-232.157096
Halbe Leiterstruktur (90)	Globales Min.	-834.594981	-834.028872
Halbe Leiterstruktur · C ₆ H ₆ (91)	Globales Min.	-1066.857484	-1066.188976
Halbe Leiterstruktur · C ₆ H ₆ TS	TS	-1066.816464	-1066.151788

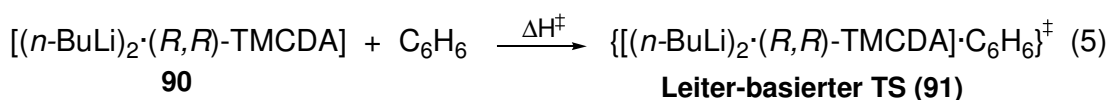
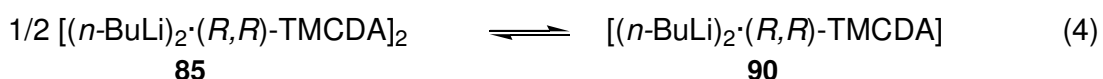
Für die Berechnung der Deprotonierung von Benzol über die jeweiligen Alkyladdukte muss sowohl die Energie für die Deprotonierung als auch für das Aufbrechen der Aggregate betrachtet werden. Prinzipiell ergeben sich daher zwei mögliche Mechanismen: Der erste (A) beruht auf einem vorgelagerten Gleichgewicht zwischen den Aggregaten (Dimer, Leiter) und den monomeren Verbindungen, der zweite (B) auf eine Koordination und anschließender Beteiligung des Benzolmoleküls beim Deaggregationsprozess:

(A) Vorgelagertes Deaggregationsgleichgewicht

Ausgehend von den beiden *n*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA-Strukturen, $[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (**84**) und $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (**85**), ergeben sich drei mögliche Reaktionsprozesse: Im ersten Fall, dem monomeren Mechanismus, bricht das Dimer in einem vorgelagerten Gleichgewicht zu zwei monomeren *n*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA (**87**) auf. Diese koordinieren anschließend Benzol, wobei die Deprotonierung schließlich über $[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA} \cdot \text{C}_6\text{H}_6]^\ddagger$ (**88**) erfolgt (Gl. 1 und 2). Im zweiten Fall findet die Deprotonierung nach Vorkoordination des Dimers durch Benzol über den dimeren Übergangszustand $\{[n\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}^\ddagger$ (**89**) statt (Gl. 3).



Ausgehend von der Leiterstruktur **85** ist ebenfalls in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein Aufbrechen in zwei halbe Leiterstrukturen **90** denkbar. Analog zum Monomer erfolgt dann die Deprotonierung nach Koordination des Benzols über $\{[n\text{-BuLi}]_2\cdot(R,R)\text{-TMCDA}\cdot\text{C}_6\text{H}_6\}^\ddagger$ (**91**) (Gl. 4 und 5). Die entsprechenden Übergangszustände aller untersuchten Reaktionsmechanismen sind in Abb. 4.13 veranschaulicht.



Während der Reaktionsprozess über die dimere Struktur **84** mit $118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die höchste Reaktionsbarriere aufweist, zeigen die Mechanismen über den monomeren Übergangszustand **87** ($71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und über den Leiterstruktur-basierenden Übergangszustand **90** ($90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) etwas niedrigere Barrieren. Jedoch muss für diese auch die Energie berücksichtigt werden, die für das Aufbrechen der jeweiligen Aggregate benötigt wird. Für beide wird hierfür noch eine zusätzliche Energie von $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt, mit einer wahrscheinlich noch höheren Reaktionsbarriere. Somit besitzen alle drei Wege vergleichbare Barrieren, so dass die Deprotonierung über alle drei Wege möglich sein sollte. Am unwahrscheinlichsten dürfte hierbei jedoch der Reaktionsweg über die halbe Leiterstruktur sein, da nach der Bildung der halben Leiter die Koordination eines Ligandmoleküls zum Dimer **84** mit $51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Gl. 6) stark begünstigt ist. Im Falle von katalytischen Mengen des Liganden ist jedoch auch dieser Mechanismus denkbar.

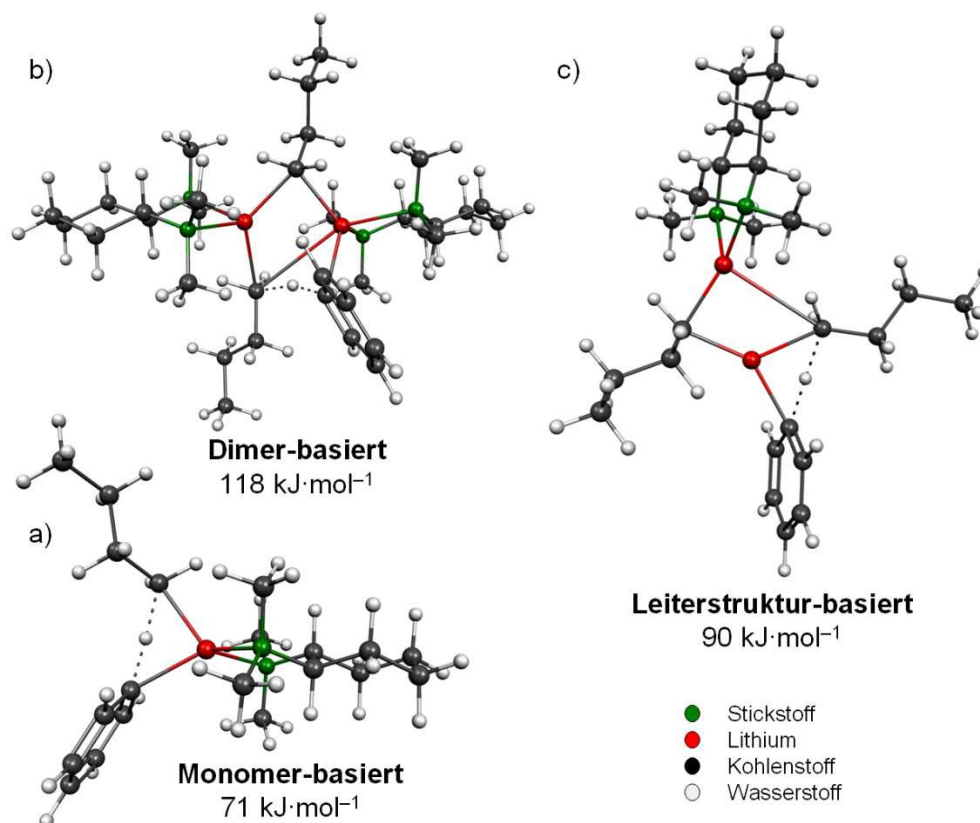
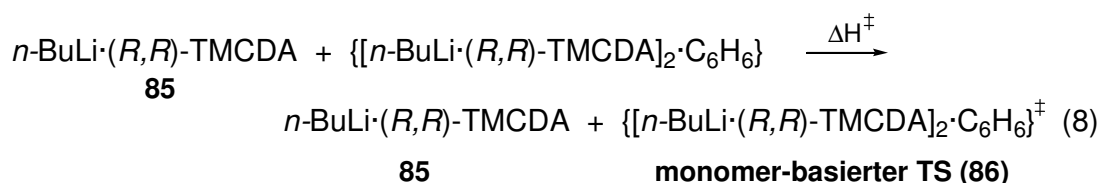
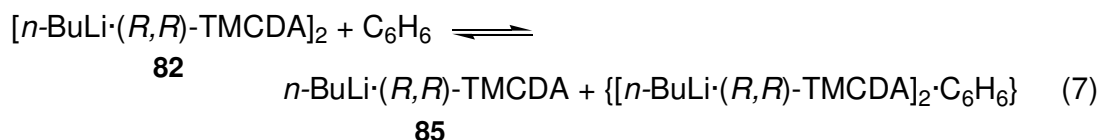


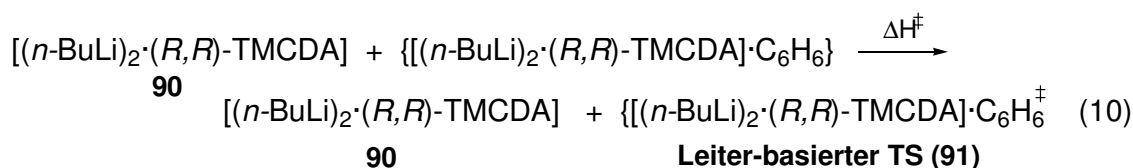
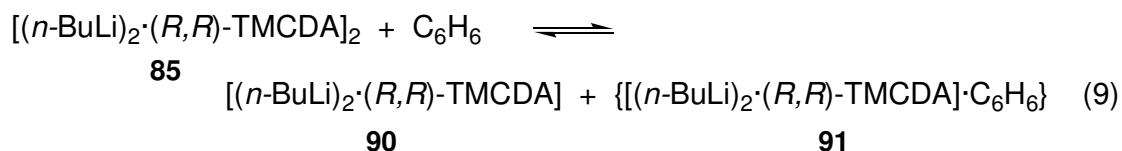
Abb. 4.13 Optimierte Übergangszustände für die Deprotonierung von Benzol über einen Monomer-, Dimer- und Leiterstruktur-basierten Übergangszustand.

B) Deaggregations-/Deprotonierungsprozess

Berücksichtigt man Benzol für das Aufbrechen der Aggregate, so ergeben sich für das Dimer folgende Varianten. Die Deprotonierung kann hierbei analog zu (A) über den dimer-basierten Übergangszustand durch Koordination des Benzols an das Dimer erfolgen ($118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Gl. 3). Eine weitere Möglichkeit ist das Aufbrechen des Dimers durch Annäherung des Aromaten unter Ausbildung des monomeren $n\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD A}$ **87** und einem Monomer koordiniert von Benzol (**88**). Die Deprotonierung erfolgt hierbei ebenfalls über $[n\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD A}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]^{\ddagger}$ (Gl. 7 und 8), wobei für den Gesamtprozess eine Energiebarriere von $124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erforderlich ist.



Im Falle der Leiterstruktur kommt es ebenfalls durch Annäherung von Benzol zum Aufbrechen in die halbe Leiterstruktur **90** und der halben Leiterstruktur koordiniert von Benzol **91**. Die Deprotonierung erfolgt schließlich über $\{[n\text{-BuLi}]_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDA} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}^\ddagger$ mit einer Gesamtbarriere von $144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Gl. 9 und 10).



Während der Reaktionsprozess über die halbe Leiterstruktur mit 144 kJ/mol die höchste Reaktionsbarriere aufweist, zeigen die Mechanismen über den dimeren Übergangszustand ($118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und über den monomeren Übergangszustand ($124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) vergleichbare Barrieren. Die Barriere des monomeren Übergangszustandes wird hierbei beträchtlich vom Aufbrechen des Dimers in die beiden monomeren Spezies beeinflusst. Wie im Falle der vorgelagerten Gleichgewichte ist jedoch auch hier kein eindeutig begünstigter Mechanismus zu erkennen.

Zur Untersuchung eines möglichen Reaktionsprozesses über die intakte Leiterstruktur wurden analoge Berechnungen mit Methyllithium durchgeführt. Diese zeigten jedoch eine sehr hohe Barriere für die Deprotonierung an der sehr kompakten Leiterstruktur, so dass auch dieser Prozess für die sterisch anspruchsvollere *n*-Butyllithium-Struktur ausgeschlossen werden kann.

Die Berechnungen der Deprotonierung von Benzol über verschiedene *n*-Butyllithium- (R,R) -TMCDA-Aggregate ergeben somit keinen eindeutig begünstigten Mechanismus. Studien zur Kinetik der Deprotonierung von Benzol mit *n*-BuLi-TMEDA-Mischungen von *D. B. Collum* und Mitarbeiter weisen auf einen dimeren Reaktionsprozess hin.^[85a]

4.2 Experimentelle und quantenchemische Untersuchung der Lithiierung weiterer Amine

Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben wird (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] beim Auftauen einer Mischung mit *tert*-Butyllithium auf Raumtemperatur selektiv an einer seiner Methylgruppen deprotoniert. Auch andere Lithiumalkyle (*n*-BuLi, *s*-BuLi, *i*-PrLi) reagierten gleichermaßen unter milden Reaktionsbedingungen. Diese einfache Lithiierung ist überraschend, da eine derartige Reaktion von Methylaminen nur in wenigen Fällen bekannt ist und dabei meist eine längere Reaktionszeit, stärkere Basen und/oder höhere Reaktionstemperaturen benötigt. Für TMEDA (**5**) und PMDTA (**7**) ist ebenfalls eine α -Deprotonierung ihrer Methylgruppe beschrieben.^[43] Es stellt sich daher die Frage, ob auch andere strukturverwandte Diamine oder Triamine eine derartige Deprotonierung ihrer Methylgruppe unter milden Reaktionsbedingungen eingehen und zudem, welche Voraussetzungen für eine solche Lithiierung erforderlich sind.

4.2.1 *N,N'*-Dimethylpiperazin

In vorangehenden Arbeiten im Rahmen der Diplomarbeit wurden bereits Strukturuntersuchungen von Lithiumorganen mit *N,N'*-Dimethylpiperazin (**67**) durchgeführt. Dabei konnte bereits ein Koordinationspolymer, $[(t\text{-BuLi})_2 \cdot (N,N'\text{-Dimethylpiperazin})]_\infty$ (**92**), aus *tert*-Butyllithium und dem Liganden **67** im Kristall isoliert werden (Abb. 4.14).^[26] Dieses besteht dabei aus zentralen *t*-BuLi-Dimeren, die über zwei Ligandmoleküle mit weiteren Dimeren zu einem Koordinationspolymer verknüpft sind. Die *N,N'*-Dimethylpiperazin-Moleküle sind dabei senkrecht zueinander orientiert, wodurch sich eine Zick-Zack-Anordnung der Ketten ergibt. Verbindung **92** ist das erste Koordinationspolymer von *t*-BuLi, das sonst aufgrund seines räumlichen Anspruchs eher zur Bildung kleinerer Aggregate (Dimere, Monomere) tendiert.^[17,24,26] Beim Aufwärmen des Koordinationspolymers auf Raumtemperatur konnte jedoch keine Deprotonierung in Lösung analog zu (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] beobachtet werden.

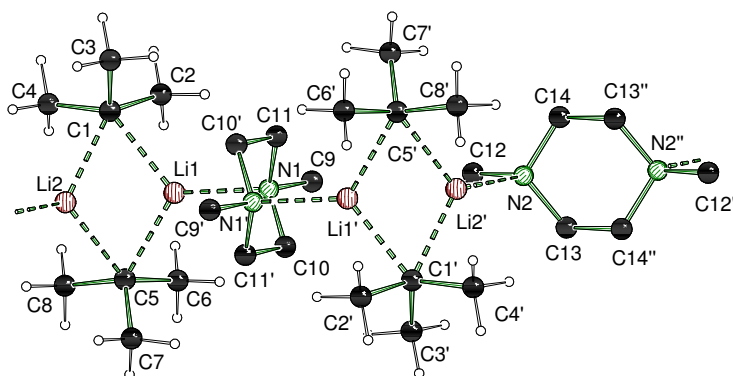


Abb. 4.14 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(t\text{-BuLi})_2 \cdot (N,N'\text{-Dimethylpiperazin})]_\infty$ (**92**) im Kristall.

Warum wird nun *N,N'*-Dimethylpiperazin im Gegensatz zu (*R,R*)-TMCDa durch *t*-BuLi nicht lithiiert? Quantenchemische Rechnungen auf der Basis der Molekülstruktur **6** sollten Einblick in den Verlauf der Deprotonierung ausgehend von einem dimeren Aggregat sowie von einem Monomer geben. Während monomeres *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDa (**80**) um 14 kJ·mol⁻¹ günstiger ist als 0.25 (*t*-BuLi)₄ und (*R,R*)-TMCDa, wird für die Bildung eines monomeren *t*-BuLi·*N,N'*-Dimethylpiperazin ausgehend von 0.25 (*t*-BuLi)₄ und *N,N'*-Dimethylpiperazin (**67**) 36 kJ·mol⁻¹ benötigt, was auch durch entropische Effekte nicht aufgebracht werden kann. Nimmt man dennoch die Bildung der monomeren Modellverbindung *t*-BuLi·*N,N'*-Dimethylpiperazin an, so zeigt eine α-Lithiierung eine Barriere von 131 kJ·mol⁻¹. Eine Deprotonierung ausgehend von der dimeren Modellverbindung [(*t*-BuLi)₂·(*N,N'*-Dimethylpiperazin)₂] – in Anlehnung an die Molekülstruktur des Koordinationspolymers **92** – ergibt ebenfalls eine Energiebarriere von 132 kJ·mol⁻¹, die sich lediglich um den Betrag von 10 kJ·mol⁻¹ verringert, der durch die Bildung des Dimers aus 0.5 (*t*-BuLi)₄ und zwei *N,N'*-Dimethylpiperazin (**67**) frei wird (Abb. 4.15).^[86,87] *N,N'*-Dimethylpiperazin wird somit durch *t*-BuLi nicht lithiiert, da monomere Molekülstrukturen bzw. Übergangszustände nur schlecht stabilisiert werden und ein entsprechender Dimer-basierter Übergangszustand ebenfalls noch energetisch zu hoch liegt.

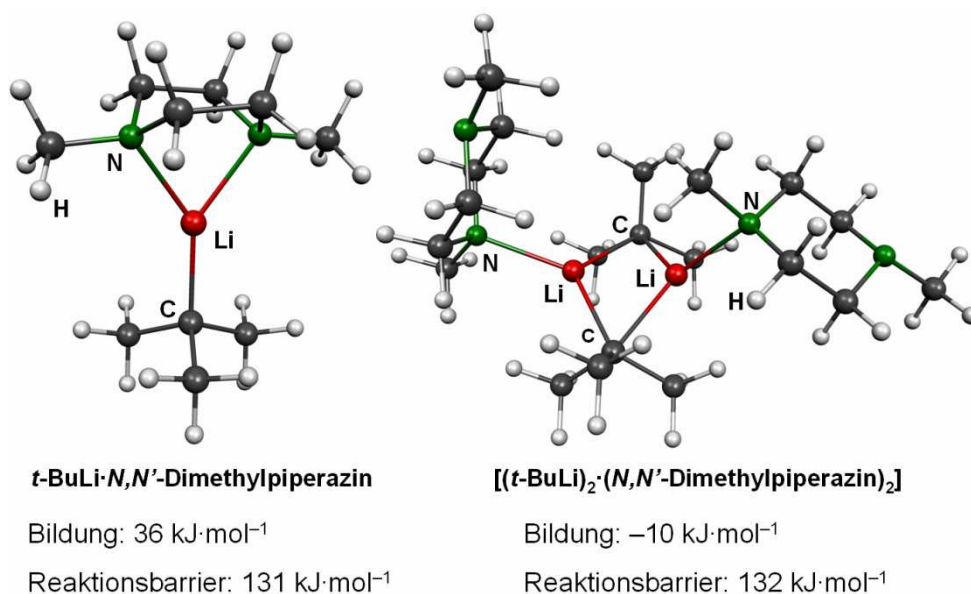


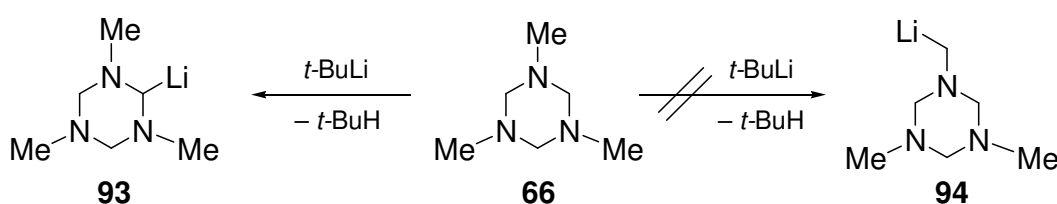
Abb. 4.15 Deprotonierung von *N,N'*-Dimethylpiperazin (**67**) über ein monomeres und dimeres Addukt: Optimierte Ausgangsstrukturen der Lithiierung, sowie die relativen Energien ihrer Bildung und der von ihnen ausgehenden Übergangszustände; [B3LYP/6-31+G(d)].^[82]

Die ungünstige Bildung kann dabei auf die Konformation des Piperazins **67** zurückgeführt werden. Wie aus Abb. 4.15 hervorgeht ist zu einer zweifachen Koordination (Monomer) eine Konformationsänderung von der günstigeren Sessel- hin zur Wannenkonformation nötig, die mit einem Energieverlust von $41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ einhergeht. Die erhöhte Barriere im Übergangszustand im Vergleich zu (*R,R*)-TMCDA resultiert zudem aus der weiteren Entfernung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Wasserstoffatom der Methylgruppe. So zeigten diese im monomeren *t*-BuLi·*N,N'*-Dimethylpiperazin einen Abstand von 4.399 \AA und in der dimeren Modelverbindung einen Abstand von 4.169 \AA – gleicher Abstand wie in der polymeren Kristallstruktur **92** – während im monomeren *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**80**] ein Kontakt von lediglich 3.377 \AA beobachtet wurde.

Diese Beobachtungen zeigen, dass für eine direkte Deprotonierung von tertiären Methylaminen nicht nur die Vorkoordination des Amins an das Lithiumalkyl gegeben sein muss, sondern auch die räumliche Nähe zwischen den reaktiven Gruppen. Nur das Vorhandensein beider Kriterien führt zu einem ausreichenden Herabsetzen der Reaktionsbarriere und einer möglichen Deprotonierung unter milden Reaktionsbedingungen.

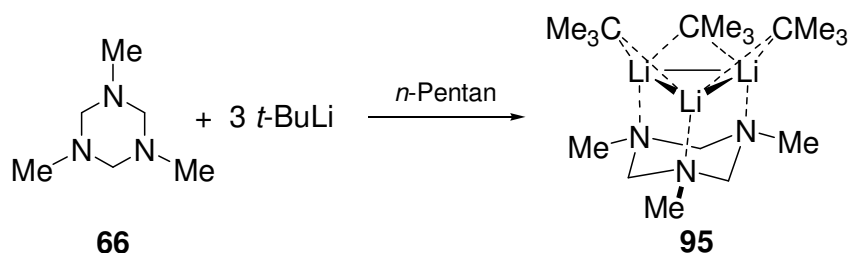
4.2.2 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin

Ein weniger häufig verwendeter Ligand ist das dreizählige 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**). Untersuchungen von *N. W. Mitzel* und Mitarbeiter zeigten eine Methylierung des Liganden bei Aufwärmen einer Lösung mit *tert*-Butyllithium auf Raumtemperatur. Die Lithiierung findet hierbei jedoch nicht an der Methylgruppe zu **94**, sondern selektiv an der Methylenbrücke zwischen den Stickstoffzentren zu Produkt **93** statt (Schema 4.8).^[88] TMDA (**26**), mit analoger MeNCH₂NMe-Baueinheit zeigte hingegen eine selektive Deprotonierung an den Methylgruppen.^[43e] Zur Aufklärung dieses unerwarteten Reaktionsverlaufes sollte daher eine Zwischenstufe der Deprotonierungsreaktion im Kristall isoliert werden.



Schema 4.8 Deprotonierung der Methylenbrücke des Triazacyclohexans **66**.

Eine Lösung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**) in *n*-Pentan wurden bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit drei Äquivalent einer Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan überschichtet. Beim Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildeten sich blockförmige, farblose Kristalle der Verbindung (**95**). Abb. 4.16 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **95**, Tabelle 4.5 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Verbindung **95** wurde auch mit unterschiedlichen *t*-BuLi-Konzentrationen erhalten.^[89]



Schema 4.9 Darstellung von $[(t\text{-BuLi})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (**95**).

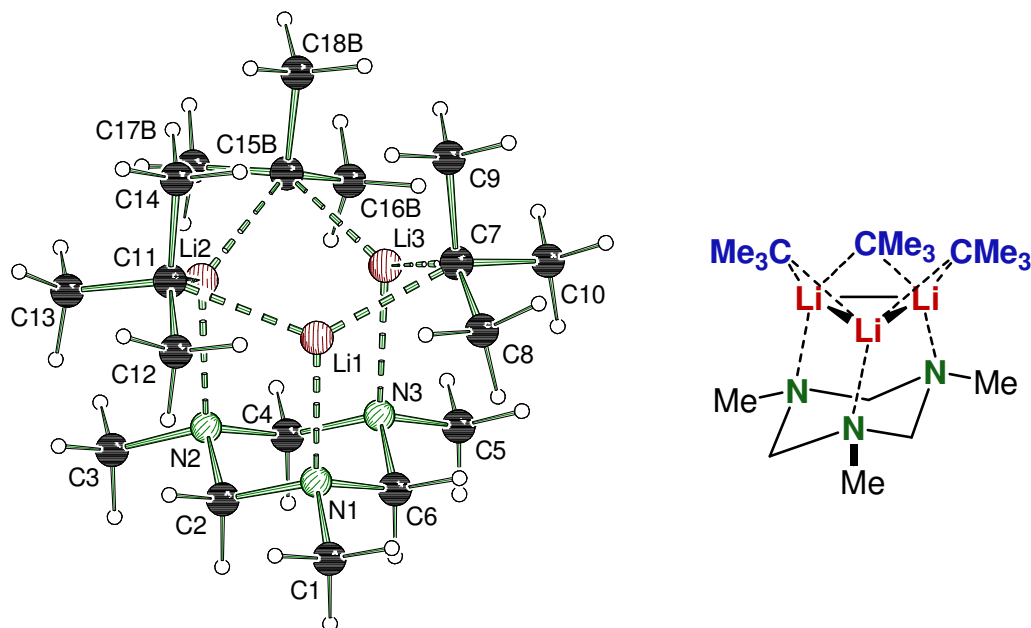


Abb. 4.16 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (**95**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur das Hauptisomer dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Li1–C7 2.169(16), Li1–C11 2.168(15), Li2–C11 2.211(15), C(15B)–Li(3) 2.093(14), C(15B)–Li(2) 2.292(18), Li3–C7 2.182(13), Li1–N1 2.163(6), Li2–N2 2.156(16), Li3–N3 2.190(11), Li(1)–Li(3) 2.563(13), Li(1)–Li(2) 2.536(14), Li(2)–Li(3) 2.529(8), C(7)–C(6) 3.616(13), C(7)–C(1) 4.371(11), C(7)–C(5) 4.384(15); Li1–C7–Li3 72.2(4), Li1–C11–Li2 70.8(4), Li(3)–C(15B)–Li(2) 70.3(4); (rechts) schematische Darstellung von $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (x).

$[(t\text{-BuLi})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (**95**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Verbindung **95** besteht aus drei *tert*-Butyllithiummolekülen, die durch den dreizähligen Liganden zu einem hochsymmetrischen Aggregat (pseudo C_{3v} -Symmetrie) koordiniert werden. Die Symmetrie wird jedoch durch Fehlordnung der C(15)-Methylgruppe gebrochen. Alle Atome der Methylgruppe (C15 – C18) wurden mittels Splitmodell mit einem Belegungsgrad von 0.6 und 0.4 verfeinert, wobei das Hauptisomer in Abb. 4.16 dargestellt ist. Die Lithiumzentren ordnen sich direkt über den Stickstoffatomen des Liganden an und bilden dadurch ein nahezu gleichschenkliges Dreieck [Li–Li-Abstände 2.529(8) – 2.563(12) Å]. Wie der Triazacyclohexanring zeigt der Sechsring aus den Lithium- und carbanionischen Zentren eine sesselförmige Anordnung. Die Lithiumatome weisen jeweils drei Kontakte auf: zwei zu den carbanionischen Zentren und einen zum Stickstoffatom des Triazacyclohexans **66**.

Interessanterweise koordinieren die carbanionischen Gruppen nicht – wie für Polyederstrukturen bekannt – μ_3 -verbrückend an die Li_3 -Dreiecksfläche, sondern binden lediglich an zwei der Lithiumatome, wodurch sich die Sechsringanordnung der Lithium- und Kohlenstoffatome ergibt. Die Li–C-Abstände variieren zwischen 2.093(14) und 2.292(18) Å, die Li–N-Abstände zwischen 2.156(16) und 2.190(11) Å

und liegen somit zwischen jenen bekannter monomerer und dimerer Lithiumalkylverbindungen.^[7,24-26] Auffallend sind auch die kurzen Li–C_β-Abstände [2.393(14)–2.495(15) Å], die auf zusätzliche stabilisierende Wechselwirkungen aufgrund der ekliptischen Anordnung der Methylgruppen der *tert*-Butyleinheit hinweisen.

Die Recherche in der Cambridge Crystallographic Database zeigt, dass Verbindung **95** mit seinen drei *tert*-Butylgruppen koordiniert an einem Liganden ein bisher unbekannter Strukturtyp für lithiumorganische Verbindungen ist. Bei diesen ist die Zahl symmetrischer Moleküle, wie Dimere oder Tetramere, wesentlich ausgeprägter als die der unsymmetrischen Verbindungen.^[7] Bisher sind nur wenige Lithiumalkyladdukte mit drei Lithiumalkyleinheiten im Molekül bekannt.^[90]

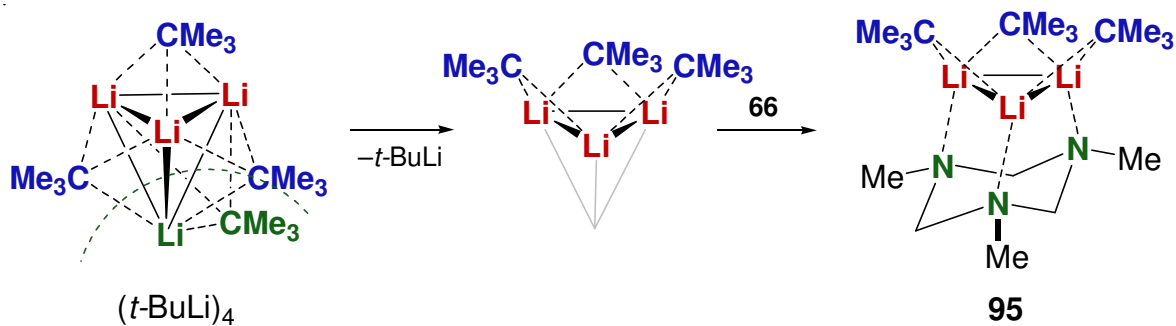
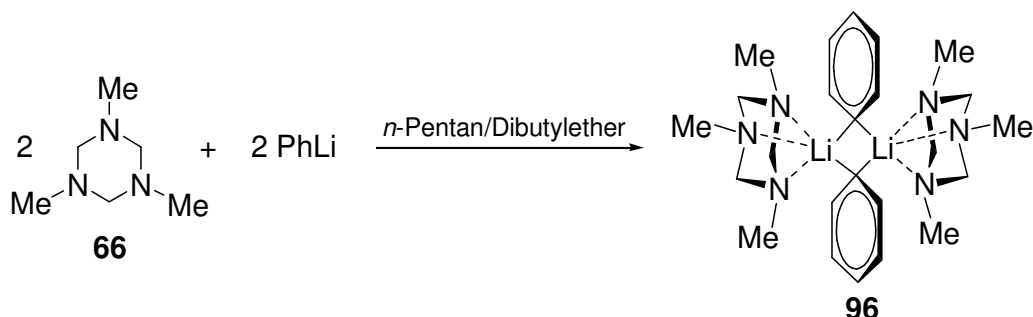


Abb. 4.17 Bildung von monomeren Alkyl lithiumverbindungen durch Herausschneiden einer Ecke des Tetraeders.

In einem Gedankenexperiment, legt [(*t*-BuLi)₃·C₆H₁₅N₃] (**95**) mit seiner außergewöhnlichen Struktur eine weitere Möglichkeit für die Deaggregation der oligomeren Lithiumorganyle nahe. Im Allgemeinen wird angenommen, dass das Aufbrechen zum Monomer über dimere Zwischenstufen erfolgt, die ihrerseits wieder zu Monomeren aufbrechen. Bei Betrachtung von **95** liegt jedoch ein weiterer Mechanismus nahe: Ausgehend von tetramerem (*t*-BuLi)₄ erhält man ein Monomer durch Herausschneiden einer Ecke des Tetraeders (Abb. 4.17). Dies kann beispielsweise durch Zugabe eines starken Liganden wie (–)-Sparteïn (**8**) oder (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] erfolgen, die bekanntermaßen in der Lage sind, Monomere im Kristall zu bilden.^[26] Die drei verbleibenden *t*-BuLi-Gruppen können schließlich durch einen dreizähligen Liganden stabilisiert werden, wie man es im Fall von Verbindung **95** im Experiment findet.

In analoger Weise entsteht beim Überschichten einer Lösung des Triazacyclohexans **66** in *n*-Pentan mit einer äquimolaren Lösung von Phenyllithium in Dibutylether die dimere Verbindung (PhLi·C₆H₁₅N₃)₂ (**96**) als nadelförmige Kristalle an der

Phasengrenze bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abb. 4.18 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **96**, Tabelle 4.5 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[89]



Schema 4.10 Darstellung von $(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (**96**).

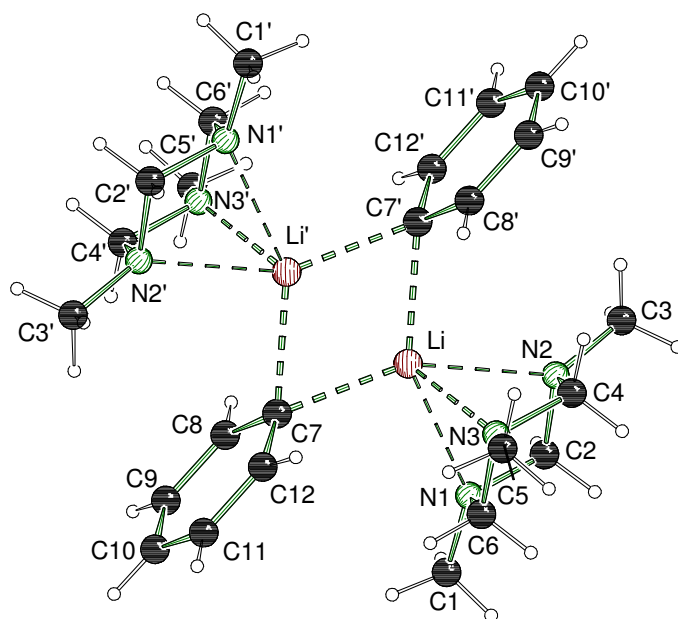


Abb. 4.18 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (**96**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel [°] (Symmetrioperation: $-x+1, -y+1, -z+1$): Li–C7' 2.234(4), Li–N1 2.455(4), Li–N2 2.442(4), Li–N3 2.133(4); Li–C7–Li' 66.40(13), C7–Li–C7' 113.60(13).

Verbindung **96** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Das Dimer besitzt ein Inversionszentrum im Zentrum des für dimere Organolithiumverbindungen typischen Li–C–Li–C-Vierlings. Aufgrund der Symmetrie, zeigt dieser Ring jedoch im Gegensatz zu den meisten Dimeren keine Deformation von der Planarität (Summe der Winkel: 360°).^[7] Die Li–C-Abstände im Vierring betragen 2.211(3) und 2.237(3) Å, die Li–N-Abstände variieren zwischen 2.133(3) und 2.457(3) Å. Insgesamt weisen beide Lithiumatome fünf Kontakte auf, wobei zwei der Li–N-Abstände zum Liganden stark verlängert sind. Neben $[\text{PhLi} \cdot (-)\text{-Sparteinein}]_2$, einem $(-)\text{-Sparteinein}$ -Surrogat- und TMEDA-Addukt ist **96** ein seltenes Beispiel einer dimeren Phenyllithiumstruk-

tur.^[24,25d,91] Interessanterweise bildet der dreizählige Ligand PMDTA mit PhLi eine monomere Struktur, in der alle Stickstoffatome das Lithiumatom koordinieren.^[26a]

Tabelle 4.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **95**, **96** und **98**.

Strukturbezeichnung	$[(t\text{-BuLi})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (95)	$(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (96)	$[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_\infty$ (98)
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Li}_3\text{N}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Li}_2\text{N}_6$	$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{Li}_4\text{N}_6$
Formelmasse	$321.37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$426.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$514.63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (4)	$P2_1/c$ (14)	$C2/c$ (15)
Zelldimension	$a = 9.104(7) \text{ Å}$ $b = 14.593(10) \text{ Å}$ $c = 9.480(5) \text{ Å}$ $\beta = 116.599(10)^\circ$	$a = 7.764(10) \text{ Å}$ $b = 18.85(2) \text{ Å}$ $c = 9.401(13) \text{ Å}$ $\beta = 109.25(5)^\circ$	$a = 38.956(8) \text{ Å}$ $b = 11.697(2) \text{ Å}$ $c = 17.260(5) \text{ Å}$ $\beta = 115.314(4)^\circ$
Zellvolumen	$1126.2(12) \text{ Å}^3$	$1299(3) \text{ Å}^3$	$7109(2) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 4$	$Z = 8$
berechnete Dichte	$0.948 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.091 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0.962 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient μ	0.053 mm^{-1}	0.065 mm^{-1}	0.055 mm^{-1}
$F(000)$	360	464	2304
Kristallgröße	$0.50 \times 0.50 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.50 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	2.50 bis 24.00°	2.16 bis 25.00°	1.16 bis 25.00°
Indexbereich	$-10 < h < 10$ $-16 < k < 16$ $-9 < l < 10$	$-9 < h < 9$ $-22 < k < 22$ $-11 < l < 11$	$-46 < h < 46$ $-13 < k < 13$ $-20 < l < 18$
Anzahl gemessener Reflexe	6239	9889	32599
Unabhängige Reflexe	3459 [$R_{\text{int}} = 0.0341$]	2280 [$R_{\text{int}} = 0.0368$]	6258 [$R_{\text{int}} = 0.0841$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3459 / 1 / 239	2280 / 0 / 148	6258 / 0 / 417
Goodness-of-fit on F^2	1.078	1.028	1.024
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0668$ $wR2 = 0.1642$	$R1 = 0.0454$ $wR2 = 0.1043$	$R1 = 0.0671$ $wR2 = 0.1543$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1038$ $wR2 = 0.1880$	$R1 = 0.0646$ $wR2 = 0.1144$	$R1 = 0.1200$ $wR2 = 0.1810$
Restelektronendichte	0.194 und $-0.148 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.192 und $-0.146 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.277 und $-0.175 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

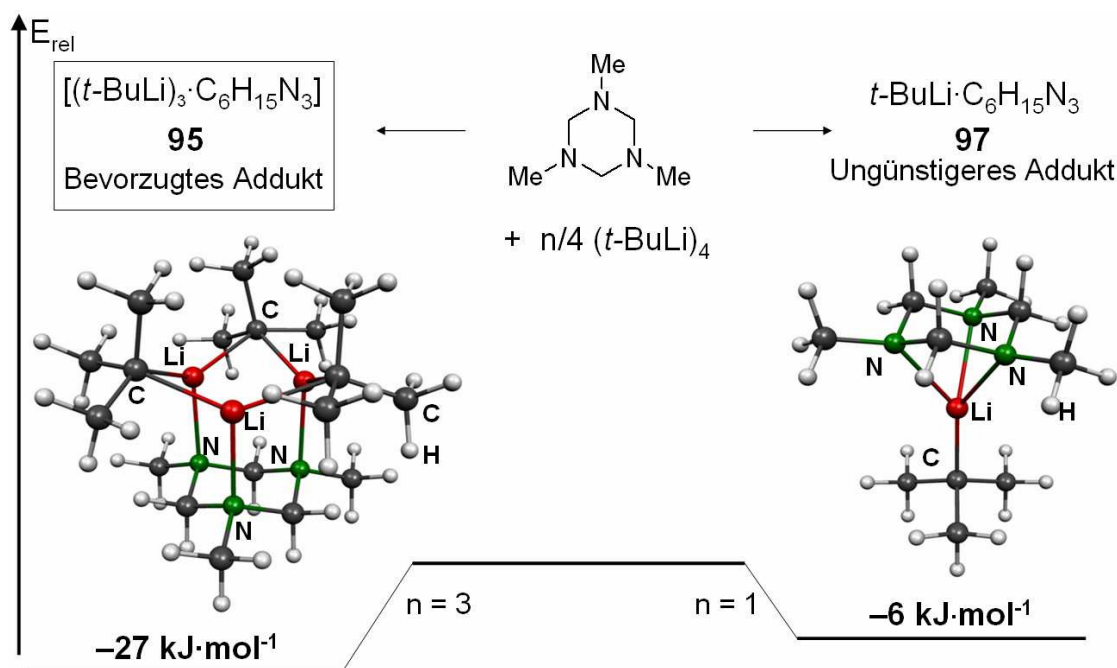
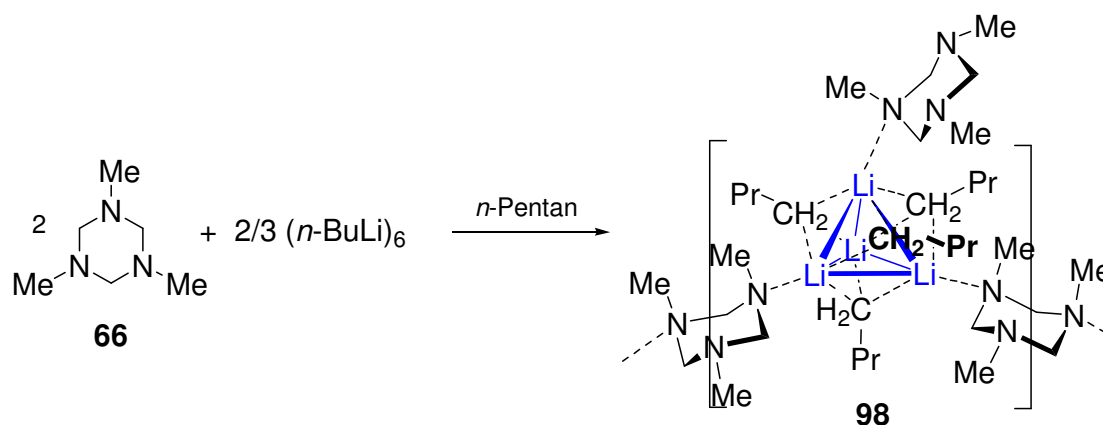


Abb. 4.19 Relative Energien (ΔH) von $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot C_6H_{15}N_3]$ (**95**) und monomerem $t\text{-BuLi} \cdot C_6H_{15}N_3$ (**97**) im Vergleich zum Triazacyclohexan **66** und $(t\text{-BuLi})_4$.

Betrachtet man $t\text{-BuLi}$, so ist eine dimere Struktur analog zu $(\text{PhLi} \cdot C_6H_{15}N_3)_2$ (**96**) aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyllithium Einheiten nicht möglich. Dies wird durch DFT Studien bestätigt, die für das dimere $[t\text{-BuLi} \cdot C_6H_{15}N_3]_2$ keinen stationären Punkt aufweisen. Dennoch ist neben $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot C_6H_{15}N_3]$ (**95**) auch eine monomere Molekülstruktur $t\text{-BuLi} \cdot C_6H_{15}N_3$ (**97**) und ein Koordinationspolymer mit zentralen $t\text{-BuLi}$ -Dimeren, die durch zwei Liganden miteinander verknüpft sind, denkbar. Eine derartige polymere $t\text{-BuLi}$ -Struktur konnte bereits mit N,N' -Dimethylpiperazin (**67**) als Ligand nachgewiesen werden (Abb. 4.14).^[26f]

Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau erwiesen $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot C_6H_{15}N_3]$ (**95**) als stabilsten Strukturtyp mit einer energetischen Begünstigung von $27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber $3/4$ der tetrameren Grundstruktur $(t\text{-BuLi})_4$ und einem Molekül des Triazacyclohexanliganden **66**. Analog ist das monomere $t\text{-BuLi} \cdot C_6H_{15}N_3$ (**97**) um $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber $1/4 (t\text{-BuLi})_4$ und einem Molekül Amin begünstigt (Abb. 4.19). Eine zusätzliche Zusammenlagerung zum unsymmetrischen Dimer $[(t\text{-BuLi})_2 \cdot (C_6H_{15}N_3)_2]$ als Modellsystem für das Koordinationspolymer liefert weitere $19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das Vorliegen des Polymers kann jedoch aufgrund der experimentell festgestellten, guten Löslichkeit in Pentan ausgeschlossen werden.

Eine ebenfalls polymere Struktur bildet sich mit *n*-Butyllithium und einem Unterschuss des Liganden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Pentan/Hexan aus. Abb. 4.20 und Abb. 4.21 zeigen die Molekülstruktur von Verbindung $[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_{\infty}$ (**98**), Tabelle 4.5 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.11 Darstellung von $[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_{\infty}$ (**98**).

$[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_{\infty}$ (**98**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $C2/c$. Zentrales Strukturmotiv bildet ein Lithiumtetraeder, dessen Li–Li–Abstände (Seitenlängen) zwischen 2.427(6) und 2.605(6) Å variieren. Die Li–Li–Li–Winkel des Tetraeders liegen im Bereich von 57.32(17) und 64.18(18)° und weichen somit geringfügig vom idealen Winkel von 60° ab. Typisch für tetramere Alkyl-lithiumstrukturen werden die Li_3 -Flächen des Tetraeders von den carbanionischen Zentren der Butylgruppen μ_3 -überkappt mit Li–C-Abständen zwischen 2.172(5) und 2.293 Å.^[7] Wie für Lithiumpolyeder bekannt finden sich in Verbindung **98** verkürzte Li–C $_{\beta}$ -Abstände, die auf weitere stabilisierende Wechselwirkungen zur besseren Ladungsverteilung zurückgeführt werden.

Im Kristall werden drei der vier Lithiumatome durch den Aminliganden **66** koordiniert und somit ihre Koordinationssphäre abgesättigt. Interessanterweise nehmen die Methylgruppen des Amins zur Koordination an die Lithiumatome die axiale Position am Triazacyclohexan **66** ein. Mit dem Lithiumtetraeder rückt somit der sterisch anspruchsvollere Substituent in die äquatoriale Position. Aus sterischen Gründen bleibt das vierte Lithiumatom (Li_3 , Abb. 4.20) dreifach koordiniert.

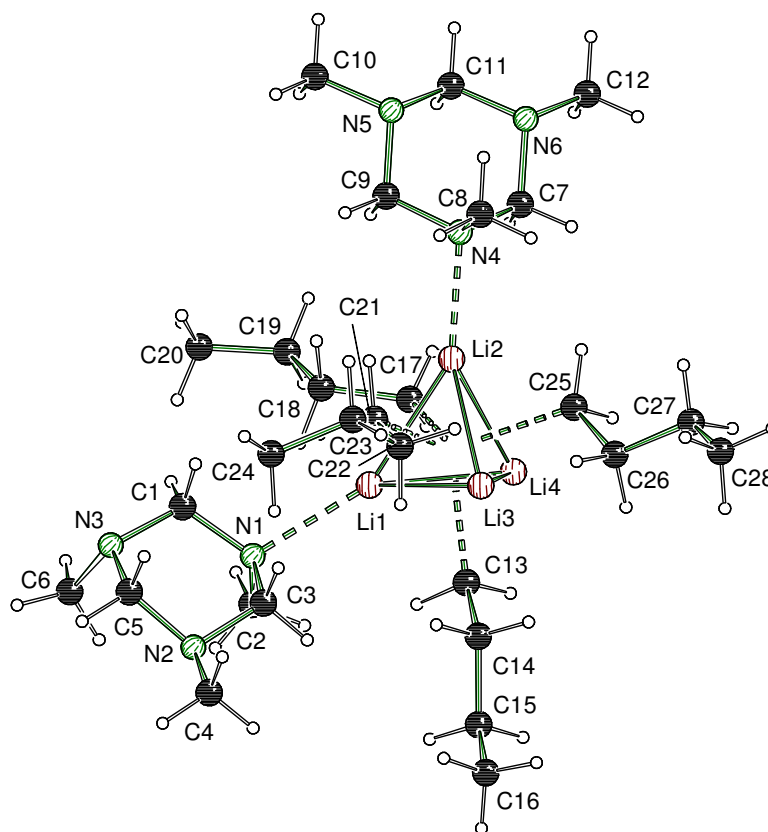


Abb. 4.20 Asymmetrische Einheit und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von $[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_\infty$ (**98**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Die Fehlordnung der Butylgruppe C25–C28 wurde zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Li(4')–N(3) 2.193(4), Li(1)–N(1) 2.335(5), Li(2)–N(4) 2.171(5), Li(4)–Li(3) 2.427(6), Li(4)–Li(2) 2.529(6), Li(4)–Li(1) 2.605(6), Li(2)–Li(3) 2.466(6), Li(2)–Li(1) 2.603(6), Li(1)–Li(3) 2.434(6), Li(2)–C(17) 2.259(5), Li(2)–C(21) 2.283(5), Li(2)–C(25) 2.293(5), Li(4)–C(13) 2.249(5), Li(4)–C(17) 2.291(5), Li(4)–C(25) 2.296(5), Li(1)–C(17) 2.268(5), Li(1)–C(21) 2.285(5), Li(1)–C(13) 2.345(5), Li(1)–C(18) 2.511(5), Li(3)–C(25) 2.172(5), Li(3)–C(21) 2.192(5), Li(3)–C(13) 2.201(6), Li(3)–C(22) 2.416(5), Li(3)–C(14) 2.578(5); Li(3)–Li(4)–Li(2) 59.63(17), Li(3)–Li(4)–Li(1) 57.72(17), Li(2)–Li(4)–Li(1) 60.91(16), Li(3)–Li(2)–Li(4) 58.13(17), Li(3)–Li(2)–Li(1) 57.32(17), Li(4)–Li(2)–Li(1) 60.99(16), Li(3)–Li(1)–Li(2) 58.50(17), Li(3)–Li(1)–Li(4) 57.46(17), Li(2)–Li(1)–Li(4) 58.10(16), Li(4)–Li(3)–Li(1) 64.81(18), Li(4)–Li(3)–Li(2) 62.24(18), Li(1)–Li(3)–Li(2) 64.18(18).

In der Molekülstruktur erfolgt über zwei der drei Triazacyclohexanliganden **66** eine Verkettung der benachbarten Li_4 -Tetraeder, so dass sich im Kristall eine polymere Struktur ergibt. Die Li–N-Abstände variieren dabei zwischen 2.171(5) und 2.335(5) Å, wobei der längste Abstand zu der Koordination des benachbarten Tetraeders führt. Dieser Kontakt ist in der asymmetrischen Einheit in Abb. 4.20 nicht dargestellt. Abb. 4.21 zeigt diese Verknüpfung anhand eines eindimensionalen Ausschnitts des Koordinationspolymers. Die eindimensionale Struktur ergibt sich dabei dadurch, dass nur zwei der drei Liganden zu der Verkettung beitragen und jeweils nur über zwei der drei Stickstoffatome eine koordinative Bindung eingehen. Der Aminligand am

Lithiumatom Li2 koordiniert so nur über eines seiner drei Stickstoffatome und sorgt somit für keine weitere Verzweigung.

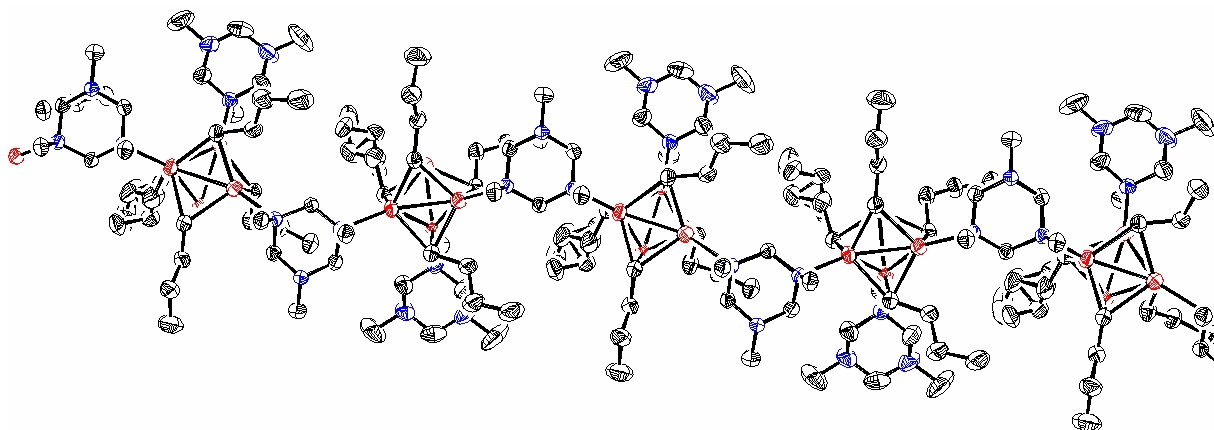


Abb. 4.21 Verknüpfung der *n*-Butyllithium-Tetramere zu polymerem $[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_\infty$ (**98**); Ortep-Darstellung mit thermischen Auslenkungsellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Ein analoger Kristallisationsversuch mit Methyllithium und dem Triazacyclohexan **66** in Pentan/Diethylether ergab Kristalle des Etheradduktes.^[92] Der Aminligand ist folglich nicht in der Lage den stabilen Methyllithium-Tetraeder aufzubrechen und mit Ether in Konkurrenz zu treten. Eine ausführliche Diskussion dieser Methyllithiumstruktur in Zusammenhang mit Stabilisierungseffekten in lithiumorganischen Verbindungen findet sich in Kapitel 4.6.1.

α -Lithiierung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (66**)**

Aufgrund der von *N. W. Mitzel* und Mitarbeitern beobachteten regioselektiven Lithiierung der Methylenbrücke des Liganden **66** (Schema 4.8), stellte sich nun die Frage, ob sich der Reaktionsverlauf und die beobachtete Selektivität dieser Deprotonierung durch die gezeigten Strukturen erklären lassen.^[88] Um Einblick in die ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurden DFT-Studien auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau durchgeführt.^[82] Hierbei wurden Mechanismen der Lithiierung der Methyl- und der Methylengruppe ausgehend von der Molekülstruktur **95** und dem hypothetischen, monomeren $t\text{-BuLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ **97** berechnet. Die Reaktionsbarrieren für beide möglichen Mechanismen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Die Berechnungen zeigen dabei, dass bei einem Verlauf über $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (**95**) die Deprotonierung der Methylenbrücke eine um $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ niedrigere Barriere als die entsprechende Deprotonierung der Methylgruppe (vgl. Abb. 4.22). Über den

monomeren Übergangszustand ist die Lithiierung der Methylenbrücke ebenfalls um 7 kJ·mol⁻¹ begünstigt. Beide Mechanismen besitzen ausreichend niedrige Barrieren um den Ablauf der Reaktion bei Raumtemperatur zu gewährleisten, so dass beide Reaktionswege möglich sind. Welcher Pfad letztendlich eingeschlagen wird, hängt davon ab, ob sich zwischen [(*t*-BuLi)₃·C₆H₁₅N₃] (**95**) und der monomeren Spezies **97** ein Gleichgewicht einstellen kann. Ist jedoch die Barriere zwischen beiden Spezies zur Gleichgewichtseinstellung zu hoch, so wird die Reaktion über das energetisch günstigere [(*t*-BuLi)₃·C₆H₁₅N₃] (**95**) (Abb. 4.22) verlaufen. Insgesamt bevorzugen jedoch beide Mechanismen die Deprotonierung der Methylenbrücke, was die experimentell nachgewiesenen Ergebnisse bestätigt.^[89]

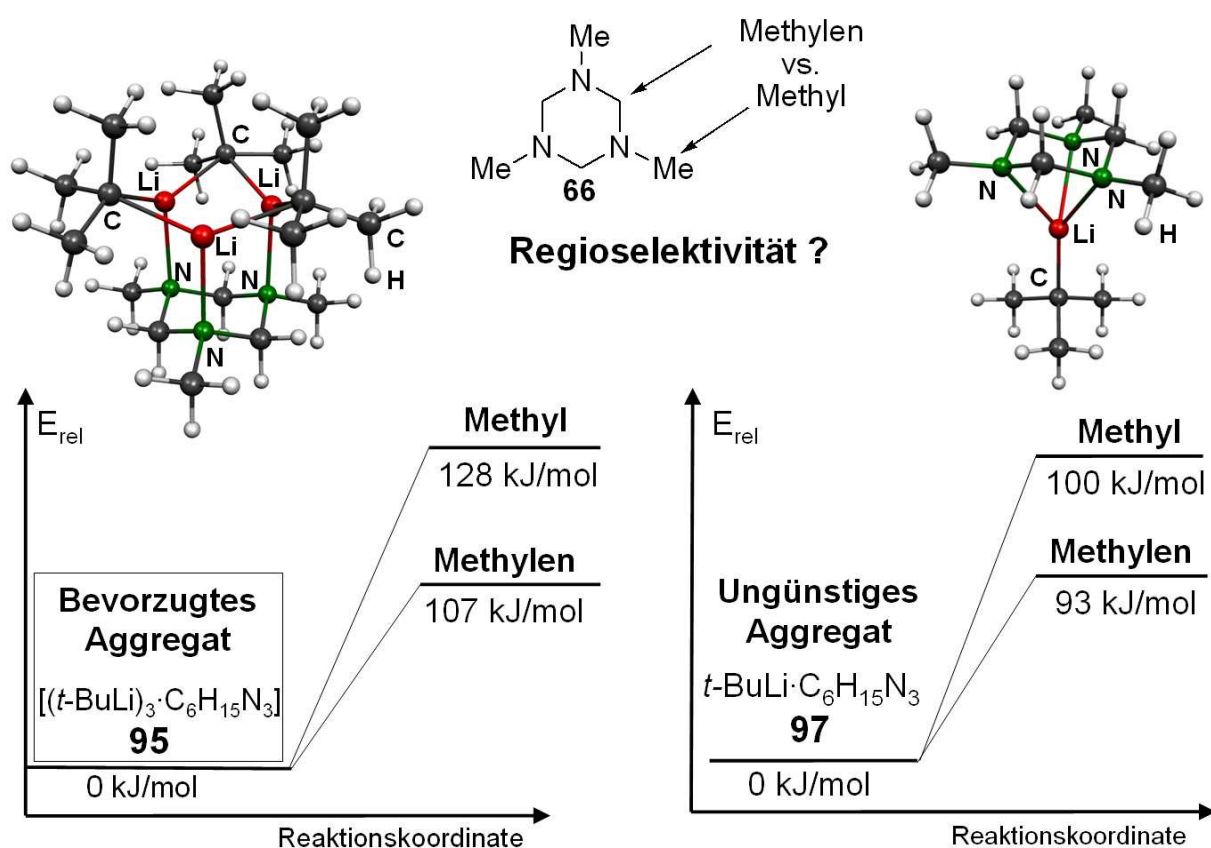


Abb. 4.22 Vergleich der Reaktionsbarrieren (ΔH^\ddagger) der Lithiierung der Methylgruppe und Methylenbrücke des Triazacyclohexanliganden **66** über das Aggregat [(*t*-BuLi)₃·C₆H₁₅N₃] (**95**) und dem hypothetischen Monomer *t*-BuLi·C₆H₁₅N₃ (**97**); [B3LYP/6-31+G(d)].

Tabelle 4.6 Reaktionsbarrieren der Deprotonierung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin **66** über monomere, dimere Verbindung und über Verbindung **95**.

Aggregationsgrad	ΔH^\ddagger (Methyl)	ΔH^\ddagger (Methylen)
Monomer (97)	100	93
[(<i>t</i> -BuLi) ₃ ·C ₆ H ₁₅ N ₃] (95)	128	107
Dimer (MeLi)	136	99

Die energetischen Unterschiede in den Reaktionsbarrieren der Lithiierung der Methylenbrücke und Methylgruppe lässt sich leicht anhand der Molekülstrukturen verstehen. In $[(t\text{-BuLi})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (**95**) kommen sich die carbanionischen Zentren und Wasserstoffatome der Methylenbrücke, die direkt unterhalb der Carbanionenzentren angeordnet sind, räumlich nahe (vgl. Abb. 4.16). Im Kristall zeigt das Kohlenstoffatom C7 einen kürzeren Kontakt zur Methylenbrücke C6 von 3.616(13) Å als zur Methylgruppe [C1: 4.371(11); C5: 4.384(15) Å]. Durch diese räumliche Nähe wird die Reaktionsbarriere herabgesetzt und die Deprotonierung der Methylenbrücke ermöglicht. Gleiches gilt auch für das hypothetischen Monomer, $t\text{-BuLi}\cdot\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ (**97**). Für die Deprotonierung der Methylgruppe über die monomere Spezies ist darüber hinaus eine Konformationsänderung der Methylgruppe in axialer Position erforderlich (Abb. 4.23). Folglich kann die Regioselektivität der Lithiierung des Triazacyclohexans **66** mit Hilfe der Vorkoordination entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects (CIPE) erklärt werden.^[10]

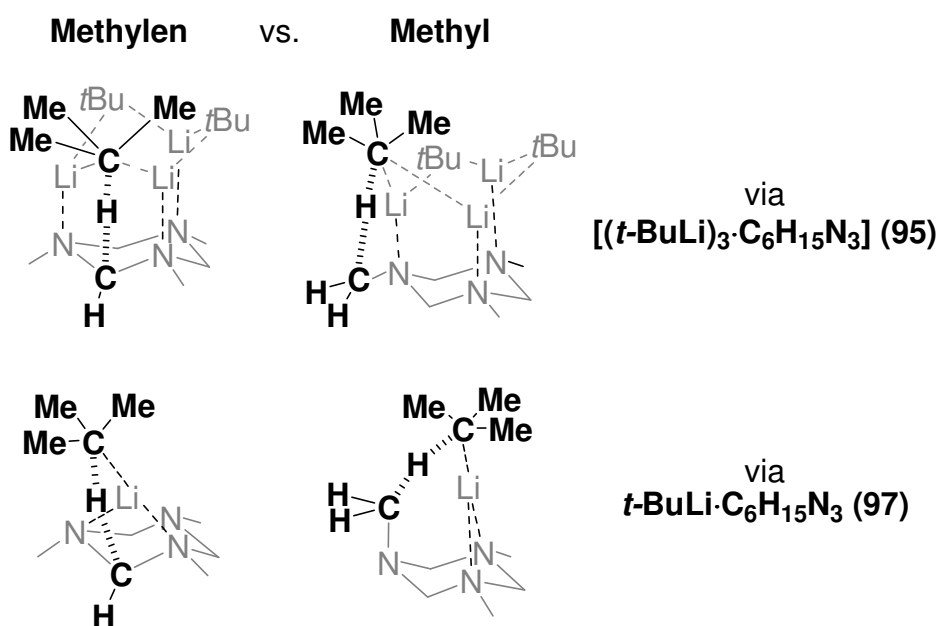


Abb. 4.23 Darstellung der relevanten Übergangszustände der Lithiierung des Triazacyclohexans **66** über einen monomer-basierten Mechanismus und einem Verlauf über Aggregat **95**.

Die gleichen Tendenzen lassen sich auch für dimere Molekülstrukturen des Triazacyclohexans **66** analog zu $(\text{PhLi}\cdot\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (**96**) feststellen. Eine solche dimere Struktur ist zwar für *tert*-Butyllithium aus sterischen Gründen nicht möglich, kann jedoch von sterisch weniger anspruchsvolleren Organolithiumverbindung ausgebildet werden. Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau mit Methylolithium als Lithiumbase zeigten ebenfalls eine Bevorzugung der Deprotonierung der Methylenbrücke um $37\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der Deprotonierung der Methylgruppe.^[82]

Abb. 4.24 zeigt die beiden relevanten Übergangszustände, Tabelle 4.6 enthält die entsprechenden Energien. Diese Begünstigung lässt sich ebenfalls auf die räumliche Nähe des carbanionischen Zentrums zur Methylenbrücke zurückführen. Obgleich Phenyllithium im Vergleich zu *tert*- oder *n*-Butyllithium nur eine erschwerte Lithiierung der Methylenbrücke eingeht, kann diese räumliche Nähe auch hier an der Molekülstruktur ($\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$)₂ (**96**) festgemacht werden. In dieser zeigte das carbanionische Zentrum einen verkürzten Kontakt zur Methylenbrücke C6 von 3.579(4) Å und einen längeren Kontakt zu den Methylgruppen C5 und C1 von 4.294(5) und 4.115(6) Å. Insgesamt kann folglich die Regioselektivität der Deprotonierung von 1,2,3-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**66**) durch die räumliche Annäherung der reaktiven Gruppen in den jeweiligen Addukten entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects verstanden werden.^[10] Diese findet sich unabhängig vom Aggregationsgrad in allen untersuchten Intermediaten (Monomer, Dimer, Aggregat).

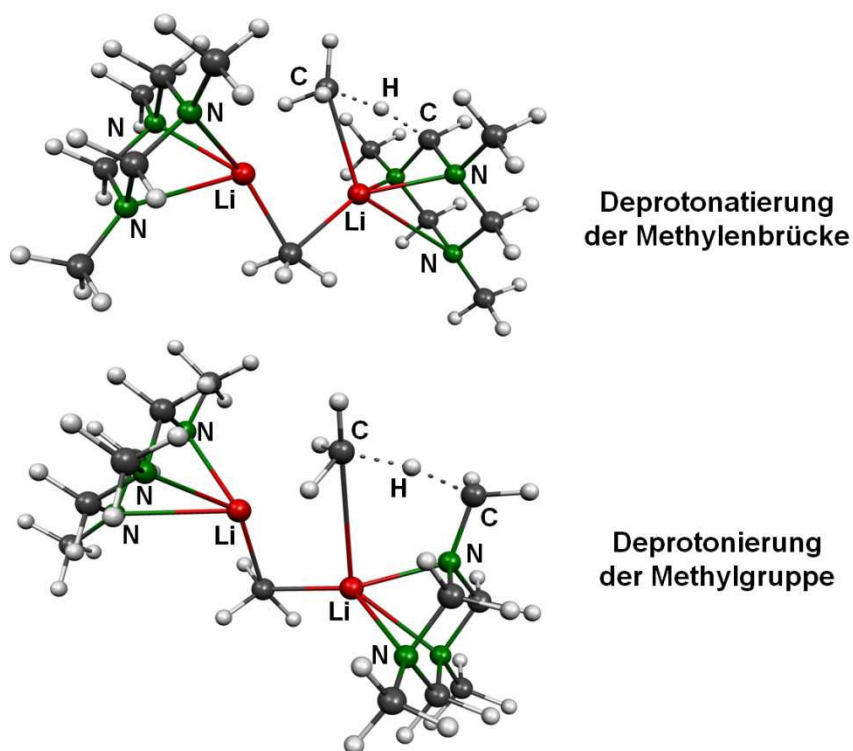


Abb. 4.24 Darstellung der beiden Übergangszustände der Deprotonierung von 1,2,3-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**66**) über einen dimeren Reaktionsmechanismus mit Methyllithium; [B3LYP/6-31+G(d)] (Molekel-Darstellung).^[80]

Auch der analoge zweizählige Ligand, 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (**99**) geht wie **66** eine regioselektive Deprotonierung seiner Methylenbrücke ein und nicht seiner Methylgruppen (Abb. 4.25).^[88] Dies deutet auf die Bildung ähnlicher

Intermediate im Verlauf der Reaktion hin, die zu einer selektiven Annäherung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Methylenwasserstoffatom führten. Jedoch konnten bisher noch keine derartigen Intermediate mit diesem Liganden isoliert und charakterisiert werden.

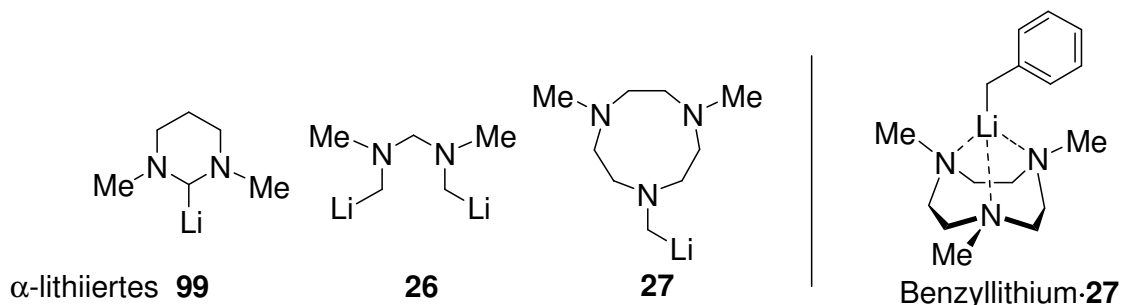
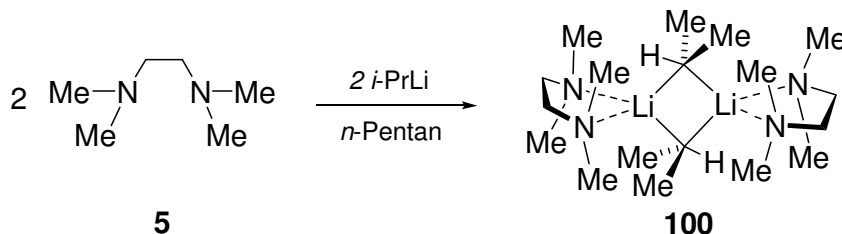


Abb. 4.25 Weitere tertiäre Methylamine, die eine regioselektive α -Lithierung eingehen.

Im Gegensatz zu **66** und **99** zeigt TMDMA (**26**), obgleich es strukturell mit seiner Anordnung an Methyl- und Methylengruppen gleichermaßen aufgebaut ist wie die beiden zyklischen Liganden, eine selektive Deprotonierung seiner Methylgruppen.^[43e] Der Verlauf dieser Reaktion ist jedoch bisher nicht weiter untersucht worden. Ebenfalls selektive Methylgruppendedeprotonierung findet man für Me₃tacn (**27**). Jedoch konnte im Fall dieses Amins ein Addukt mit Benzyllithium isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[43f] Interessanterweise zeigen in diesem Addukt die Methylgruppen zum carbanionischen Zentrum, während die Ethylenbrücken vom reaktiven Zentrum weg weisen. Diese Anordnung ist vergleichbar mit den Addukten des dreizähligen Liganden PMDTA (**7**) und erklärt folglich die selektive Deprotonierung der Methylgruppe (Abb. 4.25).

4.2.3 Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und dessen höheren homologen *N,N,N',N'*-Tetraethylethyldiamin (TEEDA)

***N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin** [TMEDA, (**5**)] gehört zu den am häufigsten verwendeten Lewis-Basen zur Steigerung der Reaktivität von Lithiumorganylen.^[93] Bereits frühere Untersuchungen führten zur strukturellen Aufklärung der TMEDA-Addukte mit den Lithiumalkylen *n*-Butyllithium und Methyllithium.^[22,25a,b] In ersten Versuchen sollte nun auch das entsprechende *iso*-Propyllithium-Aggregat strukturell aufgeklärt werden. Hierzu wurde eine äquimolare Lösung des Liganden und Lithiumalkyls in Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gegeben, wobei sich farblose Kristalle der dimeren Verbindung (*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**) bildeten. Abb. 4.26 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **100**, Tabelle 4.7 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.12 Darstellung von (*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**).

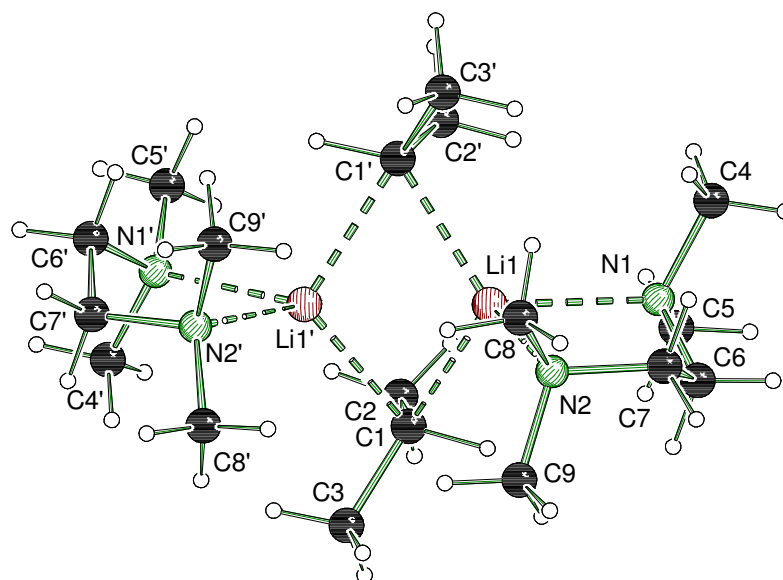
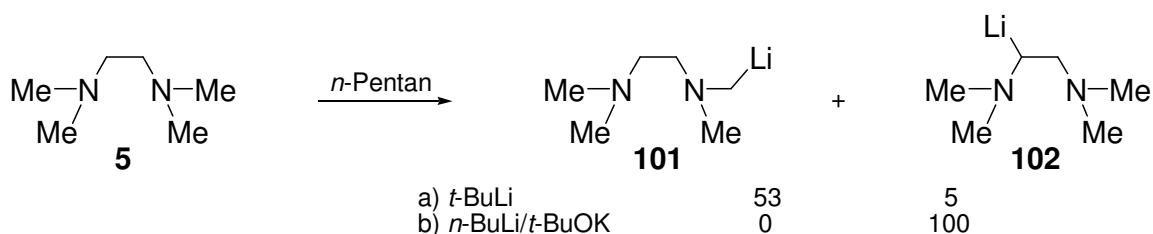


Abb. 4.26 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**) im Kristall (Schakal-Darstellung) (Symmetrieoperation: $-x+1/2, -y+1/2, z$).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Li(1) 2.255(8), C(1)–Li(1') 2.236(8), Li–N(1) 2.234(8), Li–N(2) 2.258(8); N(1)–Li(1)–N(2) 81.9(3), C(1)–Li(1)–C(1') 108.2(3), Li(1)–C(1)–Li(1') 65.1(3).

(*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe *Fdd2* (die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der dimeren Verbindung). Zentrales Strukturmotiv des *C*₂-symmetrischen Moleküls ist der zentrale Li–C–Li–C Vierring, der eine leichte Deformation von der Planarität aufweist (Summe der Winkel: 346.6°). Die Li–C-Abstände im Ring betragen 2.255(8) und 2.236(8) Å, die Li–N 2.234(8) und 2.258(8) Å und sind somit vergleichbar mit Abständen in anderen bekannten dimeren Organolithiumverbindungen.^[7,24,25] Auffallend ist zudem die ekliptische Stellung der *iso*-Propylwasserstoffe zu den Lithiumatomen, was auf eine stabilisierende Li–H-agostische Wechselwirkung hinweist.

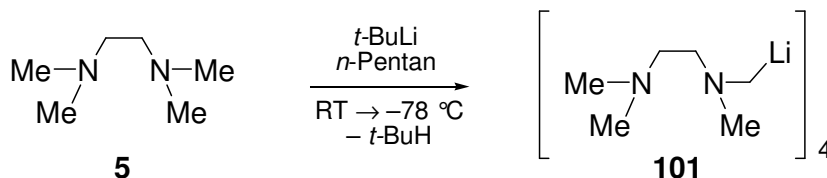
Untersuchungen in der Cambridge Crystallographic Database zeigen, dass (*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**) erst die zweite dimere *i*-PrLi-Struktur ist. Eine analoge Struktur wurde in eigenen Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit bereits mit (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**9**] nachgewiesen.^[17] In dieser zeigte sich jedoch gegenüber bekannten Lithiumalkyldimeren eine beträchtliche Aufweitung der zentralen Li–C-Abstände [2.206(6) bis 2.332(6) Å], was auf die sterische Überfrachtung im Molekül zurückgeführt werden konnte. Eine derartige räumliche Aufweitung ist in dem TMEDA-Addukt **100** nicht zu beobachten. Im Vergleich zum System *n*-Butyllithium/TMEDA, das sowohl eine dimere, als auch polymere Struktur bildete, zeigte *iso*-Propyllithium bisher – auch bei mehrmaliger kristallographischer Untersuchung – lediglich die Ausbildung der dimeren Verbindung **100**.

Bereits in einigen früheren Arbeiten zur Reaktivität von TMEDA (**5**) und Lithiumalkylen wurde von einer Deprotonierung von TMEDA berichtet.^[43] So zeigten Untersuchung von *F. H. Köhler* und Mitarbeiter, dass je nach eingesetztem Deprotonierungsreagenz die Lithiierung überwiegend an der Methylgruppe zu **101** bzw. an der Ethylenbrücke zu **102** mit anschließender Eliminierung von Dimethylamid erfolgt (Schema 4.13).^[43a] Eine strukturelle Charakterisierung des lithiierten Produkts konnte jedoch noch nicht erreicht werden, obgleich Aggregate mit dem eingebauten lithiierten Amin isoliert werden konnten.^[94]



Schema 4.13 Lithiierung von TMEDA (**5**) an der Methyl- bzw. Methylengruppe. [Fehler! Textmarke nicht definiert.]

Zur Kristallisation des Lithiierungsproduktes **101** mit *tert*-Butyllithium wurde eine äquimolare Mischung an TMEDA und des Lithiumalkyls von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach Reduktion des Lösungsmittels erneut abgekühlt. Dabei bildeten sich gelbliche Kristalle des α -lithiierten Amins (**101**). Abb. 4.27 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **101**, Tabelle 4.7 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.14 Darstellung von α -lithiiertem TMEDA (**101**).

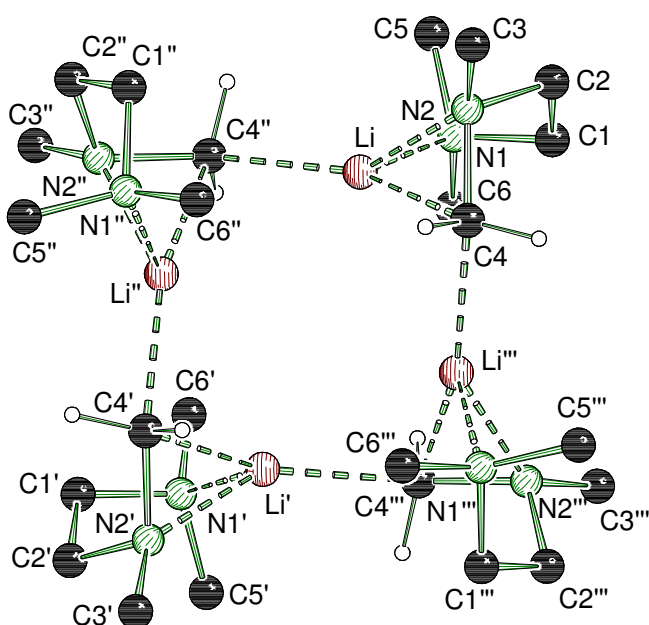
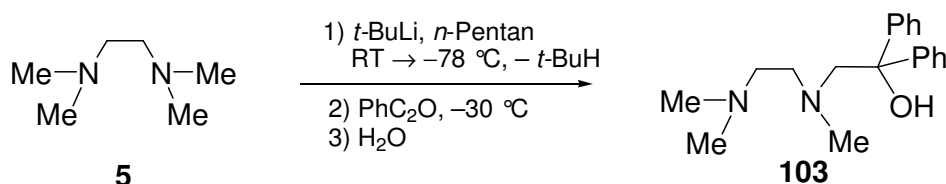


Abb. 4.27 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von α -lithiiertem TMEDA (**101**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°] (Symmetrieoperationen: $-y+3/4, x-1/4, -z+7/4$; $y+1/4, -x+3/4, -z+7/4$): Li1–C4 2.174(2), Li1'''–C4 2.148(2), Li1–N1 2.116(2), Li1–N2 2.037(2); C4''–Li1–C4 152.30(11), Li1–C4–Li1'' 46.23(8).

Das α -lithiierte TMEDA (**101**) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem, in der Raumgruppe $I4_1/a$ als hochsymmetrisches Tetramer (S_4 -Symmetrie), analog zu lithiiertem *trans*-TMCDA (Abb. 4.9). Die asymmetrische Einheit enthält ein Viertel des Tetramers. Jedes Lithiumatom besitzt vier Kontakte, zwei zu den Stickstoffatomen und zwei zu den lithiierten Kohlenstoffatomen. Die Li–C-Abstände [2.174(2) und 2.148(2) Å] und Li–N-Abstände [2.116(2) und 2.037(2) Å] sind vergleichbar mit den bisher vorgestellten α -lithiierten Methylaminen.^[26f,43] Insgesamt ist TMEDA (**5**) eines der wenigen tertiären Methylamine, die eine direkte Deprotonierung der Methylgruppe eingehen.^[95]

Untersuchungen der synthetischen Anwendung der Lithiierung von TMEDA zeigten einen Verlust an Ausbeute aufgrund der konkurrierenden Deprotonierung der Ethylenbrücke (Schema 4.13).^[43a,b] Durch Abfangreaktion des lithiierten Amins mit Benzophenon konnte jedoch der dreizählige Ligand **103** in Ausbeuten von über 50 % - trotz Nebenreaktion – dargestellt werden (Schema 4.15). Verbindung **103** kristallisiert aus einer Lösung in Aceton in leicht essigsaurer Lösung mit LiBr als das entsprechende Hydrobromid aus. **103**·HBr kristallisiert im orthorhombisches Kristallsystem, in der Raumgruppe *Pbca*. Interessanterweise zeigen im Kristall alle drei Donoratome in eine Richtung, was eine mögliche Dreifachkoordination einer Lewis-Säure andeutet.^[96] Das Bromidion wird dabei über Wasserstoffbrückenbindungen mit der OH- und NH-Funktion gebunden. Abb. 4.28 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **103**·HBr, Tabelle 4.7 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.15 Abfangen von lithiiertem TMEDA **101** mit Benzophenon zu 2-[(Dimethylamino)ethyl-(methyl)amino]-1,1-diphenylethanol (**103**).

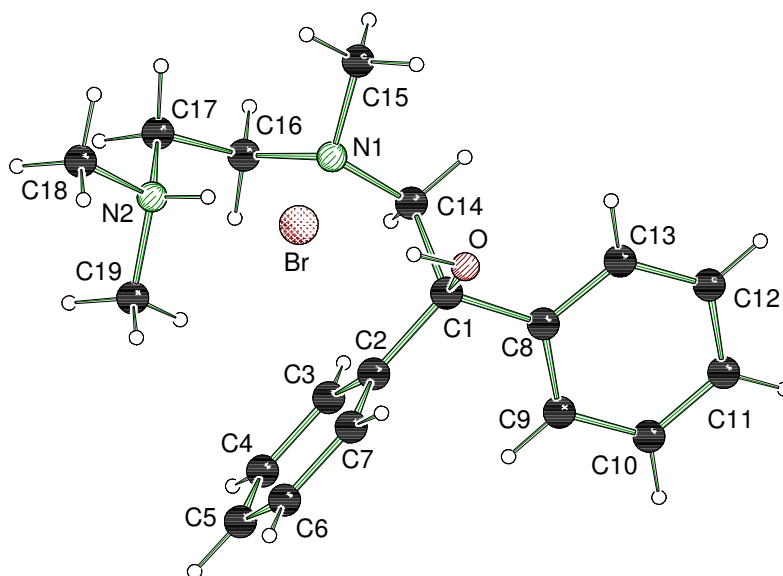


Abb. 4.28 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Hydrobromids des Ethanolderivats von **103**·HBr (Schakal-Darstellung).^[79]

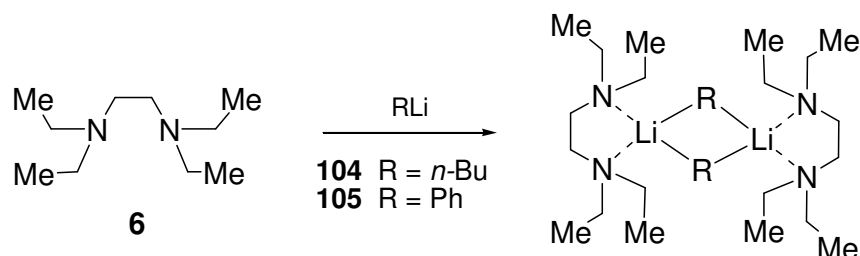
Tabelle 4.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (*i*-PrLi-TMEDA)₂ (**100**), α -lithiiertem TMEDA (**101**) und **103**·HBr.

Strukturbezeichnung	(<i>i</i> -PrLi-TMEDA) ₂ (100)	α -lithiiertes TMEDA (101)	Hydrobromid 103 ·HBr
Summenformel	C ₁₈ H ₄₆ Li ₂ N ₄	C ₂₄ H ₆₀ Li ₄ N ₈	C ₁₉ H ₂₇ BrN ₂ O
Formelmasse	332.47 g·mol ⁻¹	488.56 g·mol ⁻¹	379.34 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Tetragonal	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd</i> 2 (43)	<i>I</i> ₄ /a (88)	<i>Pbca</i> (61)
Zelldimension	a = 16.652(18) Å	a = 19.851(6) Å	a = 7.1194(15) Å
	b = 33.27(3) Å	b = 19.851(6) Å	b = 15.515(3) Å
	c = 8.57(8) Å	c = 8.6393 (3) Å	c = 33.585(7) Å
Zellvolumen	4748(8) Å ³	3404.1(15) Å ³	3709.7(14) Å ³
Formeleinheit pro	Z = 8	Z = 4	Z = 8
berechnete Dichte	0.930 Mg·m ⁻³	0.953 Mg·m ⁻³	1.358 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.054 mm ⁻¹	0.056 mm ⁻¹	0.056 mm ⁻¹
F(000)	1504	1088	1584
Kristallgröße	0.40 x 0.40 x 0.10 mm ³	0.50 x 0.50 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.45 bis 24.99°	2.05 bis 25.99°	1.21 bis 26.00°
Indexbereich	-15 < h < 19	-24 < h < 17	-8 < h < 8
	-39 < k < 39	-24 < k < 24	-19 < k < 19
	-9 < l < 10	-10 < l < 10	-41 < l < 41
Anzahl gemessener Reflexe	6084	10570	78737
Unabhängige Reflexe	1119 [<i>R</i> _{int} = 0.0657]	1677 [<i>R</i> _{int} = 0.0370]	3640 [<i>R</i> _{int} = 0.0635]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	1119 / 1 / 119	1677 / 0 / 142	3640 / 0 / 216
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.088	1.086
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0664	<i>R</i> 1 = 0.0496	<i>R</i> 1 = 0.0370
	w <i>R</i> 2 = 0.1598	w <i>R</i> 2 = 0.1155	w <i>R</i> 2 = 0.0892
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0814	<i>R</i> 1 = 0.0614	<i>R</i> 1 = 0.0447
	w <i>R</i> 2 = 0.1695	w <i>R</i> 2 = 0.1237	w <i>R</i> 2 = 0.1030
Restelektronendichte	0.126 und -0.092 e·Å ⁻³	0.194 und -0.240 e·Å ⁻³	0.407 und -0.432 e·Å ⁻³

***N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin (TEEDA, 6)**

Im nächsten Schritt sollte TEEDA (6), das Ethyl-Analogon von TMEDA (5), auf dessen Koordinationsvermögen und Reaktivität gegenüber einer direkten Deprotonierungsreaktion untersucht werden. TEEDA (6) ist im Gegensatz zu TMEDA (5), obgleich käuflich erwerbbar, keine gebräuchliche Lewis-Base zur Reaktivitätssteigerung von lithiumorganischen Verbindungen. In der Literatur sind daher nur wenige Untersuchungen über dessen Wirksamkeit zu finden, jedoch weisen diese auf eine deutlich größere reaktivitätssteigernde Wirkung von TEEDA (6) gegenüber TMEDA (5) hin.^[97] Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten im Gegensatz zu TMEDA (5) soll nun im Folgenden geklärt und die Unterschiede bzgl. einer direkten Deprotonierung von TEEDA (6) erläutert werden.

Zur Strukturaufklärung des Amins mit *n*-Butyllithium und Phenyllithium wurde eine äquimolare Menge des Lithiumorganyls bei –60 °C zu einer Lösung des Amins 6 in Pentan bzw. Pentan/Dibutylether gegeben. Beim weiteren Abkühlen auf –78 °C bildeten sich farblose Kristalle der dimeren Verbindungen 104 und 105 nach 2 Tage (Schema 4.16). Abb. 4.29 zeigt die Molekülstrukturen beider Dimere, (*n*-BuLi·TEEDA)₂ (104) und (PhLi·TEEDA)₂ (105), Tabelle 4.8 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[95]



Schema 4.16 Darstellung von (*n*-BuLi·TEEDA)₂ (104) und (PhLi·TEEDA)₂ (105).

[*n*-BuLi·TEEDA]₂ (104) kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*1̄. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe dimere Moleküle, von denen eines in Abb. 4.29 dargestellt ist. Das dimere (PhLi·TEEDA)₂ (105) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*2₁/c. Beide Verbindungen besitzen als zentrales Strukturmotiv den für Dimere typischen Li–C–Li–C-Vierring, wobei dieser in der Phenyllithium-Struktur nur eine geringe Deformation von der Planarität (Winkelsumme 359.7°) aufweist. Die Li–C-Abstände [*n*-BuLi: 2.230(4) und 2.258(4) Å; PhLi: 2.236(5)-2.283(5) Å] liegen im Bereich bekannter dimerer Lithiumverbindungen. Gleiches gilt für die Li–N-Abstände beider Strukturen [*n*-BuLi: 2.225(3) und 2.236(5) Å; PhLi: 2.195(5)-2.298(5) Å].

Tabelle 4.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $(n\text{-BuLi}\cdot\text{TEEDA})_2$ (**104**) und $(\text{PhLi}\cdot\text{TEEDA})_2$ (**105**).

Strukturbezeichnung	$(n\text{-BuLi}\cdot\text{TEEDA})_2$ (104)	$(\text{PhLi}\cdot\text{TEEDA})_2$ (105)
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{Li}_2\text{N}_4$	$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{Li}_2\text{N}_4$
Formelmasse	$472.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$512.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/c$ (2)
Zelldimension	$a = 10.161(4) \text{ Å}$	$a = 16.6322(17) \text{ Å}$
	$b = 11.936(4) \text{ Å}$	$b = 9.2876(8) \text{ Å}$
	$c = 13.618(5) \text{ Å}$	$c = 21.1911(19) \text{ Å}$
	$\alpha = 95.817(6)^\circ$	$\beta = 97.040(7)^\circ$
	$\beta = 98.980(6)^\circ$	
Zellvolumen	$\gamma = 90.140(6)^\circ$	
	$1622.7(10) \text{ Å}^3$	$3248.8(5) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 4$
berechnete Dichte	$0.968 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.048 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.055 mm^{-1}	0.060 mm^{-1}
F(000)	536	1136
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm	0.40 x 0.40 x 0.20 mm
Messbereich θ	1.52 bis 25.00°	1.23 bis 24.00°
Indexbereich	$-12 < h < 12$	$-19 < h < 19$
	$-14 < k < 14$	$-10 < k < 10$
	$-16 < l < 16$	$-22 < l < 24$
Anzahl gemessener Reflexe	15041	22298
Unabhängige Reflexe	5688 [$R_{\text{int}} = 0.0454$]	5101 [$R_{\text{int}} = 0.0948$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5688 / 1 / 333	5101 / 0 / 369
Goodness-of-fit on F^2	0.991	1.055
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0543$, $wR2 = 0.1415$	$R1 = 0.0675$, $wR2 = 0.1480$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0852$, $wR2 = 0.1536$	$R1 = 0.1044$, $wR2 = 0.1688$
Restelektronendichte	0.582 und $-0.300 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.190 und $-0.170 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

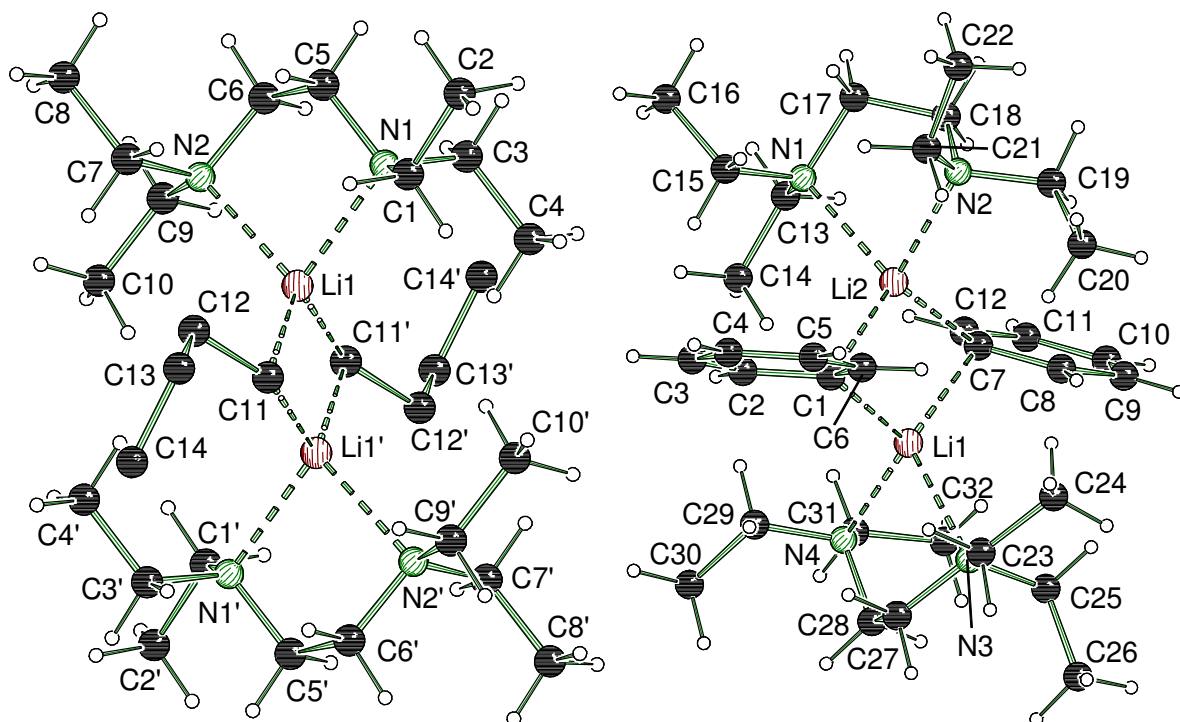
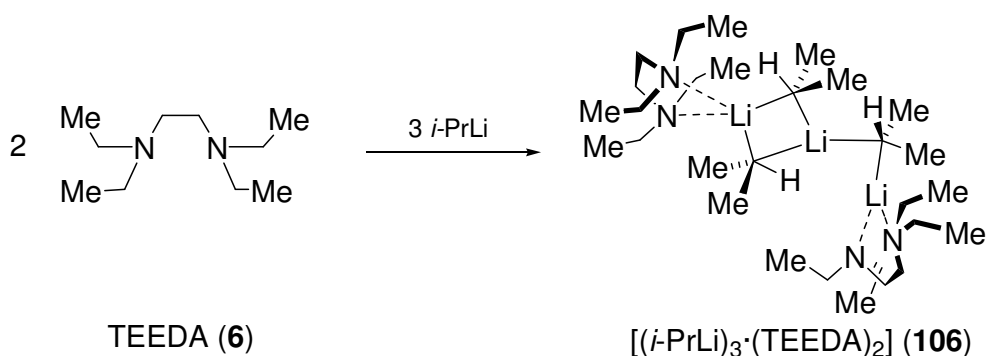


Abb. 4.29 Molekülstrukturen von (links) (*n*-BuLi-TEEDA)₂ (**104**) (Symmetrieoperationen: $-x+1$, $-y+2$, $-z$; $-x$, $-y+1$, $-z+1$) und (rechts) (PhLi-TEEDA)₂ (**105**) im Kristall (die Wasserstoffe der Butylgruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen) (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **104**: Molekül 1: C(11)–Li(1') 2.230(4), C(11)–Li(1) 2.258(4), Li(1)–N(1) 2.225(3), Li(1)–N(2) 2.243(3); Li(1')–C(11)–Li(1) 65.44(14), C(11')–Li(1)–C(11) 114.56(14). Molekül 2: C(25)–Li(2) 2.230(4), C(25)–Li(2') 2.248(4), Li(2)–N(3) 2.234(3), Li(2)–N(4) 2.256(3), Li(2)–C(25)–Li(2') 65.23(14), N(3)–Li(2)–C(25') 103.81(14), N(3)–Li(2)–N(4) 83.98(12), C(25')–Li(2)–N(4) 114.23(15). **105**: C(1)–Li(2) 2.236(5), C(1)–Li(1) 2.261(5), C(7)–Li(2) 2.254(5), C(7)–Li(1) 2.283(5), Li(1)–N(4) 2.249(5), Li(1)–N(3) 2.268(5), Li(2)–N(2) 2.195(5), Li(2)–N(1) 2.298(5); Li(2)–C(1)–Li(1) 69.42(18), Li(2)–C(7)–Li(1) 68.72(18), C(1)–Li(1)–C(7) 109.8(2), C(1)–Li(2)–C(7) 111.8(2).

Im Vergleich mit TMEDA (**5**) zeigt sich bereits hier ein Unterschied zu TEEDA (**6**). Während TMEDA mit *n*-Butyllithium ein Gemisch aus einem Koordinationspolymer und Dimer bildet, zeigt TEEDA ausschließlich eine dimere Struktur. Darauf ist sowohl die Reaktivitätssteigerung als auch die bessere Löslichkeit der Mischung mit *n*-Butyllithium zurückzuführen. Die Bildung einer polymeren Struktur wird wohl durch die sterisch anspruchsvolleren Ethylgruppen des Liganden verhindert.

Bei der Verwendung von *iso*-Propyllithium als Lithiumbase kristallisiert die unsymmetrische Verbindung [*i*-PrLi)₃·(TEEDA)₂] (**106**) bei -78 °C aus einer Lösung des Liganden und des Lithiumalkyls in Pentan in Form farbloser, nadelförmige Kristalle.^[98] Abb. 4.30 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **106**, Tabelle 4.9 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.17 Darstellung von $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (106).

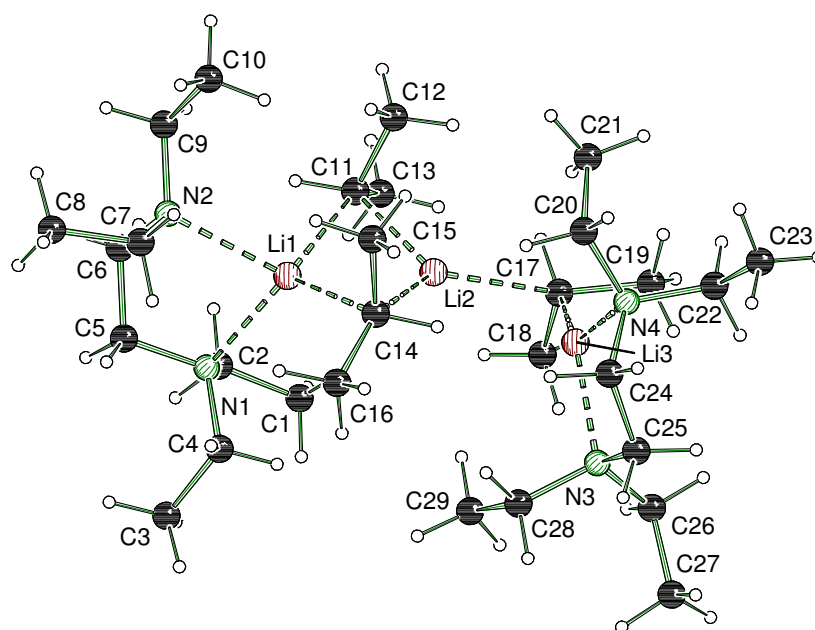


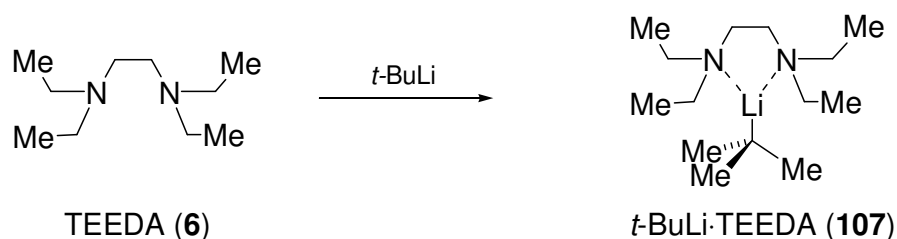
Abb. 4.30 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (106) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(11)–Li(2) 2.175(5), C(11)–Li(1) 2.264(5), C(14)–Li(2) 2.231(5), C(14)–Li(1) 2.282(5), C(14)–Li(3) 3.402(5), C(17)–Li(3) 2.095(4), C(17)–Li(2) 2.229(4), Li(1)–N(1) 2.227(5), Li(1)–N(2) 2.279(4), Li(3)–N(3) 2.078(4), Li(3)–N(4) 2.111(4); Li(2)–C(11)–Li(1) 66.04(16), Li(2)–C(14)–Li(1) 64.85(14), C(11)–Li(1)–C(14) 107.25(18), C(11)–Li(2)–C(14) 112.35(19), Li(3)–C(17)–Li(2) 82.20(16), Li(3)–C(14)–Li(2) 83.24(15), C(14)–Li(2)–C(17) 129.85(19), C(11)–Li(2)–C(17) 117.56(19).

$[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (106) (Abb. 4.30) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/n$ (die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül). Verbindung 106 besteht aus drei *iso*-Popyllithiummolekülen, die durch zwei TEEDA-Liganden koordiniert werden. Das zentrale Strukturmotiv bildet ein Li–C–Li–C-Vierring, der mit einer weiteren *i*-PrLi-Einheit verknüpft ist. Der Abstand zwischen C14 und Li3 ist mit 3.402(5) Å im Vergleich zu anderen Li–C-Abständen stark aufgeweitet und weist auf keine bindende Wechselwirkung hin. Während die Lithiumatome Li1 und Li2 Li–C-Abstände im Bereich dimerer Verbindungen zeigen [2.175(5) bis 2.282(5) Å], ist der Kontakt zwischen Li3 und C17 vergleichbar mit monomeren Alkylolithiumverbindungen

[Li3–C17: 2.095(4) Å]. Insgesamt besitzen Li2 und Li3 jeweils drei Kontakte, Li1 hingegen vier, jeweils zwei zu den Stickstoffatomen des Liganden und zwei zu den carbanionischen Zentren. Interessanterweise, ist in Verbindung **106** ein sehr kurzer Li–C $_{\beta}$ Abstand zwischen C19 und Li3 von 2.377(5) Å zu beobachten, der im Bereich der aufgeweiteten Abstände im [*i*-PrLi·(*R,R*)-TMCDAs]₂ liegt.^[17] Dieser nicht-bindende, kurze Abstand ist jedoch auf sterische Gründe zurückzuführen, die die *iso*-Propylgruppe in eine derartige Anordnung zwingen. Die Li–N-Abstände zeigen analoge Tendenzen wie die Li–C-Abstände. Insgesamt kann [(*i*-PrLi)₃·(TEEDA)₂] (**106**) als *iso*-Propyllithium-Dimer betrachtet werden, in das ein weiteres *i*-PrLi-Molekül einschleibt. Folglich stellt Verbindung **106** einen Übergang zwischen monomeren und dimeren Alkylolithiumverbindungen dar.^[98]

Die Recherche in der Cambridge Crystallographic Database zeigt, dass Verbindung **106** eine der seltenen Lithiumalkylverbindung mit drei Lithiumalkylen im Molekül darstellt.^[90] Interessanterweise unterscheidet sie sich darüber hinaus von den beiden anderen in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen mit drei Lithiumeinheiten, [(*R,R*)-TMCDAs-Li]₃ [(*R,R*)-**68**] und [(*t*-BuLi)₃·C₆H₁₅N₃] (**95**). Quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau zeigen eine Begünstigung von [(*i*-PrLi)₃·(TEEDA)₂] (**106**) um 19 kJ·mol⁻¹ gegenüber ½ (*i*-PrLi)₆ und zwei Molekülen TEEDA und eine Begünstigung um 17 kJ·mol⁻¹ gegenüber einer hypothetischen dimeren Struktur (*i*-PrLi·TEEDA)₂ und 1/6 (*i*-PrLi)₆.^[82] Die Bildung von monomerem *i*-PrLi·TEEDA ist zudem um 26 kJ·mol⁻¹ benachteiligt. Diese Begünstigung von [(*i*-PrLi)₃·(TEEDA)₂] (**106**) gegenüber anderen Strukturtypen kann auf den sterischen Anspruch des Liganden zurückgeführt werden. Während mit (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**9**] noch das dimere [*i*-PrLi·(*R,R*)-TMCDAs]₂ mit stark aufgeweiteten Li–C-Abständen isoliert werden konnte, verhindern die größeren Ethylgruppen die Ausbildung einer derartigen dimeren Verbindung.

Bei der Strukturuntersuchung mit *tert*-Butyllithium bildeten sich aus einer äquimolaren Mischung des Lithiumalkyls mit TEEDA (**6**) in Pentan farblose Kristalle der monomeren Verbindung *t*-BuLi·TEEDA (**107**). Abb. 4.31 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **107**, Tabelle 4.9 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.18 Darstellung von *t*-BuLi·TEEDA (**107**).

t-BuLi·TEEDA (**107**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Li–C- [2.101(3) Å] und Li–N-Abstände [2.102(3) und 2.094(4) Å] sind typisch für monomere Lithiumalkylverbindungen und somit kürzer als in dimeren Aggregaten. Insgesamt besitzt das Lithiumzentrum nur drei Kontakte, zwei zu den Stickstoffatomen des Liganden und einen zum carbanionischen Kohlenstoffatom. Neben den Addukten von *t*-BuLi und *s*-BuLi mit (–)-Sparteïn und (*R,R*)-TMCDa gehört *t*-BuLi·TEEDA (**107**) zu den seltenen monomeren Lithiumalkyladdukten, die im Allgemeinen zur Bildung oligomerer Strukturen tendieren.^[7,26]

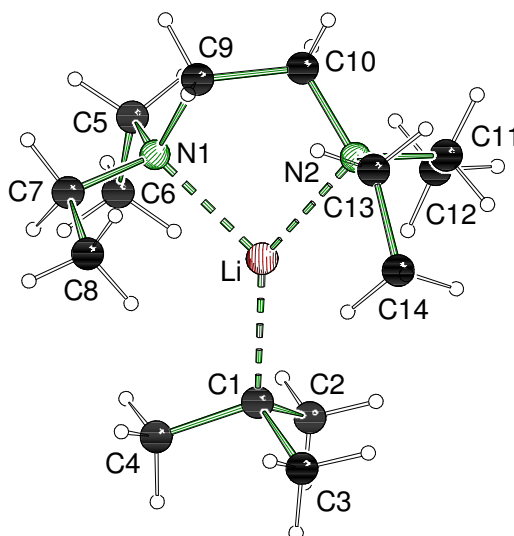
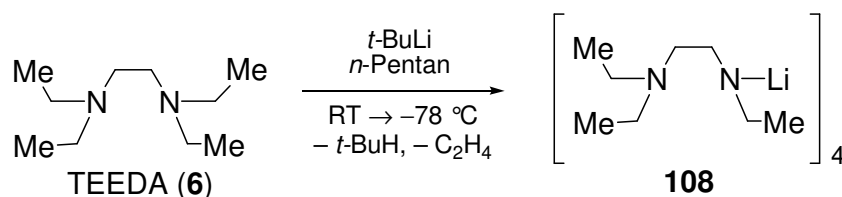


Abb. 4.31 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *t*-BuLi·TEEDA (**107**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] -winkel [°]: C1–Li 2.101(3), Li–N1 2.102(3), Li–N2 2.094(3), C1–H8c 3.28(2), C1–H6c 3.15(2), C1–H5b 3.95(2); C1–Li–N1 130.99(15), C1–Li–N2 141.14(16), N1–Li–N2 87.79(12).

Deprotonierung von TEEDA

Zur Untersuchung der direkten Deprotonierung von TEEDA (**6**) wurde eine Lösung des Amins mit *tert*-Butyllithium auf Raumtemperatur aufgewärmt und mit Tributylzinchlorid abgefangen. Dabei konnte durch NMR-Spektroskopie keine α -Deprotonierung des Amins nachgewiesen werden. Das erneute Abkühlen der aufgewärmten Lösung von TEEDA und *t*-BuLi ergab schließlich nach Reduktion des Lösungsmittels farblose, blockförmige Kristalle des Lithiumamids **108** als Folgeprodukt der β -Lithiierung der Ethylgruppe mit anschließender Eliminierung von Ethen. Die gleiche Lithiierungs- und Eliminierungsreaktion wurde mit *n*-BuLi und *i*-PrLi als Lithiumbase beobachtet. Abb. 4.32 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **108**, Tabelle 4.9 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.19 Bildung des Lithiumamids **108** durch Deprotonierung von TEEDA (**6**) mit *t*-BuLi.

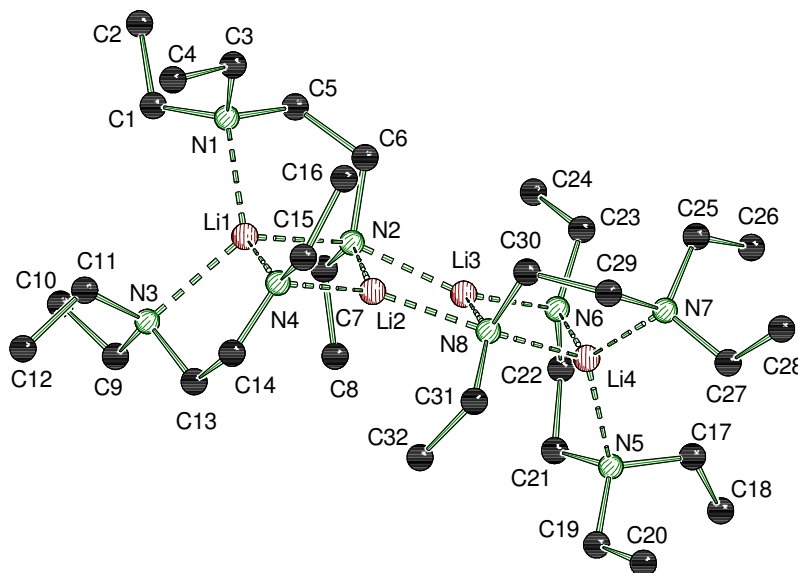


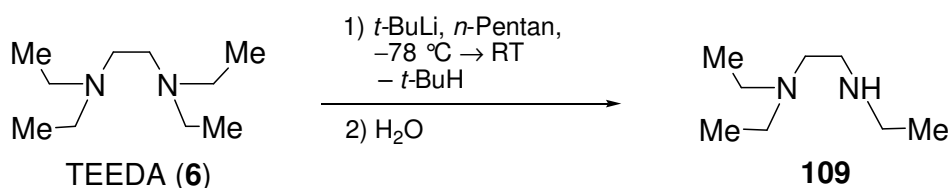
Abb. 4.32 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2-(Diethylamino)ethyl-(ethyl)lithiumamid (**108**) im Kristall (alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen) (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li–N1 2.164(5), Li–N2 2.180(4), Li1–N3 2.207(5), Li1–N4 2.002(5), Li2–N2 1.993(5), Li2–N4 1.991(4), Li2–N8 2.092(4), Li3–N2 2.103(5), Li3–N6 1.975(5), Li3–N8 2.008(5), Li4–N5 2.178(5), Li4–N6 1.996(5), Li4–N7 2.191(5), Li4–N8 2.149(5); Li1–N4–Li2 75.65(18), N(4)–Li(1)–N(2) 102.53(19), N(4)–Li(2)–N(2) 110.0(2), Li(2)–N(2)–Li(1) 71.68(17), N(8)–Li(3)–N(2) 108.2(2), N(2)–Li(2)–N(8) 109.2(2), Li(3)–N(8)–Li(2) 70.94(17), Li(2)–N(2)–Li(3) 70.99(17), N(6)–Li(4)–N(8) 102.70(19), N(6)–Li(3)–N(8) 108.8(2), Li(3)–N(6)–Li(4) 76.01(18), Li(3)–N(8)–Li(4) 71.96(18), Li(3)–N(2)–Li(1) 142.02(19).

Lithiumamid (**108**) kristallisiert aus Pentan im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 4.32). **108** besteht aus vier Lithiumamidmolekülen, die drei Li–N–Li–N Vierringe mit einer leiterartigen Anordnung ausbilden. Dabei besitzen zwei Lithiumatome drei, die übrigen vier Kontakte zu den Stickstoffatomen des Liganden. Die Li–N Abstände variieren zwischen 1.991(4) und 2.207(5) Å und sind somit vergleichbar mit jenen bekannter Lithiumamid-Strukturen.^[99] Die drei zentralen Li–N–Li–N Vierringe weisen keine ideale Leiteranordnung aus planaren Rechtecken auf. Während sie nur eine kleine Abweichung von der Planarität [Winkelsummen 359.9, 359.3 und 359.5°] zeigen, besitzen sie eine stark von der rechtwinkligen Leiteranordnung abweichenden Anordnung zu einander [142.02(19) und 142.43(19)°].^[95]

Tabelle 4.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (**106**), $t\text{-BuLi} \cdot \text{TEEDA}$ (**107**) und Lithiumamid **108**.

Strukturbezeichnung	$[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (106)	$t\text{-BuLi} \cdot \text{TEEDA}$ (107)	Lithiumamid 108
Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{69}\text{Li}_3\text{N}_4$	$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{LiN}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{67}\text{Li}_4\text{N}_8$
Formelmasse	$494.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$236.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$600.77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)	$P \bar{1}$ (2)
Zelldimension	$a = 9.986(4) \text{ Å}$	$a = 7.3963(17) \text{ Å}$	$a = 9.0546(18), \text{ Å}$
	$b = 15.741(6) \text{ Å}$	$b = 14.118(3) \text{ Å}$	$b = 14.205(3) \text{ Å}$
	$c = 21.549(9) \text{ Å}$	$c = 16.433(4) \text{ Å}$	$c = 17.048(4) \text{ Å}$
	$\beta = 95.549(7)^\circ$	$\beta = 102.734(5)^\circ$	$\alpha = 107.979(5)^\circ$ $\beta = 97.871(5)^\circ$ $\gamma = 102.869(6)^\circ$
Zellvolumen	$3372(2) \text{ Å}^3$	$1673.8(7) \text{ Å}^3$	$1982.6(7) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 2$
berechnete Dichte	$0.974 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0.938 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.006 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.054 mm^{-1}	0.053 mm^{-1}	0.059 mm^{-1}
F(000)	1120	536	672
Kristallgröße	$0.40 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	1.60 bis 25.00°	1.92 bis 25.00°	1.29 bis 25.00°
Indexbereich	$-11 < h < 11$	$-8 < h < 8$	$-10 < h < 10$
	$-18 < k < 18$	$-16 < k < 16$	$-16 < k < 16$
	$-25 < l < 25$	$-19 < l < 19$	$-20 < l < 20$
Anzahl gemessener Reflexe	38982	13918	18770
Unabhängige Reflexe	5938 [$R_{\text{int}} = 0.0556$]	2943 [$R_{\text{int}} = 0.0732$]	6953 [$R_{\text{int}} = 0.0549$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5938 / 1 / 351	2943 / 0 / 161	6953 / 0 / 409
Goodness-of-fit on F^2	1.015	1.008	1.032
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0662$	$R1 = 0.0548$	$R1 = 0.0698$
	$wR2 = 0.1531$	$wR2 = 0.1065$	$wR2 = 0.1719$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0925$	$R1 = 0.0920$	$R1 = 0.1042$
	$wR2 = 0.1668$	$wR2 = 0.1178$	$wR2 = 0.1903$
Restelektronendichte	0.165 und $-0.151 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.160 und $-0.105 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.646 und $-0.270 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Die Recherche in der Cambridge Crystallographic Database zeigt, dass **108** eine der wenigen Lithiumamid-Strukturen mit Leiteranordnung ist. Insgesamt ist Verbindung **108** ein seltenes Beispiel eines Lithiumamids, das durch β -Eliminierung und nicht durch einfache Deprotonierung einer $RR'NH$ Einheit synthetisiert wurde.^[99] Die Deprotonierung von TEEDA kann synthetisch zur Darstellung von unsymmetrischen Diaminliganden genutzt werden. Wässrige Aufarbeitung des Lithiumamids **108** ergibt so *N,N,N'*-Triethylethylendiamin **109** in einer Ausbeute von 75 % (nicht optimiert).



Schema 4.20 Darstellung von *N,N,N'*-Triethylethylendiamin **109** über intermediäre Bildung des Lithiumamids **108**.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität von TMEDA (**5**) und TEEDA (**6**) gegenüber einer direkten Lithiierung wurden quantenchemische Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau durchgeführt.^[82] Für den Mechanismus beider Reaktionen wurde von einem monomeren Übergangszustand ausgegangen in Anlehnung an die erhaltene Molekülstruktur *t*-BuLi-TEEDA (**107**). Über das analoge *t*-BuLi-TMEDA ergab sich eine Reaktionsbarriere von $101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die α -Lithiierung von TMEDA, was den Ablauf der Reaktion bei Raumtemperatur bestätigt. Für TEEDA zeigte sich hingegen eine Barriere von $119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die α -Lithiierung, während die Abstraktion des β -Wasserstoffatoms lediglich $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt (Abb. 4.33). Dies spiegelt eine deutliche kinetische Begünstigung der Bildung des Lithiumamids gegenüber der α -Lithiierung der Methylengruppe wieder.

Diese Begünstigung lässt sich auch anhand der Molekülstruktur von *t*-BuLi-TEEDA (**107**) erkennen. Hierbei zeigen die β -Wasserstoffatome einen sehr kurzen Abstand zum carbanionischen Zentrum von $3.15(2)$ bis $3.42(2) \text{ \AA}$, wohingegen die α -Wasserstoffatome einen Abstand von mindestens $3.95(2) \text{ \AA}$ aufweisen. Darüber hinaus zeigen die β -Wasserstoffatome bereits direkt in Richtung des carbanionischen Zentrums, während zur Abstraktion eines α -Wasserstoffatoms eine Konformationsänderung erforderlich ist. Die Regioselektivität der beiden Deprotonierungsreaktionen lässt sich folglich mit Hilfe der Vorkoordination im Monomer und einer daraus resultierenden kinetischen Begünstigung begründen und steht somit im Einklang mit dem Complex-Induced Proximity Effect (CIPE).^[10]

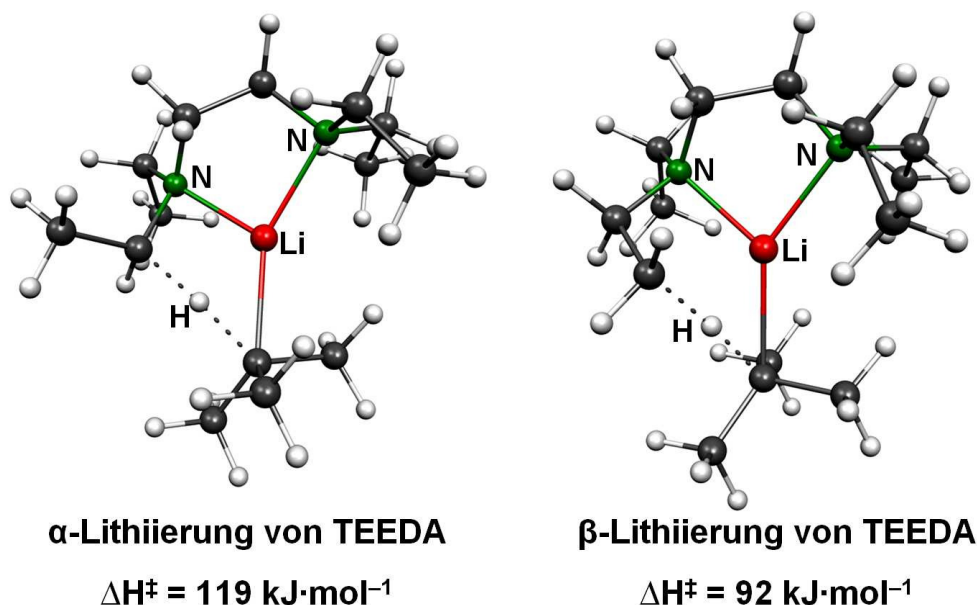


Abb. 4.33 Vergleich der α - und β -Lithiierung von TEEDA mit *t*-BuLi über monomerem *t*-BuLi-TEEDA (107); [B3LYP/6-31+G(d)].

Eine – wie im Fall von TEEDA beobachtete – Eliminierungsreaktion als Folge der vorangehenden Lithiierung wird häufig auch für α -lithiierte Amine angenommen. Jedoch wurde für TMEDA (5) wie auch TMCDA (9) ein derartiges carbenoides Verhalten nicht beobachtet, was im Einklang mit neueren Arbeiten von *G. Boche* steht.^[100] Die leichte Eliminierung von Ethen kann jedoch anhand von störungstheoretischen Untersuchungen im Rahmen der NBO-Analyse nachvollzogen werden. Diese zeigen eine Stabilisierung des β -lithiierten Amins durch negative Hyperkonjugation der stark polaren Li–C-Bindung mit dem antibindenden Orbital der N–C $_{\alpha}$ -Bindung. Abb. 4.34 zeigt das HOMO des β -lithiierten Dimethylethylamins koordiniert von drei Molekülen Dimethylether als Modellsystem für β -lithiiertes TEEDA. Dieses zeigt eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der beiden Bindungen. Das Verschieben an Elektronendichte in das antibindende Orbital führt folglich zur Verlängerung der N–C $_{\alpha}$ -Bindung, was schließlich in der Eliminierung von Ethen resultiert.

Das Phänomen der β -Lithiierung ist keine Amin-spezifische Eigenschaft. *A. Maercker und W. Demuth* konnten bereits 1973 zeigen, dass auch Diethylether durch Lithiumalkyle mittels β -Eliminierung gespalten wird.^[101] Auch hier lassen sich analoge Tendenzen zu TEEDA feststellen. So zeigt auch β -lithierter Ethylmethylether koordiniert von drei Dimethylethermolekülen eine negative Hyperkonjugation zwischen der Li–C-Bindung und dem antibindenden Orbital der O–C $_{\alpha}$ -Bindung. Die Hyperkonjugation wird ebenfalls durch störungstheoretischen Untersuchungen im Rahmen der NBO-Analyse bestätigt, die einen Austausch zwischen den bindenden

Orbitalen zeigt. Abb. 4.34 stellt Wechselwirkung anhand des HOMOs von β -lithiierten Ethylmethylether dar.

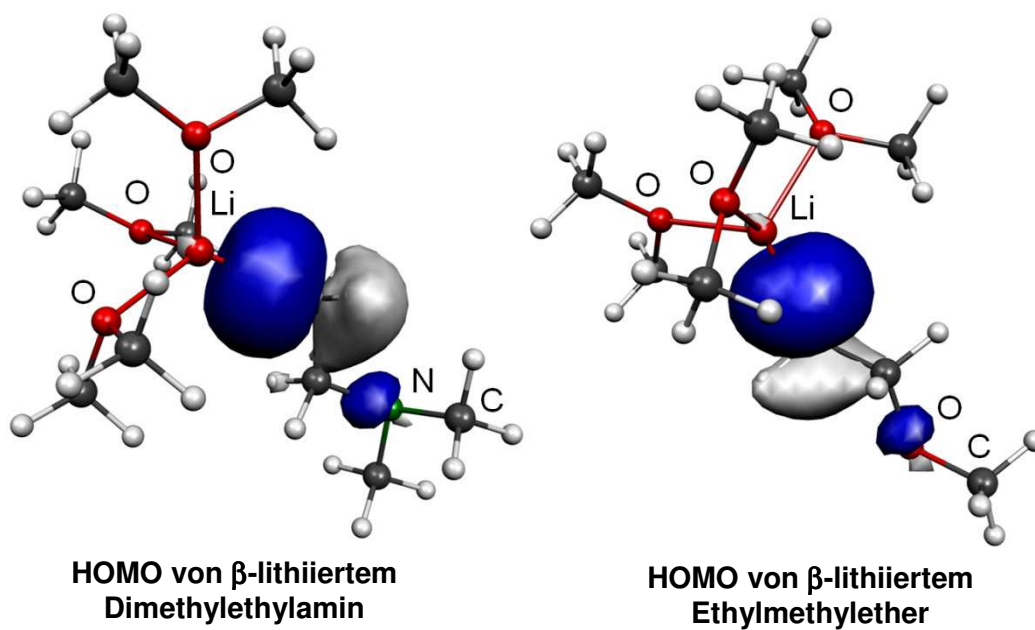
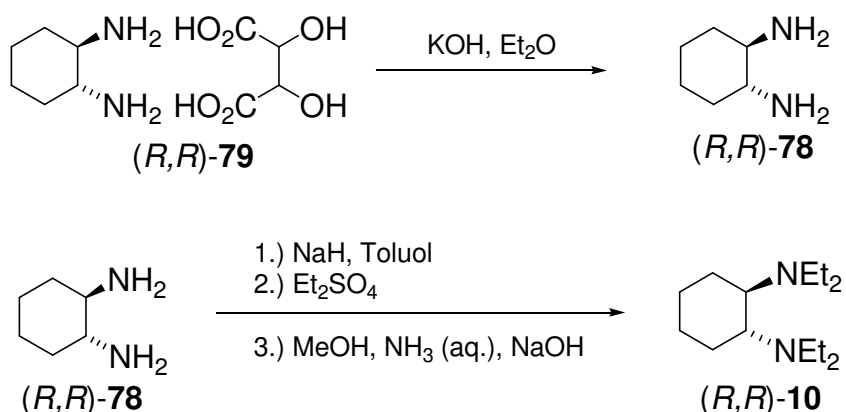


Abb. 4.34 HOMO des β -lithiierten Dimethylethylamins und Ethylmethylethers als Modellsysteme für TEEDA und Diethylether; [B3LYP/6-31+G(d)].

4.2.4 (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin, (*R,R*)-TECDA

Analog zu TMEDA (**5**) und TEEDA (**6**) wurde als höheres Homologe zu TMEDA (*1R,2R*)-*N,N,N',N'*-Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-TECDA (**10**)] synthetisiert und anschließend auf dessen Koordinationsvermögen und Reaktivität gegenüber einer direkten Deprotonierung untersucht. Zur Darstellung wurde in einem ersten Schritt ausgehend von dem enantiomerenreinen Tartratsalz **79** (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**] mit Kaliumhydroxid freigesetzt und dieses mit Diethylsulfat umgesetzt (Schema 4.21). Die Darstellung erfolgte mit einer Gesamtausbeute von 87 %, wobei die Ethylierung zu TECDA [(*R,R*)-**10**] in 94 %iger Ausbeute erfolgte.^[102]



Schema 4.21 Darstellung von (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**].

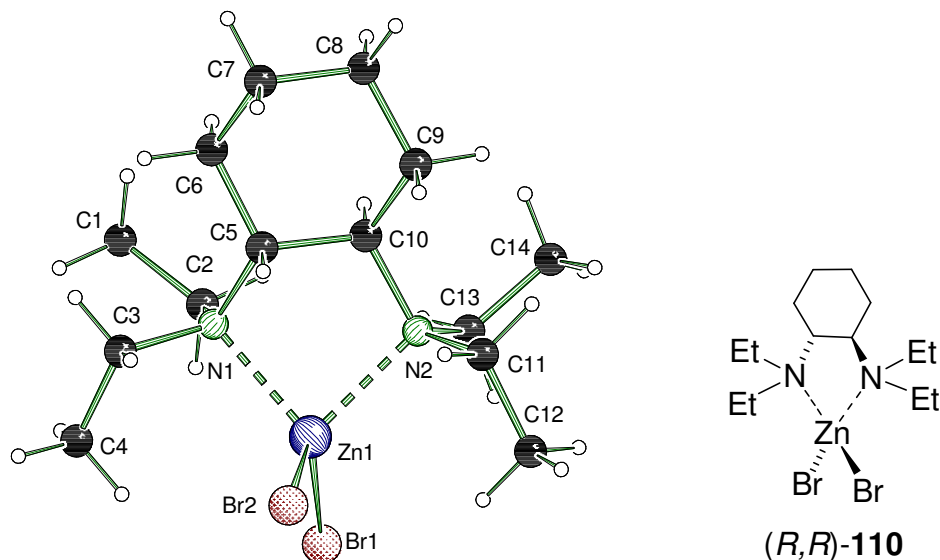
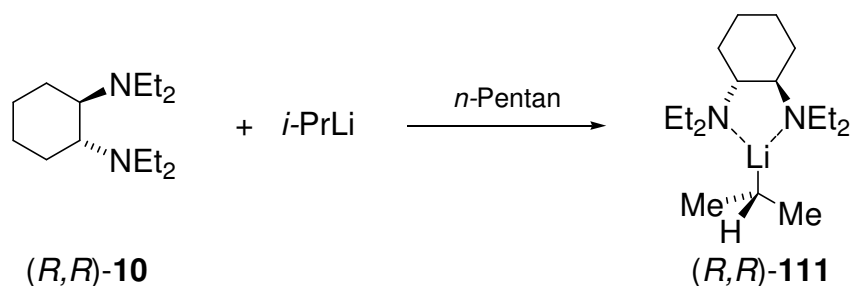


Abb. 4.35 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von monomerem ZnBr₂·(*R,R*)-TECDA (**110**) (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel [°]: Br(1)–Zn(1) 2.3691(7), Br(2)–Zn(1) 2.3451(10), Br(3)–Zn(2) 2.3682(7), Br(4)–Zn(2) 2.3416(10), N(1)–Zn(1) 2.087(5), N(2)–Zn(1) 2.112(4), N(3)–Zn(2) 2.105(4), N(4)–Zn(2) 2.076(4); N(1)–Zn(1)–N(2) 86.74(18), N(1)–Zn(1)–Br(2) 117.35(13), N(2)–Zn(1)–Br(2) 113.61(14), N(1)–Zn(1)–Br(1) 107.17(11), N(2)–Zn(1)–Br(1) 111.81(11), Br(2)–Zn(1)–Br(1) 116.45(3), N(4)–Zn(2)–N(3) 86.72(16), N(4)–Zn(2)–Br(4) 120.32(13), N(3)–Zn(2)–Br(4) 112.01(13), N(4)–Zn(2)–Br(3) 105.78(11), N(3)–Zn(2)–Br(3) 113.10(11), Br(4)–Zn(2)–Br(3) 115.58(3).

Der Erhalt der *R*-Konfiguration beider stereogenen Kohlenstoffzentren konnte durch Darstellung des entsprechenden Zinkbromidaddukts, $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (**110**), bestätigt werden [Flack-Parameter $-0.013(9)$].^[78] Dieses kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$, mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 4.35 zeigt nur eines der beiden Moleküle). Im Kristall besitzt das Zinkatom eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre durch die Kontakte mit den beiden Stickstoffzentren des Liganden und den beiden Bromsubstituenten. Die Winkel am Zinkatom variieren zwischen und $86.72(16)$ und $120.32(13)^\circ$ und weichen somit vom idealen Tetraederwinkel ab. Abb. 4.35 zeigt die Molekülstruktur der monomeren Verbindung [(*R,R*)-**110**], Tabelle 4.10 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). In Kooperationsarbeiten wurde das Zink(II)bromidaddukt [(*R,R*)-**110**] zudem auf seine katalytische Wirkung in der Lactidpolymerisation untersucht (vgl. Kapitel 4.6.5).

Koordinationsvermögen von (*R,R*)-TECDA mit Lithiumalkylen

Zur Ermittlung des Deaggregationsvermögens von (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] wurde dieses zunächst auf Koordination mit Lithiumalkylen untersucht. In einem ersten Versuch wurde das Amin mit einer äquimolaren Menge an *iso*-Propyllithium auf -78°C abgekühlt, wobei sich farblose Nadeln des monomeren Adduktes bildeten (Schema 4.22). Abb. 4.36 zeigt die Molekülstruktur der monomeren Verbindung (**111**), Tabelle 4.10 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.22 Darstellung von monomeren $i\text{-PrLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ [(*R,R*)-**111**].

$i\text{-PrLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (**111**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Das Lithiumatom des Monomers besitzt lediglich drei Kontakte, einen zum carbanionischen Kohlenstoffatom der *iso*-Propylgruppe und zwei zu den Stickstoffatomen des Liganden. Aufgrund der Dreifachkoordination besitzt **111** die für monomere Alkylolithiumverbindungen typischen verkürzten Li–N [$2.073(5)$ und $2.115(5)$ Å] und Li–C-Abstände [$2.099(5)$ Å]. Im Gegensatz zu monomerem $t\text{-BuLi} \cdot (-)\text{-Sparteine}$ ist das $i\text{-PrLi}$ fast senkrecht unter dem Liganden angeordnet (Winkelsumme: 359.55°), jedoch sind beide Seiten des Moleküls

aufgrund der ungleichmäßigen Raumerfüllung der *iso*-Propylgruppe unterschiedlich abgeschirmt. Die Connolly-Oberfläche mit elektrostatischem Potential (Abb. 4.36) weist auf eine positiv geladene, frei zugängliche Koordinationsstelle am carbanionischen Kohlenstoffatom, frei für den Angriff von Elektrophilen oder zur Koordination hin.^[98]

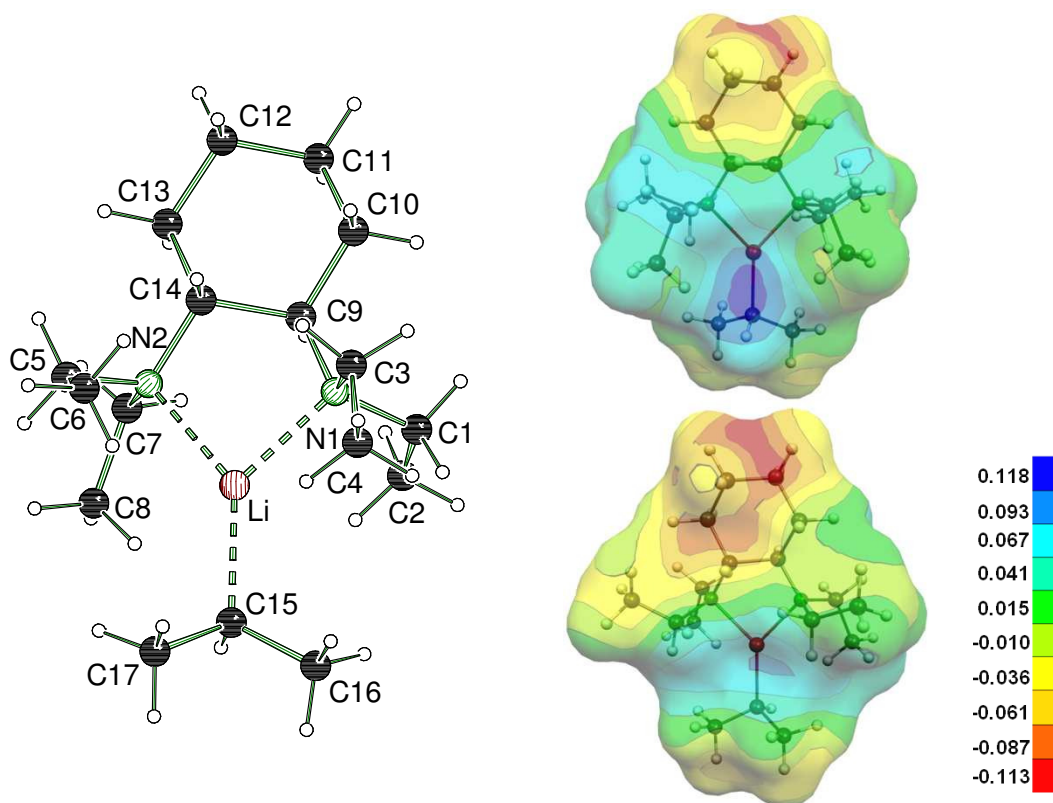


Abb. 4.36 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema von monomerem *i*-PrLi·(*R,R*)-TECDA (**111**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: C(15)–Li 2.099(5), Li–N(1) 2.073(5), Li–N(2) 2.115(5); N(1)–Li–C(15) 134.0(2), C(15)–Li–N(2) 138.7(2), N(1)–Li–N(2) 86.8(2); (rechts) Connolly-Oberfläche mit elektrostatischem Potential [$V_{\max} = 0.131$; $V_{\min} = -0.126$] von beiden Seiten von Verbindung (*R,R*)-**111** [B3LYP/6-31+G(d) Probenradius, 1.2 Å].

Die Recherche in der Cambridge Crystallographic Database zeigt, dass *i*-PrLi·(*R,R*)-TECDA (**111**) neben den *tert*-Butyllithiumaddukten mit (–)-Sparteïn (**8**), dem (+)-Sparteïn-surrogat (**40**) und (*R,R*)-TMCDa (**9**) sowie *s*-BuLi·(*R,R*)-TMCDa und den in dieser Arbeit vorgestellten Monomeren eine der wenigen monomeren Alkylolithiumverbindungen ist. Darüber hinaus ist es das erste monomere *iso*-Propyllithium-Addukt. Von diesem sind bisher lediglich die hexamere Grundstruktur, das dimere [*i*-PrLi·(*R,R*)-TMCDa]₂ und das Addukt mit Diethylether und (–)-Sparteïn bekannt. Bereits im dimeren [*i*-PrLi·(*R,R*)-TMCDa]₂ hatte sich die mögliche Existenz einer monomeren *i*-PrLi-Spezies durch die äußerst langen Li–N- und Li–C-Abstände abgezeichnet.^[17] Die Ausbildung einer dimeren oder analogen Struktur zu [(*i*-PrLi)₃·(TEEDA)₂] (**106**) (Abb. 4.30) ist aufgrund des Cyclohexangerüsts nicht

möglich. Während im $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ jeweils eine Ethylgruppe an den Stickstoffatomen in Richtung des Liganden orientiert ist, weisen alle Ethylgruppen im monomeren $i\text{-PrLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ zum Lithiumalkyl. Eine Anordnung wie im TEEDA-Addukt (**106**) würde hier zu einer starken Abstoßung zwischen den axialen Wasserstoffatomen des Cyclohexanrings und der Ethylgruppe führen (Abb. 4.37). Die resultierende Anordnung aller Ethylgruppen zum Lithiumorganyl verhindert schließlich die Bildung eines dimeren $[i\text{-PrLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}]_2$ oder einer analogen Struktur zu $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (**106**). Dies wird auch durch DFT Studien bestätigt, die keinen stationären Punkt für ein Dimer und ein Abdrehen des Liganden für eine $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ -ähnliche Struktur zeigen.

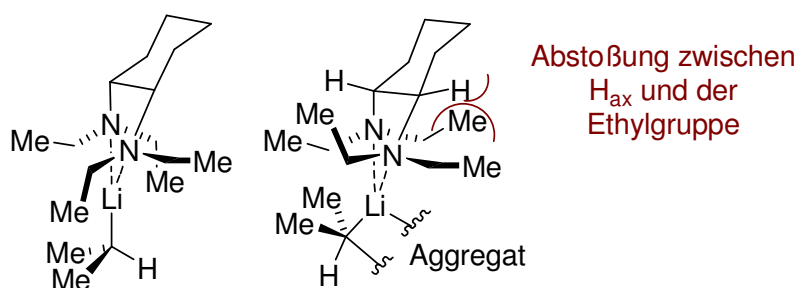
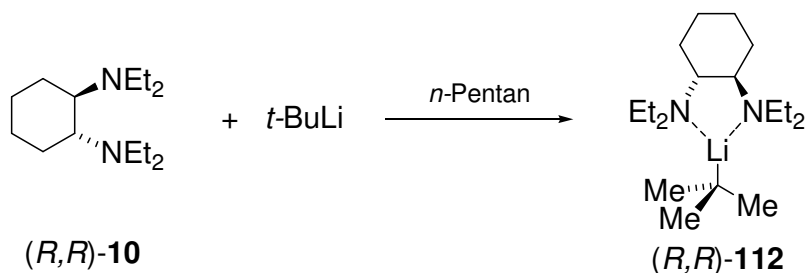


Abb. 4.37 Veranschaulichung der verhinderten Bildung größerer Aggregate zwischen $i\text{-PrLi}$ und $(R,R)\text{-TECDA}$ aufgrund sterischer Überfrachtung.

Bei Verwendung von *tert*-Butyllithium als Alkylolithiumbase bildeten sich beim Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit $(R,R)\text{-TECDA}$ (**10**) ebenfalls farblose, nadelförmige Kristalle der monomeren Verbindung (Schema 4.23). Die Molekülstruktur von $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (**112**)^[b] war dabei jedoch von zu schlechter Qualität, um an dieser Stelle eine genauere Diskussion der Struktureigenschaften aufzuführen. Jedoch konnte man auch hier die Ausbildung der monomeren Struktur analog zum *iso*-Propyllithiumaddukt erkennen.

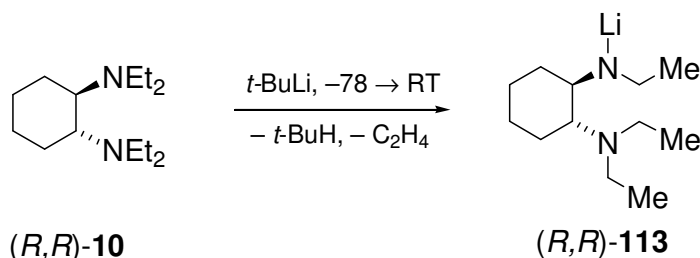


Schema 4.23 Darstellung von monomerem $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (**112**).

[b] Gitterkonstanten von $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (**112**): $a = 14.3584$, $b = 16.6519$, $c = 16.8185$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Deprotonierung von (*R,R*)-TECDA

Analog zu den in diesem Kapitel aufgeführten Diaminen wurde im nächsten Schritt auch (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] auf eine mögliche Zersetzungsreaktion mit Lithiumalkylen unter milden Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei zeigte (*R,R*)-TECDA (**10**) ein analoges Reaktionsverhalten wie das achirale TEEDA (**6**). Das Aufwärmen der Reaktionslösungen mit *tert*-, *n*- und *sec*-Butyllithium führte zur β -Lithiierung der Ethylgruppe mit anschließender Eliminierung von Ethen unter Ausbildung des entsprechenden chiralen Lithiumamids (*R,R*)-**113** (Schema 4.24). Im Vergleich zu TEEDA verläuft diese Lithiierungs-/Eliminierungsreaktion jedoch wesentlich weniger heftig ab. Erneutes Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zur Kristallisation des Produktes als farblose, plättchenförmige Kristalle. Abb. 4.38 zeigt die Molekülstruktur von (1*R*,2*R*)-2-(Diethylamino)cyclohexyl(ethyl)lithiumamid (**113**), Tabelle 4.10 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.24 Darstellung von Lithium-(1*R*,2*R*)-2-(diethylamino)cyclohexylethylamid [(*R,R*)-**113**] durch Lithiierungs-/Eliminierungsreaktion von (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**].

Lithiumamid (*R,R*)-**113** kristallisiert als trimere, C_3 -symmetrische Verbindung im trigonalen Kristallsystem, in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Lithiumamids, das durch C_3 -Symmetrie zum Trimer aufgebaut wird. Zentrale Struktureinheit bildet ein Li–N–Li–N–Li–N–Sechsring mit Sesselkonformation der Lithiumatome und metallierten Stickstoffzentren. Hierbei variieren die Li–N–Abstände zwischen 1.981(7) und 2.151(7) Å und liegen somit im Bereich bekannter Lithiumamide.^[99] Aufgrund der Symmetrie bilden die Lithiumatome zudem ein gleichseitiges Li₃-Dreieck (Li–Li'–Li'' 60°) mit einer Seitenlänge von 3.027(12) Å. Wie das TEEDA-basierte Lithiumamid (**108**) ist **113** ein seltenes Lithiumamid, das aus der Eliminierungsreaktion und nicht aus der Deprotonierung des entsprechenden sekundären Amins gebildet wurde.

Das Lithiumamid **113** kann synthetisch zur Darstellung weiterer unsymmetrischer, chiraler Amine genutzt werden. So lässt sich durch Lithiierung von (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] und anschließender Hydrolyse sowie Eschweiler-Clark-Methylierung der unsymmetrische Ligand (1*R*,2*R*)-*N*',*N*',*N*'-Triethyl-*N*'-methylcyclohexan-1,2-diamin **115** darstellen (Schema 4.25). Lithiierung und Hydrolyse zu **114** erfolgt dabei in

guten Ausbeuten von 84 %, die Methylierung zu **115** nahezu vollständig (91 % Ausbeute).

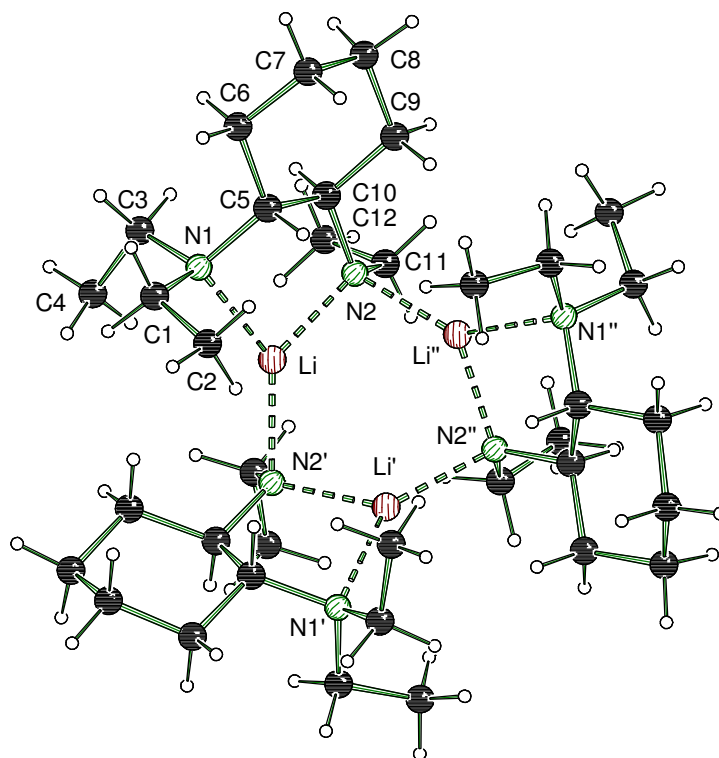
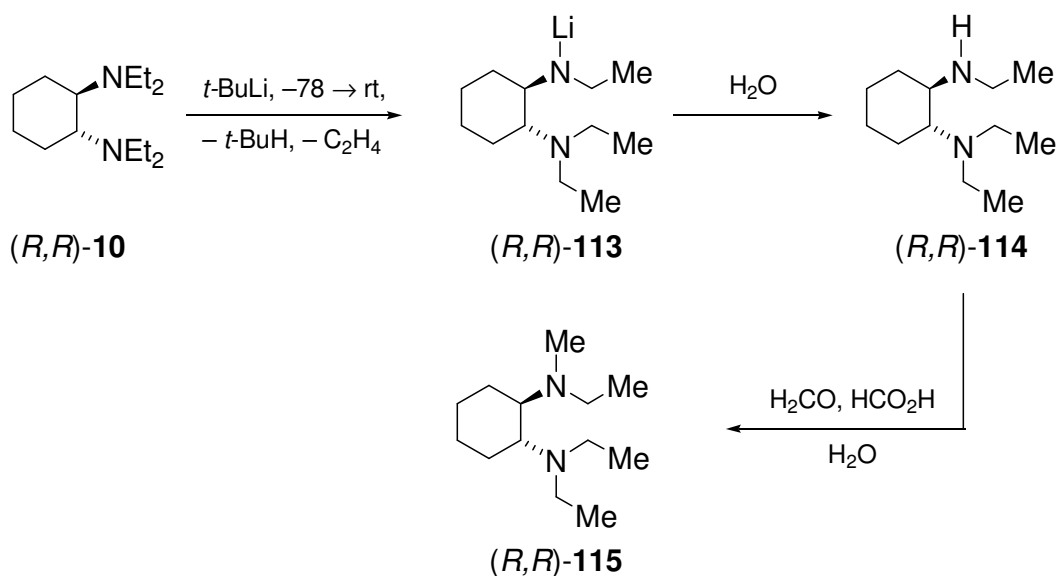


Abb. 4.38 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (1*R*,2*R*)-2-(Diethylamino)cyclohexylethyl-lithiumamid (**113**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (Symmetrieeoperationen: $-y+1$, $x-y$, z ; $-x+y+1$, $-x+1$, z): Li–N(2) 1.981(7), Li–N(2') 2.028(7), Li–N(1) 2.151(7), Li–Li' 3.029(12), Li–Li'' 3.029(12), N(2)–Li'' 2.028(7); N(2)–Li–N(2') 131.5(4), N(2)–Li–N(1) 88.6(3), N(2')–Li–N(1) 139.9(4), Li–Li'–Li'' 60.000(1), Li'–N(2)–Li 98.1(4).



Schema 4.25 Darstellung von (1*R*,2*R*)-*N*′, *N*′, *N*′-Triethyl-*N*′-methylcyclohexane-1,2-diamine [(*R*,*R*)-**115**] durch Lithiierung von (*R*,*R*)-TECDA (**10**), anschließender Hydrolyse zu (*R*,*R*)-**114** und Methylierung.

Tabelle 4.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des ZnBr_2 -Adduktes **110**, des monomeren *i*-PrLi-(*R,R*)-TECDA (**111**) sowie des Lithiumamids **113**.

Strukturbezeichnung	$\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (110)	<i>i</i> -PrLi-(<i>R,R</i>)-TECDA (111)	Lithiumamid (113)
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{ZnBr}_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{LiN}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{LiN}_2$
Formelmasse	$415.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$276.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$204.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Trigonal
Raumgruppe	$P2_1$ (4)	$P2_12_12_1$ (19)	$R\bar{3}$ (146)
Zelldimension	$a = 7.7904(3) \text{ Å}$	$a = 7.798(3) \text{ Å}$	$a = 19.546(3) \text{ Å}$
	$b = 14.2265(5) \text{ Å}$	$b = 14.839(6) \text{ Å}$	$b = 19.546(3) \text{ Å}$
	$c = 16.4885(7) \text{ Å}$	$c = 14.313(6) \text{ Å}$	$c = 8.9796(18) \text{ Å}$
	$\beta = 102.060(4)^\circ$		$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$1787.09(12) \text{ Å}^3$	$1887.7(12) \text{ Å}^3$	$2994.9(9) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 6$
berechnete Dichte	$1.678 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$0.973 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$0.912 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	5.837 mm^{-1}	0.055 mm^{-1}	0.056 mm^{-1}
$F(000)$	912	624	888
Kristallgröße	$0.50 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.40 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.30 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	2.53 bis 25.00°	1.86 bis 25.00°	2.08 bis 25.00°
Indexbereich	$-9 < h < 9$	$-9 < h < 8$	$-23 < h < 23$
	$-16 < k < 16$	$-17 < k < 17$	$-23 < k < 23$
	$-19 < l < 19$	$-19 < l < 19$	$-10 < l < 10$
Anzahl gemessener Reflexe	15949	14886	9099
Unabhängige Reflexe	6265 [$R_{\text{int}} = 0.0317$]	1923 [$R_{\text{int}} = 0.0767$]	2370 [$R_{\text{int}} = 0.0955$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6265 / 1 / 351	1923 / 0 / 191	2370 / 1 / 147
Goodness-of-fit on F^2	1.011	1.081	1.055
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0251$	$R1 = 0.0525$	$R1 = 0.0727$
	$wR2 = 0.0400$	$wR2 = 0.1153$	$wR2 = 0.2017$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0360$	$R1 = 0.0674$	$R1 = 0.0926$
	$wR2 = 0.0405$	$wR2 = 0.1216$	$wR2 = 0.2194$
Absoluter Strukturparameter	$-0.013(9)$	$-4(3)$	$5(5)$
Restelektronendichte	0.295 und $-0.393 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.175 und $-0.104 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.153 und $-0.129 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Im Gegensatz zur Deprotonierung des achiralen TEEDA (**6**), entsteht bei der β -Eliminierung von (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] ein zusätzliches Stereozentrum am metallierten Stickstoffatom des Lithiumamids. In der Molekülstruktur von **113** ist dabei die Ausbildung lediglich einer Konfiguration zu erkennen. Ausgehend von monomerem *t*-BuLi·(*R,R*)-TECDA (**112**) sollten daher quantenchemische Berechnungen Einblicke in die Deprotonierung des Liganden geben. Abb. 4.39 zeigt alle vier möglichen Übergangszustände der Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau sowie deren relativen Energien zu monomeren *t*-BuLi·(*R,R*)-TECDA (**112**). Die β -Lithiierung weist hierbei mit einer Barriere von $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine kinetische Begünstigung gegenüber der α -Lithiierung von $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Auffallend ist dabei jedoch, dass hierbei die Lithiierung begünstigt ist, die bei einfacher Trimerisierung zu jenem Isomer führt, das auch im Kristall beobachtet wurde. Ob die selektive Ausbildung einer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum in **113** auf die selektive Abstraktion einer der beiden unterschiedlichen β -Wasserstoffatome (kinetisch) zurückzuführen ist, oder sich bei der Bildung der trimeren Struktur (thermodynamisch) ergibt, kann jedoch nicht eindeutig festgelegt werden. Die Studien zeigen jedoch in Experiment und Theorie die Bevorzugung der β -Eliminierung von (*R,R*)-TECDA (**10**).

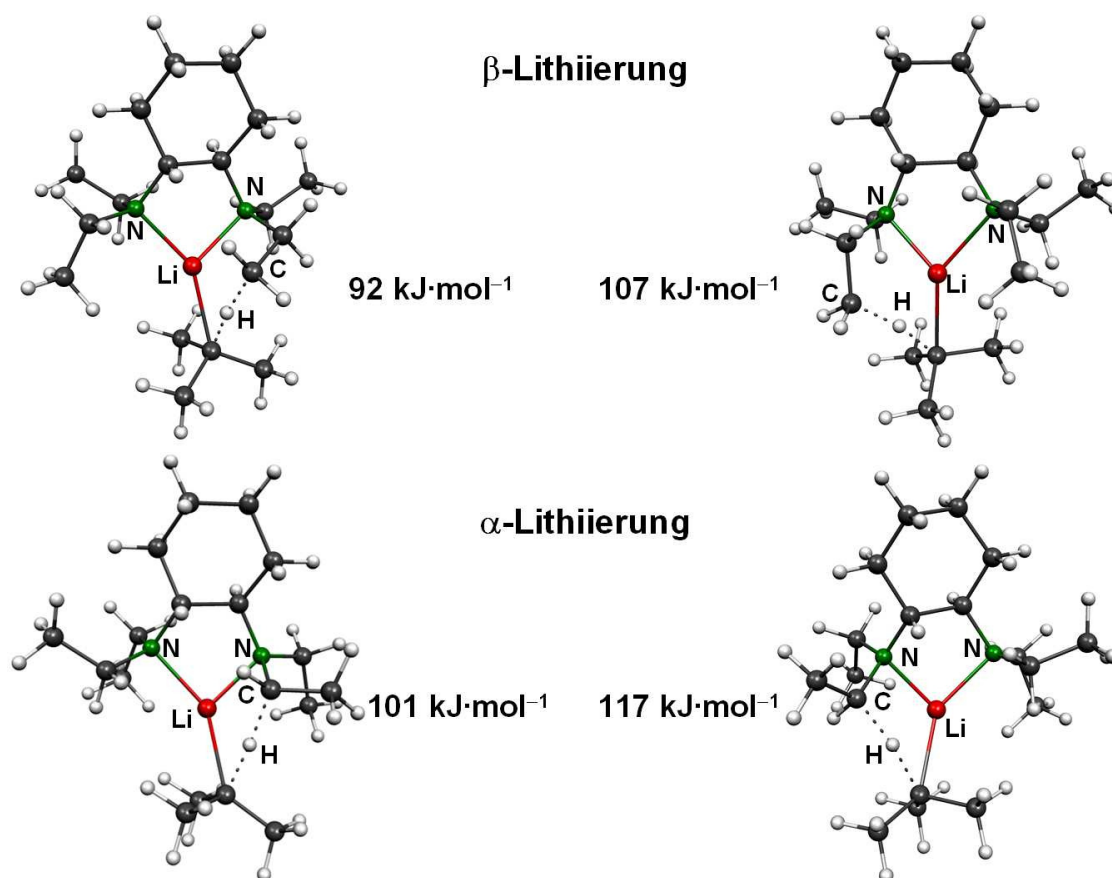


Abb. 4.39 Übergangszustände der α - und β -Lithiierung von (*R,R*)-TECDA (**10**) über monomerem *t*-BuLi·(*R,R*)-TECDA (**112**); B3LYP/6-31+G(d).

4.2.5 Deprotonierung einfacher Amine durch Diamin-Aktivierung

Die Untersuchungen von (*R,R*)-TMCDa (**9**) und der in diesem Kapitel aufgeführten Diamine zeigt deutlich die Bedeutung der Vorkoordination des Amins an das Lithiumalkyl für das Stattfinden oder Ausbleiben einer direkten Deprotonierung unter milden Reaktionsbedingungen. Entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects (CIPE, vgl. Kapitel 2.2.1) ermöglicht zudem die räumliche Nähe in den Intermediaten eine selektive Deprotonierung von Aminen mit unterschiedlichen CH-Funktionen. Dabei werden regioselektive α - aber auch β -Lithierungen möglich. Das erhaltene Wissen aus diesen Experimenten sollte im Anschluss auch auf die direkte Deprotonierung von Aminen ohne zusätzliche Aktivierung durch ein weiteres Donoratom, d.h. „Mono-Aminen“, angewendet werden. Ziel sollte dabei sein, das oligomere Lithiumalkyl durch einen zweizähligen Liganden – möglichst zum Monomer – aufzubrechen und ein weiteres tertiäres Amin an die verbleibende freie Koordinationsstelle zu binden. Diese Vorkoordination sollte schließlich zu einer Aktivierung und einer direkten Deprotonierung führen.

Vorangehende DFT-Berechnungen zeigten vielversprechende Reaktionsbarrieren für eine derartige Reaktionsführung. So ergaben Studien der Deprotonierung von Trimethylamin mit monomerem *i*-PrLi·(*R,R*)-TMCDa eine Reaktionsbarriere von lediglich 74 kJ·mol⁻¹. Eine mögliche konkurrierende Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDa über das gleiche Aggregat wies hingegen eine Barriere von 83 kJ·mol⁻¹ auf, so dass eine Lithierung des einfachen Amins möglich sein sollte (Abb. 4.40). Analoge Reaktionsbarrieren ergaben sich auch für die Deprotonierung von Trimethylamin mit Methyllithium [91 kJ·mol⁻¹; (*R,R*)-TMCDa: 107 kJ·mol⁻¹] und für die Lithierung von Diethylmethylamin mit *iso*-Propyllithium [73 kJ·mol⁻¹; (*R,R*)-TMCDa: 80 kJ·mol⁻¹]. Eine hingegen erhöhte Barriere von 107 kJ·mol⁻¹ zeigte die Deprotonierung des cyclischen Amins, *N*-Methylpiperidin, mit *iso*-Propyllithium, so dass in diesem Fall eine leichtere Deprotonierung des TMCDa-Liganden zu erwarten sein sollte.

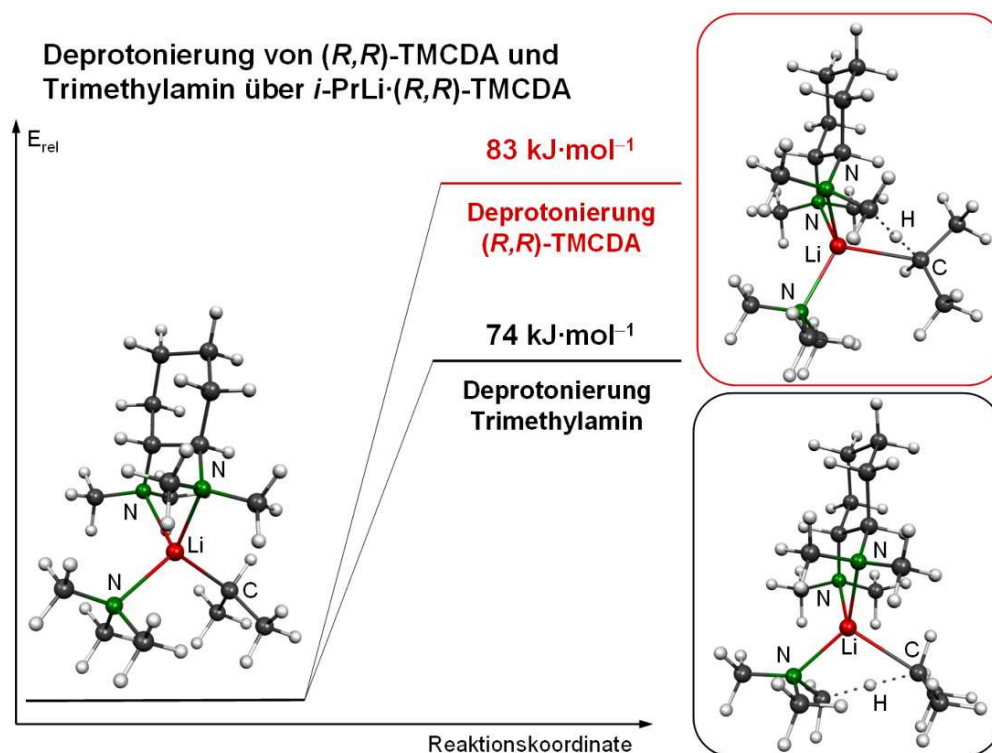
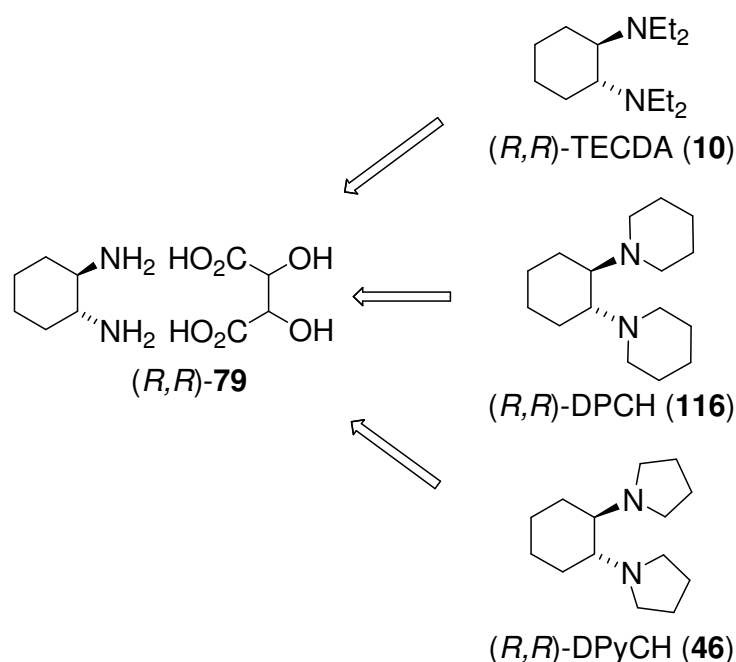


Abb. 4.40 Relative Energien der Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDa und Trimethylamin über *i*-PrLi·(*R,R*)-TMCDa; [B3LYP/6-31+G(d)].

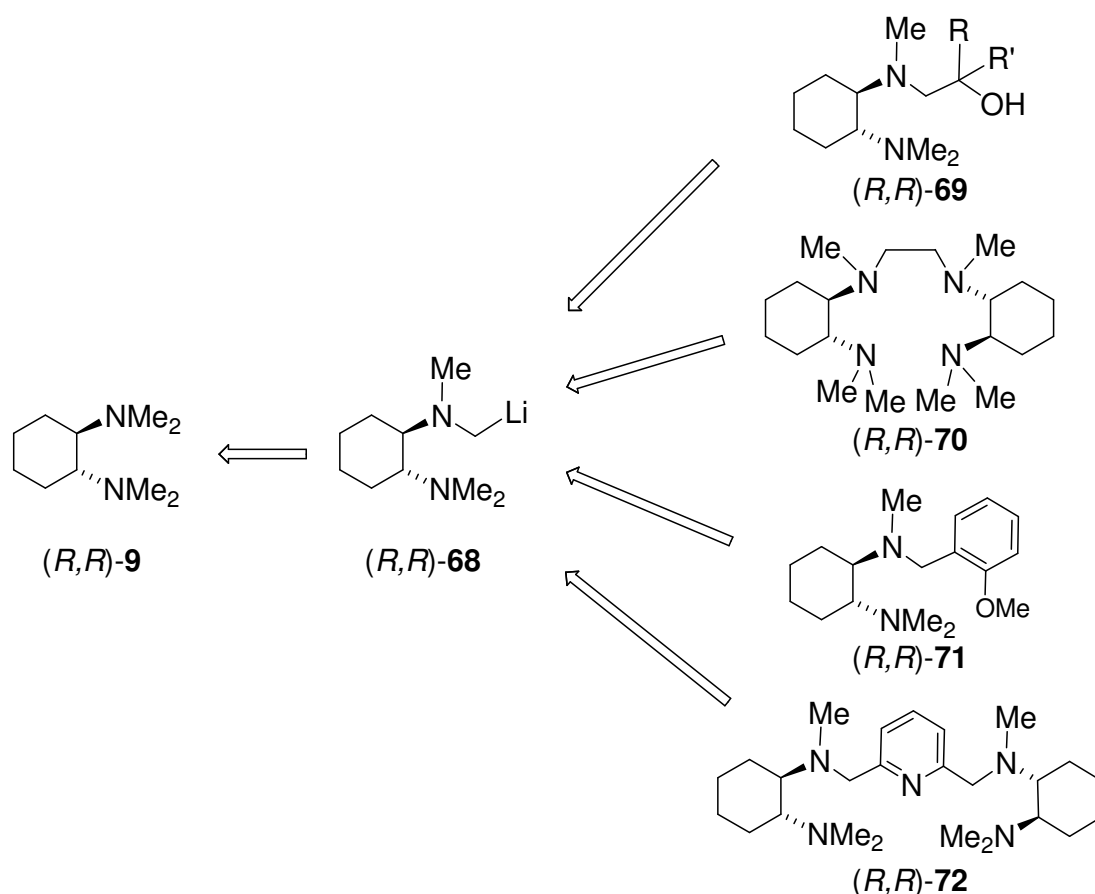
Zur experimentellen Untersuchung einer möglichen Deprotonierung wurden Diethylmethylamin und *N*-Methylpiperidin mit *tert*-Butyllithium und variierenden Diaminliganden bei Raumtemperatur über die Dauer von 4-24 Stunden zur Reaktion gebracht. Dabei wurde jedoch entgegen den Berechnungen für beide untersuchten Amine entweder keine Umsetzung oder ausschließlich die Deprotonierung des entsprechenden Liganden beobachtet. Letzteres war v.a. bei Verwendung von (*R,R*)-TMCDa (**9**) und TMEDA (**5**) der Fall, wobei TMEDA geringere Umsetzungen zeigte, was im Einklang mit den in Kapitel 4.2.3 erhaltenen Ergebnissen steht. Für (–)-Sparteïn (**8**) als aktivierenden Liganden wurden keinerlei Umsetzungen beobachtet, d.h. auch keine Zersetzung des chiralen Diamins. Die Experimente zeigen folglich, dass eine Aktivierung von einfachen Aminen durch die verwendeten Stickstoffliganden durch einfache Koordination der Lewis Base nicht möglich ist. Für eine erfolgreiche Durchführung müssten hierfür Liganden mit geringerer Reaktivität gegenüber der eigenen Zersetzung und höherem Koordinationsvermögen eingesetzt werden.

4.3 Darstellung chiraler Liganden mit Cyclohexandiamingerüst: Strukturuntersuchung und Anwendung in der asymmetrischen Synthese

Das enantiomerenreine Tartratsalz [(*R,R*)-**79**] sowie die Lithiierung von TMCDa [(*R,R*)-**9**] ermöglichen zahlreiche Variationen des Amins und ein vielfältiges Ligandendesign. Besonders α -lithiiertes (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**68**] bietet als lithiiertes Synthesebaustein die einfache Darstellung unsymmetrischer Stickstoffliganden. Im folgenden Abschnitt wird die Synthese weiterer Aminliganden vorgestellt, die zum einen auf ihr Deaggregationsvermögen von Lithiumalkyladdukte geprüft und zum anderen auf ihr Potential in der asymmetrischen Synthese, wie der 1,2-Addition an Benzaldehyd (**53**), untersucht werden sollen. Auf (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] wurde bereits im vorhergehenden Kapitel eingegangen und dessen Lithiierung dargestellt. Schema 4.26a und Schema 4.26b geben einen Überblick über die durchgeführten Synthesen der chiralen Liganden mit Cyclohexandiamingrundgerüst. Diese können aufgrund ihrer Darstellung in zwei Kategorien eingeteilt werden: A) Liganden auf Basis des freien Cyclohexan-1,2-diamins [(*R,R*)-**78**] bzw. dessen Tartrat-Salzes [(*R,R*)-**79**] und B) Liganden ausgehend von lithiiertem (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**68**].



Schema 4.26a Überblick der dargestellten Aminliganden mit Cyclohexandiamingerüst ausgehend von Cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**], bzw. dessen Tartrat-Salzes [(*R,R*)-**79**]

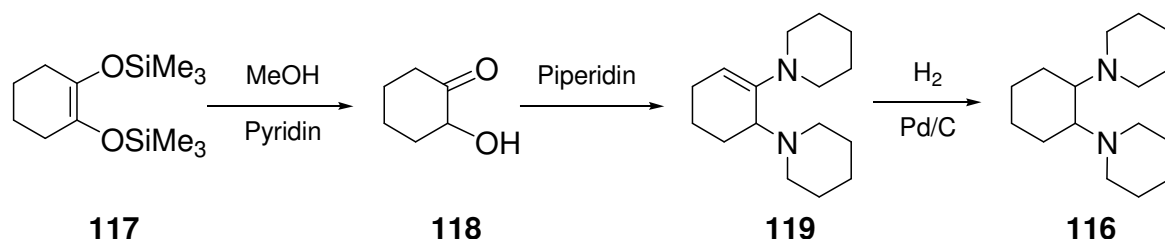


Schema 4.26b Überblick der dargestellten Aminliganden mit Cyclohexandiamingerüst ausgehend von lithiiertem (R,R) -TMCDA [(R,R)-68].

Gerade die Darstellungsmethode über deprotoniertes (R,R) -TMCDA [(R,R)-68] soll das Potential von α -lithiierten tertiären Aminen als Synthesebausteinen unterstreichen und exemplarisch anhand der Darstellung neuer Ligandsysteme aufzeigen. Im darauf folgenden Kapitel wird schließlich auf die weitere Anwendung in der metallorganischen Chemie – anhand der Synthese aminofunktionalisierter Silane – eingegangen.

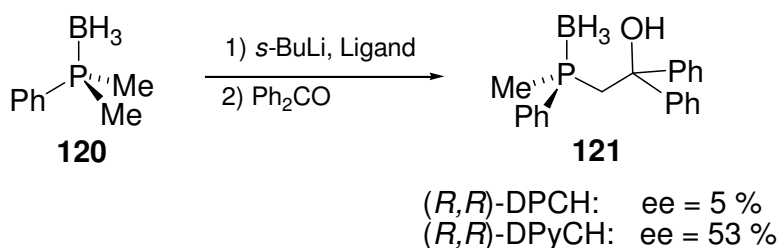
4.3.1 Darstellung und Kristallisation von (1*R*,2*R*)-Di-1-piperidino-cyclohexan [(*R,R*)-DPCH] und (1*R*,2*R*)-Di-1-pyrrolidinocyclohexan [(*R,R*)-DPyCH]

Als sterisch anspruchsvollere Liganden im Vergleich zur (*R,R*)-TMCDa sollten zunächst die Dipiperidino- und Dipyrrolidino-substituierten Liganden (*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-**116**] und (*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-**46**] synthetisiert werden. Diese besitzen mit ihren beiden Ringsubstituenten strukturelle Ähnlichkeiten mit (–)-Sparteïn (**8**), das sich bereits in der asymmetrischen Synthese und bei Strukturuntersuchungen als effizienter Ligand erwiesen hat. Beide Liganden wurden bereits über mehrstufige Syntheserouten von *G. Fraenkel* und Mitarbeitern dargestellt (Schema 4.27). DPCH und DPyCH wurden dabei erstmals ausgehend von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-cyclohexen **117** dargestellt, das zunächst mit Methanol in Pyridin zu α -Hydroxyketon **118** umgesetzt wurde, das mit Piperidin bzw. Pyrrolidin und anschließender Hydrierung in die entsprechenden Produkt überführt wurde.^[103] Die Amine wurden auf diesem Weg als *cis*-Isomere erhalten. DPyCH (**46**) wurde bereits von *E. J. Corey*, wie in dieser Arbeit angestrebt, direkt aus (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**] enantiomerenrein synthetisiert.



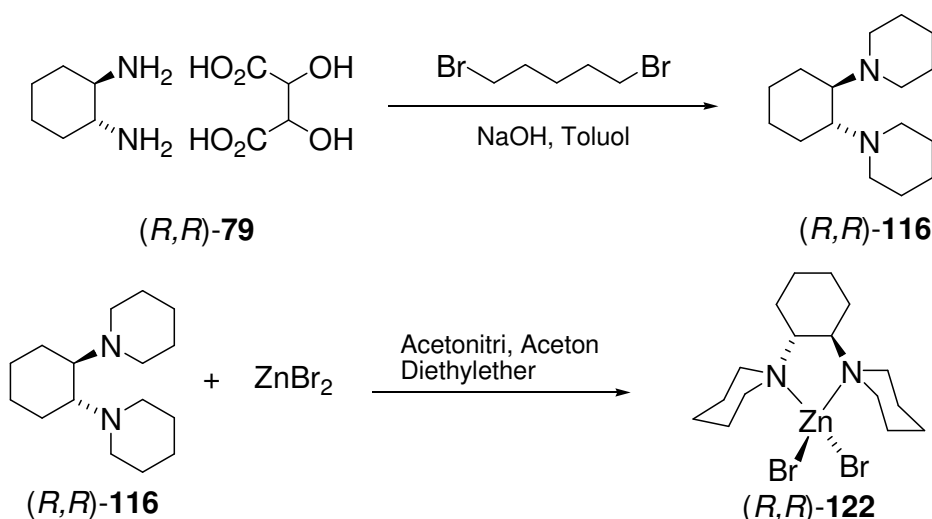
Schema 4.27 Darstellung von DPCH **116** nach *G. Fraenkel*.

In ersten Anwendungen der beiden Liganden, DPCH [(*R,R*)-**116**] und DPyCH [(*R,R*)-**46**], zeigten beide trotz ihrer strukturellen Verwandtschaft sehr unterschiedliche Resultate. In der asymmetrischen Deprotonierung des prochiralen Dimethylphenylphosphinoborans (**120**) konnten so *Johansson et al.* eine moderate Selektivität mit DPyCH (**46**), jedoch kaum Bevorzugung eines Enantiomers mit DPCH (**116**) feststellen (Schema 4.28).^[104] Die Untersuchung der strukturellen Gegebenheiten beider Liganden sollte Aufklärung über dieses sehr unterschiedliche Verhalten geben.



Schema 4.28 Asymmetrische Deprotonierung des prochiralen Phosphinoborans **120** mit (R,R) -DPCH und (R,R) -DPyCH als chirale Additive.

Zur Darstellung von (R,R) -DPCH wurde auf direktem Weg das enantiomerenreine Tartrat-Salz $[(R,R)\text{-79}]$ mit 1,5-Dibrompentan unter Rückfluss umgesetzt (Schema 4.29), wodurch das Amin als farbloses Öl, jedoch in geringen Ausbeuten von nur 36 %, erhalten wurde. Die geringe Ausbeute ist wohl auf eine schlechte Umsetzung des Tartrats zum Produkt zurückzuführen. Ein Verbesserungsversuch über das freie Amin $[(R,R)\text{-78}]$ wurde mit der Synthese von DPyCH $[(R,R)\text{-46}]$ durchgeführt.



Schema 4.29 Darstellung und Kristallisation von (R,R) -DPCH $[(R,R)\text{-116}]$ und $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ $[(R,R)\text{-122}]$.

Zur Bestätigung der absoluten Konfiguration von (R,R) -DPCH $[(R,R)\text{-116}]$ wurde das entsprechende Zinkbromid-Addukt $[(R,R)\text{-122}]$ in kristalliner Form dargestellt. Röntgenstrukturanalyse der farblosen Nadeln ergaben die monomere Verbindung mit R,R -Konfiguration des Cyclohexandiamingerüsts (orthorhombisch, $P2_12_12_1$). Abb. 4.41 zeigt die Molekülstruktur des Adduktes, Tabelle 4.11 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Beide Piperidino-Ringe sowie der Cyclohexanring nehmen eine Sesselkonformation ein. Das Zinkatom wird von den beiden Stickstoffatomen des Liganden koordiniert, wodurch sich eine verzerrte tetraedrische Koordination des Zinkatoms ergibt. Dabei variieren die Winkel zwischen $89.16(10)$ und $116.83(7)^\circ$.

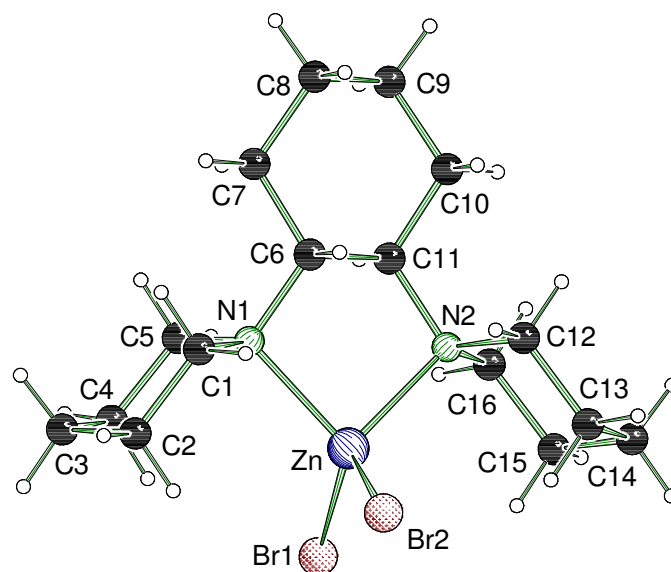
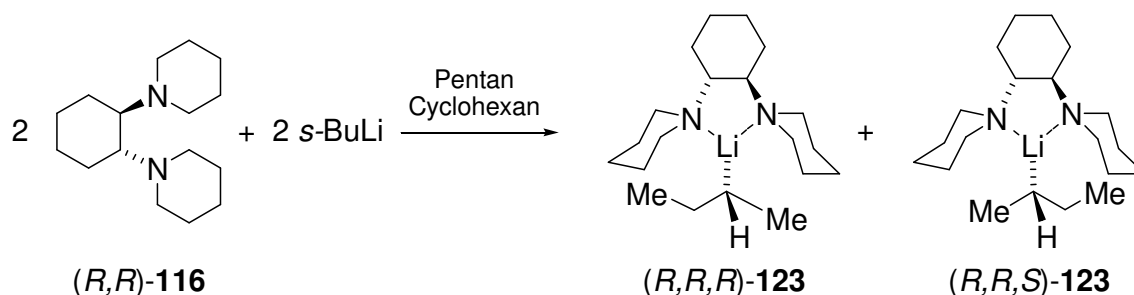


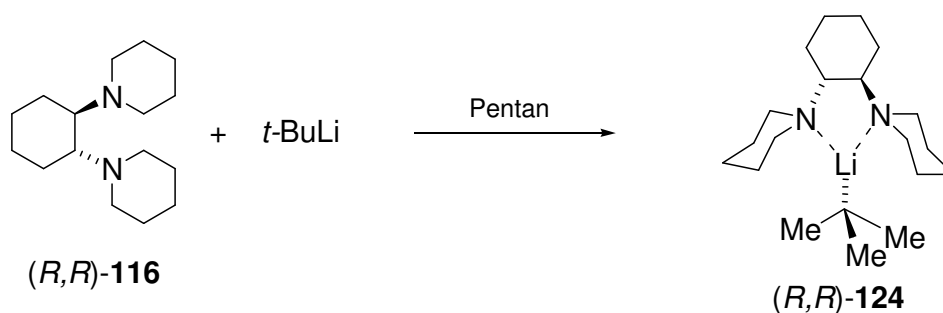
Abb. 4.41 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von monomerem $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ [(*R,R*)-**122**] im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel: N(1)–Zn(1) 2.110(3), N(2)–Zn(1) 2.111(3), Br(1)–Zn(1) 2.3693(9), Br(2)–Zn(1) 2.3802(8); N(2)–Zn(1)–N(1) 89.16(10), N(2)–Zn(1)–Br(1) 111.59(7), N(1)–Zn(1)–Br(1) 116.83(7), N(2)–Zn(1)–Br(2) 112.33(7), N(1)–Zn(1)–Br(2) 107.87(7), Br(1)–Zn(1)–Br(2) 116.06(3).

Das Deaggregationsvermögen von **116** gegenüber Lithiumorganylen wurde zunächst mit *sec*-Butyllithium untersucht. Abkühlen einer äquimolaren Mengen des Amins und Lithiumalkyls auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zur Kristallisation der monomeren Verbindung als farblose Nadeln. Abb. 4.42 zeigt die Molekülstruktur von *s*-BuLi·(*R,R*)-DPCH (**123**) mit *R*-Konfiguration der Butylgruppe, Tabelle 4.11 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.30 Darstellung von *s*-BuLi·(*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-**123**].

Eine analoge monomere Verbindung bildet sich mit *tert*-Butyllithium beim Abkühlen einer Lösung von DPCH und *tert*-Butyllithium in Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abb. 4.42 zeigt die Molekülstruktur von *t*-BuLi·(*R,R*)-DPCH (**124**), Tabelle 4.11 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.31 Darstellung von $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ [(R,R)-124].

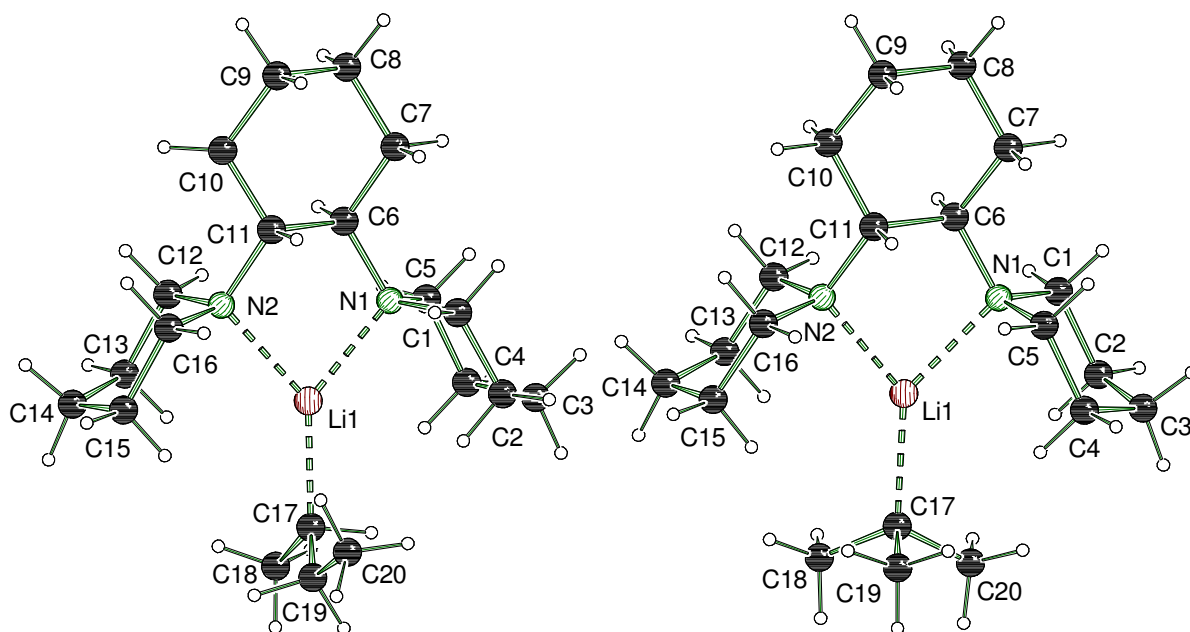


Abb. 4.42 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von monomerem (R)- $s\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ [(R,R,R)-123] und $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ [(R,R)-124] im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel: **$t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ (123)**: C(17)–Li(1) 2.162(5), N(2)–Li(1) 2.128(5), N(1)–Li(1) 2.165(5), N(2)–Li(1)–C(17) 137.3(2), N(2)–Li(1)–N(1) 83.92(16), C(17)–Li(1)–N(1) 138.2(2); **$s\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ (124)**: Li(1)–N(2) 2.076(7), Li(1)–N(1) 2.100(9), Li(2)–N(4) 2.071(8), Li(2)–N(3) 2.130(7), C(37)–Li(2) 2.065(9), C(17)–Li(1) 2.122(10); N(2)–Li(1)–N(1) 86.6(3), N(2)–Li(1)–C(17A) 136.8(5), N(1)–Li(1)–C(17A) 136.6(5), N(4)–Li(2)–C(37) 134.5(4), N(4)–Li(2)–N(3) 86.4(3), C(37)–Li(2)–N(3) 139.0(4).

$s\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ (**123**) und $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ (**124**) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit des *tert*-Butyllithium-Adduktes enthält ein Molekül, die des *sec*-Butyllithium-Adduktes zwei Moleküle der monomeren Verbindung, die sich in der Konfiguration der *sec*-Butylgruppe unterscheiden, (*S*)- $s\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ und (*R*)- $s\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPCH}$ (Abb. 4.42 zeigt nur eines der beiden Diastereomere). In beiden Isomeren der *s*-BuLi-Verbindung ordnet sich die Alkylgruppe senkrecht zu der Ebene, die von den beiden Stickstoffatomen und dem Lithiumatom aufgespannt wird. Das Vorliegen

beider Moleküle in der asymmetrischen Einheit weist folglich auf keine Bevorzugung eines der beiden Isomere hin.

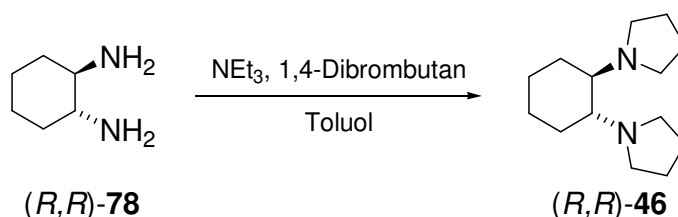
Tabelle 4.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *s*-BuLi·(*R,R*)-DPCH (**123**) und *t*-BuLi·(*R,R*)-DPCH (**124**).

Strukturbezeichnung	<i>s</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-DPCH (123)	<i>t</i> -BuLi·(<i>R,R</i>)-DPCH (124)
Summenformel	C ₂₀ H ₃₉ LiN ₂	C ₂₀ H ₃₉ LiN ₂
Formelmasse	314.47 g·mol ⁻¹	314.47 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	<i>a</i> = 13.052(9) Å <i>b</i> = 17.136(12) Å <i>c</i> = 17.950(13) Å	<i>a</i> = 12.361(3) Å <i>b</i> = 12.385(3) Å <i>c</i> = 13.341(7) Å
Zellvolumen	4015(5) Å ³	2042.3(7) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 8	<i>Z</i> = 4
berechnete Dichte	1.041 Mg·m ⁻³	1.023 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient μ	0.059 mm ⁻¹	0.058 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1408	704
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.10 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	1.64 bis 25.00°	2.24 bis 24.98°
Indexbereich	-15 < <i>h</i> < 15 -20 < <i>k</i> < 20 -21 < <i>l</i> < 21	-14 < <i>h</i> < 14 -14 < <i>k</i> < 14 -15 < <i>l</i> < 15
Anzahl gemessener Reflexe	32696	24183
Unabhängige Reflexe	7087 [<i>R</i> _{int} = 0.1295]	3605 [<i>R</i> _{int} = 0.0794]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	7087 / 0 / 427	3605 / 0 / 219
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.023	1.039
Endgültige <i>R</i> -Werte	<i>R</i> 1 = 0.0683, <i>wR</i> 2 = 0.0799	<i>R</i> 1 = 0.0587, <i>wR</i> 2 = 0.1239
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1644, <i>wR</i> 2 = 0.0961	<i>R</i> 1 = 0.0754, <i>wR</i> 2 = 0.1322
Restelektronendichte	0.226 und -0.135 e·Å ⁻³	0.172 und -0.133 e·Å ⁻³

In beiden (*R,R*)-DPCH-Strukturen **123** und **124** besitzt das Lithiumatom drei Kontakte, zwei zu den Stickstoffatomen des Liganden und einen zum carbanionischen Kohlenstoffatom. Die Li–N- [*s*-BuLi: 2.071(8)-2.130(7) Å; *t*-BuLi: 2.128(5) und 2.165(5) Å] und Li–C-Abstände [*s*-BuLi: 2.065(9) und 2.122(10) Å; *t*-BuLi:

2.162(5) Å] zeigen die für Monomere typische Verkürzung gegenüber oligomeren Organolithiumverbindungen. Interessanterweise weist das *sec*-Butyllithium-Addukt kürzere Bindungen auf, was wohl auf den geringeren sterischen Anspruch des Alkylrestes im Vergleich zur *tert*-Butylgruppe zurückzuführen ist.

Analog zu (*R,R*)-DPCH (**116**) sollte die Pyrrolidin-substituierte Verbindung dargestellt werden. Aufgrund der eher moderaten Ausbeuten bei der Darstellung der Piperidinoverbindung wurde die Synthese nun zweistufig über die Freisetzung des Amins [(*R,R*)-**78**] durchgeführt, das in sehr guten Ausbeuten mit Kaliumhydroxid gewonnen werden konnte (vgl. Schema 4.32). Die anschließende Umsetzung mit 1,4-Dibrombutan zu (1*R*,2*R*)-Di-1-pyrrolidinocyclohexan {(*R,R*)-DPyCH, [(*R,R*)-**46**]} in basischem Milieu erfolgte in guten Ausbeuten von 65 % nach destillativer Aufarbeitung (Schema 4.32). Auch hier sollte zur Bestimmung der absoluten Konfiguration das Zinkbromidaddukt des Amins [(*R,R*)-**46**] dargestellt. Statt der Koordination des Zinksalzes wurde jedoch das zweifach protonierte Amin mit ZnBr_4^{2-} als Gegenion erhalten. Abb. 4.43 zeigt die Molekülstruktur des Adduktes, Tabelle 4.12 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Auch nach mehrmaligem Kristallisieren konnte nie das Zink(II)bromid-Addukt isoliert werden.



Schema 4.32 Darstellung von (*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-**46**].

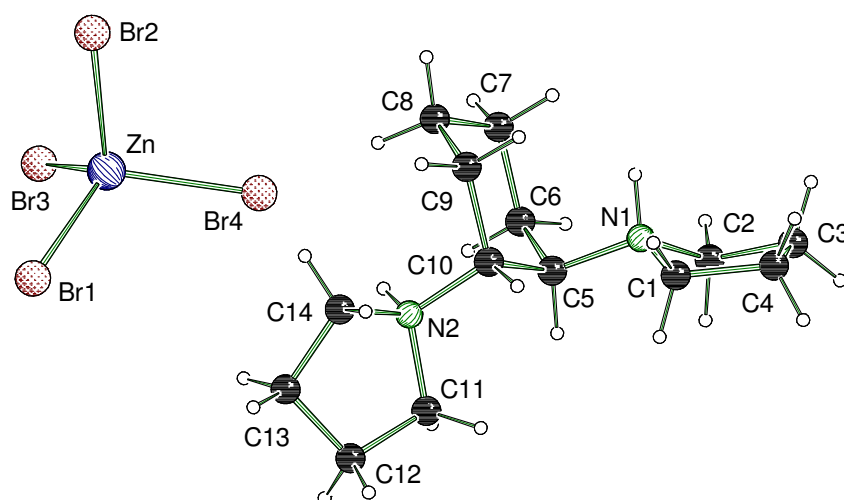
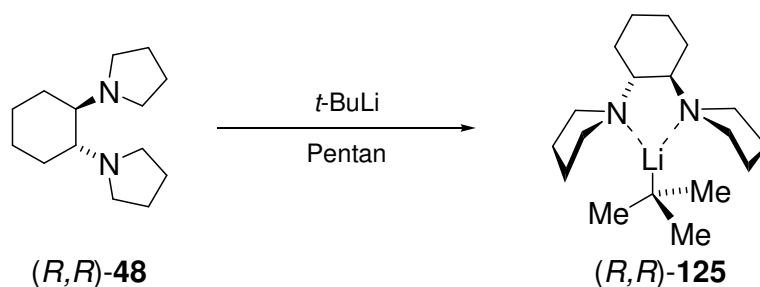


Abb. 4.43 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von protonierten (*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-**46**] im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79]

Protoniertes (*R,R*)-DPyCH kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Das Molekül weist *R*-Konfiguration an C5 und C10 [Flack-Parameter $-0.018(16)$] auf.^[78] Interessanterweise nehmen beide Pyrrolidinringe eine axiale Position am Cyclohexanring ein, während in allen bisher aufgeklärten Strukturen die Aminsubstituenten äquatoriale Positionen besaßen.

Augrund der unterschiedlichen asymmetrischen Induktion von (*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-**116**] und (*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-**46**] in der Deprotonierung des Dimethylphenylphosphinoborans **120** (vgl. Schema 4.28) sollten nun auch Lithiumalkyladdukte des Liganden strukturell untersucht werden. Hierzu wurde zunächst eine äquimolare Lösung von (*R,R*)-DPyCH und *tert*-Butyllithium bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zusammengegeben und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wobei sich farblose Plättchen der monomeren Verbindung bildeten (Schema 4.33). Abb. 4.44 zeigt die Molekülstruktur von *t*-BuLi·(*R,R*)-DPyCH (**125**), Tabelle 4.12 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.33 Darstellung von *t*-BuLi·(*R,R*)-DPyCH (**125**).

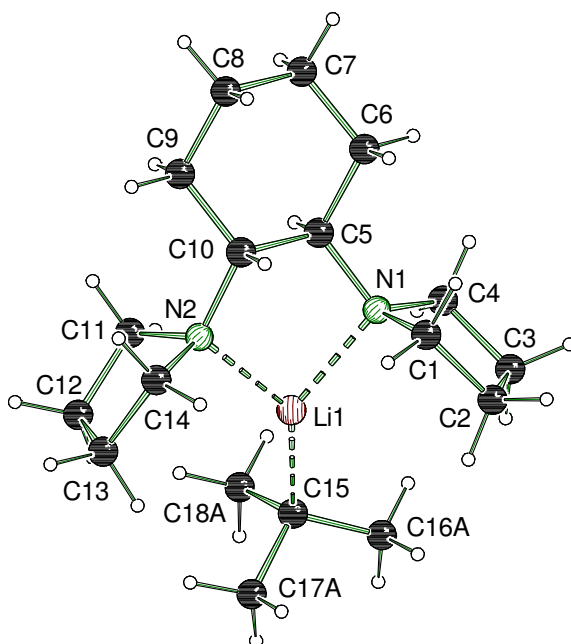


Abb. 4.44 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von monomerem *t*-BuLi·(*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-**125**] im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel: Li(1)–C(15) 2.128(3), N(1)–Li(1) 2.063(3), N(2)–Li(1) 2.097(3), N(1)–Li(1)–N(2) 86.05(11), N(1)–Li(1)–C(15) 132.74(18), N(2)–Li(1)–C(15) 138.26(19).

t -BuLi·(R,R)-DPyCH (**125**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der monomeren Verbindung **125**, das eine Fehlordnung der Methylgruppen der *tert*-Butyleinheit aufweist (nicht in Abb. 4.44 dargestellt). Der Li–C-Abstand liegt mit 2.128(3) Å im oberen Bereich monomerer Alkylolithiumverbindungen, was auf den sterischen Anspruch des Lithiumalkyls zurückzuführen ist. Die Li–N-Abstände zeigen die typische Bindungsverkürzung [2.063(3) und 2.097(3) Å].

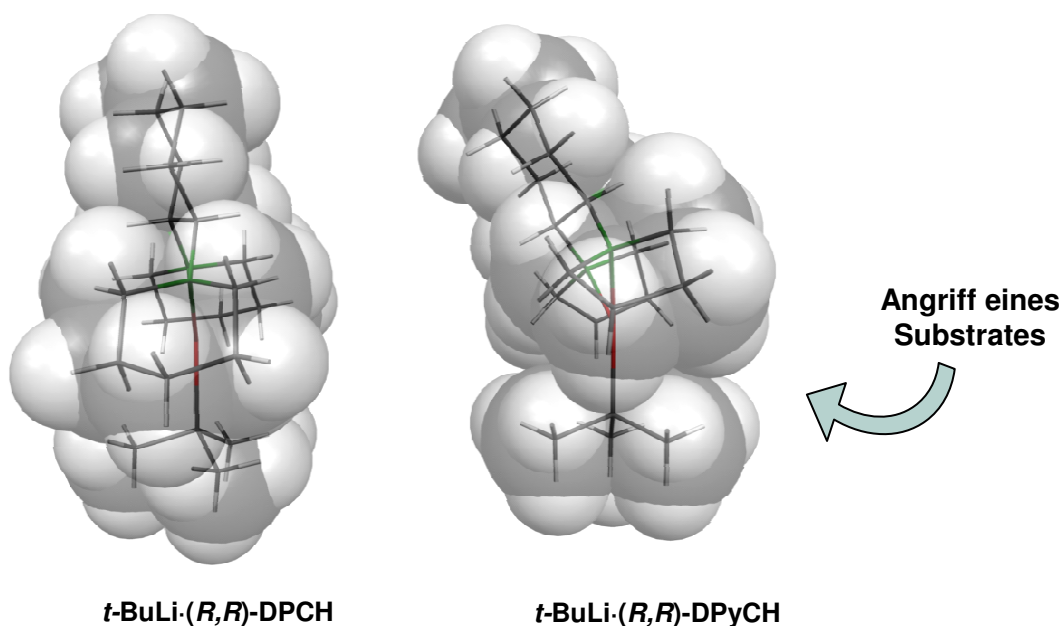


Abb. 4.45 Kalottenmodell der beiden *tert*-Butyllithium-Monomere mit (R,R)-DPCH (**124**) (links) und (R,R)-DPyCH (**125**) (rechts). Veranschaulichung der unterschiedlichen Koordination der Liganden an das Lithiumalkyl.

Beim Vergleich der beiden t -BuLi-Monomere von DPCH (R,R)-**124** und DPyCH (R,R)-**125** hinsichtlich der unterschiedlichen Selektivitäten in der asymmetrischen Deprotonierung ist auffallend, dass beide Liganden das Lithiumzentrum sehr unterschiedlich abschirmen. So wird im Fall des DPCH-Liganden das Lithiumalkyl fast senkrecht koordiniert [Torsionswinkel (N1–N2–Li1–C17): 172.4(4)°], während für den DPyCH-Liganden eine starke Abwinklung zu erkennen ist [Torsionswinkel (N1–N2–Li1–C15): 162.7(3)°]. Abb. 4.45 veranschaulicht dies anhand der Kalottenmodelle beider Molekülstrukturen. Während bei dem DPCH-Liganden die C_2 -Symmetrie bei der Koordination nahezu erhalten bleibt, wird diese bei Koordination des DPyCH-Liganden deutlich aufgehoben. Dadurch verbleibt eine Seite des Moleküls freier zugänglich für die Koordination oder den Angriff eines Substrates. Dieses unterschiedliche Koordinationsverhalten beider Liganden könnte so Hinweis auf die experimentell beobachtete unterschiedliche asymmetrische Induktion geben.

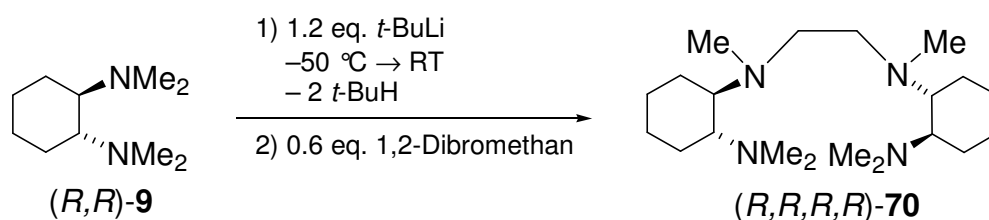
Ähnliche Unterschiede hatten sich auch für die beiden *tert*-Butyllithium-Monomere von (*R,R*)-TMCD (80) und (–)-Sparteine (81) gezeigt.

Tabelle 4.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-DPCH}$ (122), protoniertes DPyCH (46) und $t\text{-BuLi} \cdot (\text{R,R})\text{-DPyCH}$ [(*R,R*)-125].

Strukturbezeichnung	$\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-DPCH}$ (122)	Protoniertes DPyCH (46)	$t\text{-BuLi} \cdot (\text{R,R})\text{-DPyCH}$ (125)
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{ZnBr}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ZnBr}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Li}$
Formelmasse	$475.61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$610.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$286.42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (19)	$P2_12_12_1$ (19)	$P2_12_12_1$ (19)
Zelldimension	$a = 9.950(4) \text{ Å}$ $b = 12.698(5) \text{ Å}$ $c = 14.743(5) \text{ Å}$	$a = 11.1638(18) \text{ Å}$ $b = 12.812(2) \text{ Å}$ $c = 14.153(2) \text{ Å}$	$a = 10.7148(6) \text{ Å}$ $b = 12.2351(6) \text{ Å}$ $c = 13.9143(7) \text{ Å}$
Zellvolumen	$1862.6(12) \text{ Å}^3$	$2024.4(6) \text{ Å}^3$	$1824.12(16) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 4$
berechnete Dichte	$1.696 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$2.003 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.043 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	5.605 mm^{-1}	9.105 mm^{-1}	0.059 mm^{-1}
$F(000)$	960	1188	640
Kristallgröße	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.40 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.30 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	2.11 bis 25.00°	2.14 bis 25.00°	2.22 bis 25.00°
Indexbereich	$-11 < h < 11$ $-15 < k < 15$ $-17 < l < 17$	$-13 < h < 13$ $-15 < k < 15$ $-16 < l < 16$	$-12 < h < 12$ $-14 < k < 14$ $-16 < l < 16$
Anzahl gemessener Reflexe	29426	42874	23464
Unabhängige Reflexe	3267 [$R_{\text{int}} = 0.1012$]	3577 [$R_{\text{int}} = 0.0549$]	3222 [$R_{\text{int}} = 0.0453$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3267 / 0 / 191	3577 / 0 / 198	3222 / 0 / 231
Goodness-of-fit on F^2	1.021	1.017	1.032
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0248$ $wR2 = 0.0570$	$R1 = 0.0300$ $wR2 = 0.0711$	$R1 = 0.0391$ $wR2 = 0.0732$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0277$ $wR2 = 0.0579$	$R1 = 0.0335$ $wR2 = 0.0729$	$R1 = 0.0720$ $wR2 = 0.0758$
Absoluter Strukturparameter	0.002(11)	0.018(16)	–3(3)
Restelektronendichte	0.520 und $-0.538 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.817 und $-0.302 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.135 und $-0.135 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

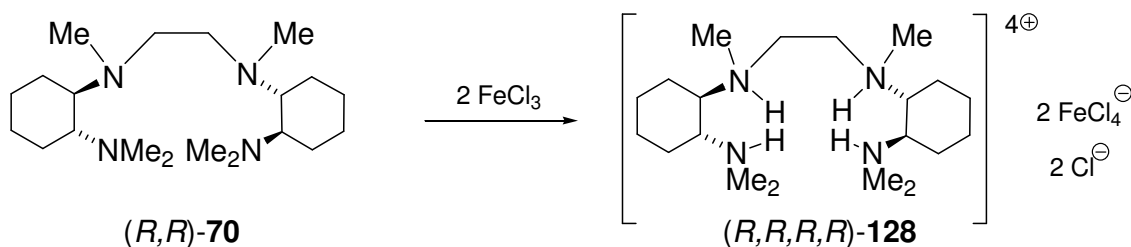
4.3.2 Kupplung von (*R,R*)-TMCDA zu *Bis*-TMCDA

Um das Potential von lithiiertem TMCDA zur Darstellung neuer Ligandsysteme zu untersuchen, sollte zunächst der interessante vierzählige Ligand **70** durch Kupplungsreaktion des lithiierten Amins (*R,R*)-**68** dargestellt werden. Derartige Kupplungsreaktionen werden typischerweise mit Kupfer(II)salzen als Kupplungsreagenz durchgeführt. Entsprechend sollte lithiiertes (*R,R*)-TMCDA zum vierzähligen Liganden (1*R*,1'*R*,2*R*,2'*R*)-*N*1,*N*1'-Ethan-1,2-diyl-bis-(*N*1,*N*2,*N*2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin) [*Bis*-TMCDA, **70**] umgesetzt werden. Ein erster Kupplungsversuch mit Kupfer(II)-chlorid erwies sich dabei jedoch als ungünstig. Die Isolierung des Produkts **70** misslang, was wohl auf die Ausbildung eines Kupfer-Komplexes mit dem gebildeten vierzähligen Amin-Liganden zurückzuführen ist, aus dem das Amin selbst nicht wieder freigesetzt werden konnte. Zur erfolgreichen Darstellung führte eine alternative Route durch Kupplung mit 1,2-Dibromethan (Schema 4.35), über die der vierzählige Ligand in 56 %iger Ausbeute erhalten werden konnte.



Schema 4.35 Darstellung von *Bis*-TMCDA [(*R,R,R,R*)-**70**].

Analog zu den bisher vorgestellten Liganden wurde auch *Bis*-TMCDA (**70**) zunächst auf sein Deaggregationsvermögen gegenüber Lithiumalkylen untersucht, wobei wiederholte Kristallisationsversuche mit verschiedensten Lithiumalkylen zu keinem Erfolg führten. Aufgrund der Ähnlichkeit der zentralen Stickstoffeinheit mit Porphyrinverbindungen oder analogen Liganden wurde daher Ligand **70** auch auf das Koordinationsvermögen gegenüber Metallsalzen untersucht. In einem ersten Ansatz wurde dieser mit Eisen(III)-chlorid in Acetonitril, Aceton und Wasser gelöst, wobei sich beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels gelbliche, nadelförmige Kristalle des vierfach protonierten Amins **128** mit zwei Chlorid und zwei FeCl_4^- als Gegenionen bildeten (Schema 4.36). Alle vier Wasserstoffatome der protonierten Stickstoffzentren wurden bei der Strukturverfeinerung direkt aus der Differenz-Fourier-Karte entnommen. Abb. 4.46 zeigt die Molekülstruktur des protonierten *Bis*-TMCDA (**128**), Tabelle 4.13 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.36 Darstellung des protonierten *Bis*-TMCDA (**128**).

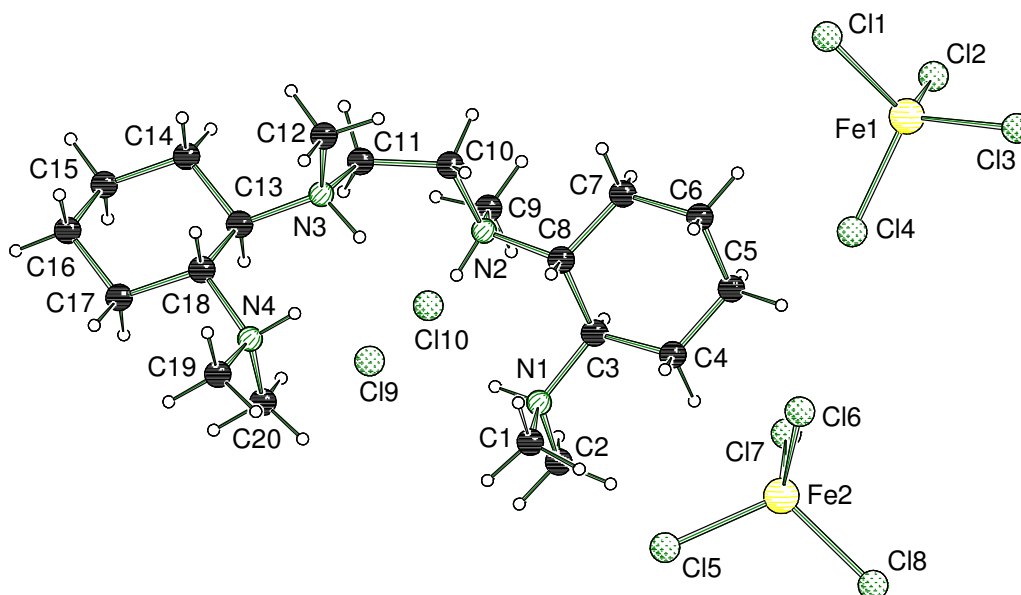
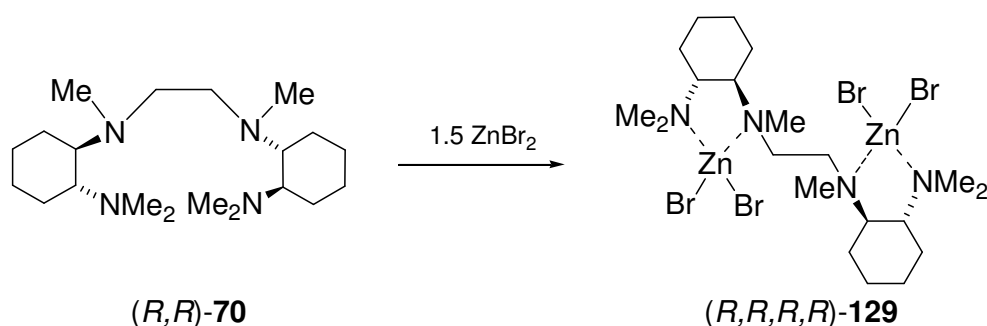


Abb. 4.46 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des protonierten *Bis*-TMCDA (**128**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: N(1)–N(2) 3.077(8), N(1)–N(3) 5.522(6), N(1)–N(4) 6.060(7), N(2)–N(3) 3.444(6), N(2)–N(4) 5.480(8), N(3)–N(4) 3.054 (8), N(1)–H1N 0.88(6), H1N–Cl(9) 2.20(6), N(2)–H2N 0.89(5), H2N–Cl(9) 2.21(5), N(3)–H3N 1.01(6), H3N–Cl(10) 2.00(6), N(4)–H4N 0.91(5), H4N–Cl(10) 2.29 (5); N(1)–H1N–Cl(9) 161(6), N(2)–H2N–Cl(9) 154(4), N(3)–H3N–Cl(10) 161(5), N(4)–H4N–Cl(1) 146(4); Wasserstoffbrückenbindungen: N(1)–Cl(9) 3.038(5), H(1N)–Cl(9) 2.20(6), N(1)–H(1N)–Cl(9) 161(6); N(2)–Cl(9) 3.033(6), H(2N)–Cl(9) 2.21(5), N(2)–H(2N)–Cl(9) 154(4); N(3)–Cl(10) 2.970(5), H(3N)–Cl(10) 2.00(6), N(3)–H(3N)–Cl(10) 161(5); N(4)–Cl(10) 3.089(5), H(4N)–Cl(10) 2.29(5), N(4)–H(4N)–Cl(10) 146(4).

Das protonierte *Bis*-TMCDA (**128**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Im Kristall kristallisiert ein zusätzliches Molekül Aceton mit aus (nicht in Abb. 4.46 dargestellt), das beim Abdampfen zur Alterung der Kristalle führt. Interessanterweise ordnen sich im Kristall beide TMCDA-Einheiten mit den Aminofunktionen zueinander an, was auf eine mögliche Vierfach-Koordination eines Metallsalzes schließen lässt. Hierbei richten sich jedoch die beiden Diamin-Einheiten leicht verdreht zueinander aus, so dass die Stickstoffzentren nicht in einer Ebene zu liegen kommen. Die beiden N–N-Abstände gegenüberliegender Stickstoffatome betragen 5.480(8) und 5.522(6) Å. Im Kristall, koordinieren beide TMCDA-Einheiten jeweils ein Chloridion über Wasserstoffbrückenbindungen der protonierten Stickstoffzentren.

Die Koordination eines Metallsalzes durch den *Bis*-TMCDA-Liganden konnte mit Zinkbromid erreicht werden. Hierzu wurden 1.5 Äquivalente Zink(II)bromid in Acetonitril, Aceton und Wasser gelöst, wobei sich beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung $[(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{Bis-TMCDA}]$ (**129**) bildeten (Schema 4.37). Abb. 4.47 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **129**, Tabelle 4.13 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Im Kristall kristallisieren zusätzlich zwei Moleküle Acetonitril mit aus, die jedoch in Abb. 4.47 nicht abgebildet sind. Durch Herausdampfen des Acetonitrils kommt es zur schnellen Alterung und zum Zerfall der Kristalle. Das Zink(II)bromidaddukt **129** konnte auch aus einem 1:1-Gemisch des Liganden mit dem Metallsalz isoliert werden, was dessen Stabilität unterstreicht.



Schema 4.37 Darstellung des Zink(II)bromidadduktes $[(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{Bis-TMCDA}]$ (**129**).

Das Zinkbromidaddukt (**129**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*1. Der Flackparameter von 0.015(9) belegt auch hier die *R*-Konfiguration der Diamincyclohexaneinheiten. Im Kristall fungiert *Bis*-TMCDA nicht wie erwartet als vierzähliger Ligand, der das Metall im Zentrum der vier Stickstoffatome koordiniert, sondern bindet die Zink(II)bromidmoleküle lediglich über zwei der Stickstoffatome. Hierzu verdrehen sich die beiden (*R,R*)-TMCDA-Einheiten in entgegengesetzter Richtung, so dass die Koordination beider Zinkbromid-Moleküle ermöglicht wird. Die Zinkatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert mit zwei Kontakten zu den Stickstoffatomen des Liganden und zwei Kontakten zu den Bromatomen. Die Zn–N-Abstände im Molekül variieren zwischen 2.067(4) und 2.101(4) Å, die Zn–Br-Abstände zwischen 2.3370(8) und 2.3717(9) Å. Die X–Zn–X-Winkel an beiden Zinkatomen betragen 87.68(15)–116.53(11)° und weichen somit vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. Die kleinsten Winkel sind dabei jeweils für N–Zn–N-Winkel zu beobachten.

Die Zweifachkoordination des Zink(II)bromids durch den Liganden legt nahe, dass die Koordination aller vier Stickstoffatome das Ablösen der Bromatome energetisch nicht aufbringen kann. Aus sterischen Gründen sollte jedoch eine Koordination im Zentrum möglich sein, da die Zn–N-Abstände deutlich kürzer sind als der halbe

Abstand zwischen den gegenüberliegenden Stickstoffatomen im unkoordinierten Amin **128** (vgl. Abb. 4.46). Jedoch bestätigt auch die Kristallisation von **129** aus einem äquimolaren Gemisch des Liganden **70** und ZnBr_2 die Bevorzugung der verdrehten Anordnung. Durch die Koordination des Zink(II)bromids in $[(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{Bis-TMCDA}]$ (**129**) wird das jeweilige Stickstoffatom mit der Ethylenbrücke zum Stereozentrum. In der Struktur weist hierbei ein Stickstoffatom *R*-, das andere *S*-Konfiguration auf, so dass hier folglich keine Bevorzugung einer der beiden Konfigurationen vorliegt.

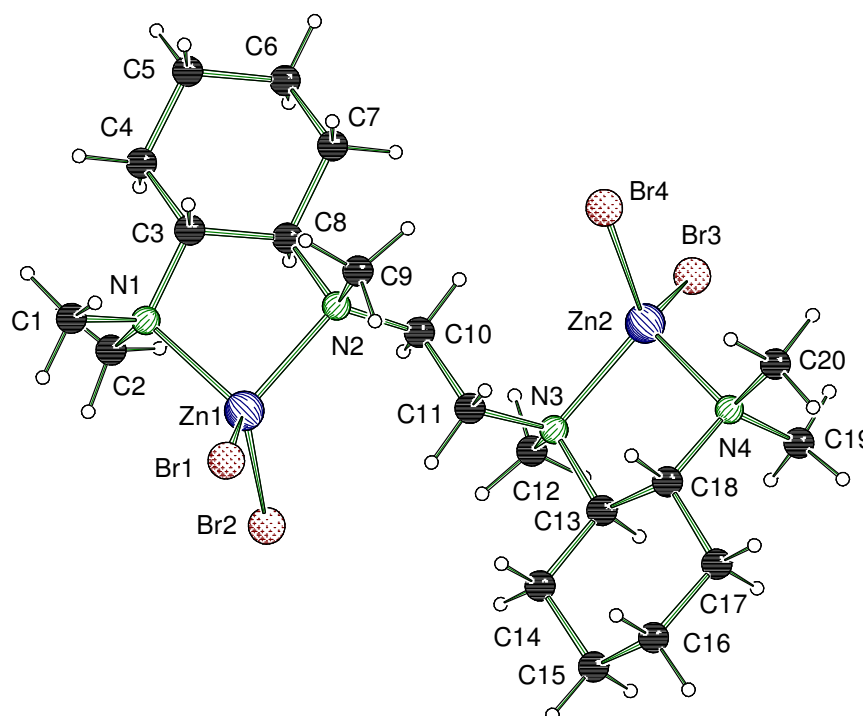
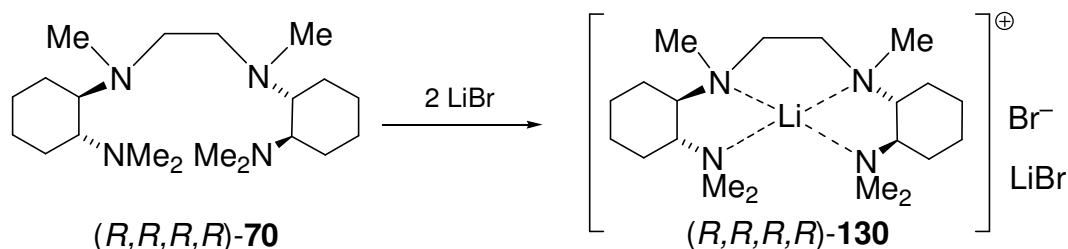


Abb. 4.47 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinkbromidadduktes $[(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{Bis-TMCDA}]$ (**129**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: N(1)–Zn(1) 2.077(3), N(2)–Zn(1) 2.090(3), N(3)–Zn(2) 2.094(3), N(4)–Zn(2) 2.070(3), Br(1)–Zn(1) 2.3381(6), Br(2)–Zn(1) 2.3634(6), Br(3)–Zn(2) 2.3398(6), Br(4)–Zn(2) 2.3700(6); N(1)–Zn(1)–N(2) 87.63(12), N(1)–Zn(1)–Br(1) 112.92(9), N(2)–Zn(1)–Br(1) 113.34(8), N(1)–Zn(1)–Br(2) 112.27(9), N(2)–Zn(1)–Br(2) 112.83(8), Br(1)–Zn(1)–Br(2) 114.91(3), N(4)–Zn(2)–N(3) 88.12(12), N(4)–Zn(2)–Br(3) 116.88(8), N(3)–Zn(2)–Br(3) 110.51(8), N(4)–Zn(2)–Br(4) 106.83(8), N(3)–Zn(2)–Br(4) 115.59(8), Br(3)–Zn(2)–Br(4) 115.91(3),

Verwendet man Lithiumbromid als Metallsalz so ergibt sich ein anderes Koordinationsverhalten des *Bis*-TMCDL-Liganden **70**. Beim Abdampfen einer Lösung aus zwei Äquivalenten LiBr und dem vierzähligen Liganden in Acetonitril, Aceton und Wasser bildeten sich farblose Kristalle des Lithiumbromidadduktes $\text{LiBr} \cdot \text{Bis-TMCDL}$ (**130**) (Schema 4.38). Abb. 4.48 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **130**, Tabelle 4.13 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.38 Darstellung des Lithiumbromid-Adduktes LiBr·Bis-TMCDA (**130**).

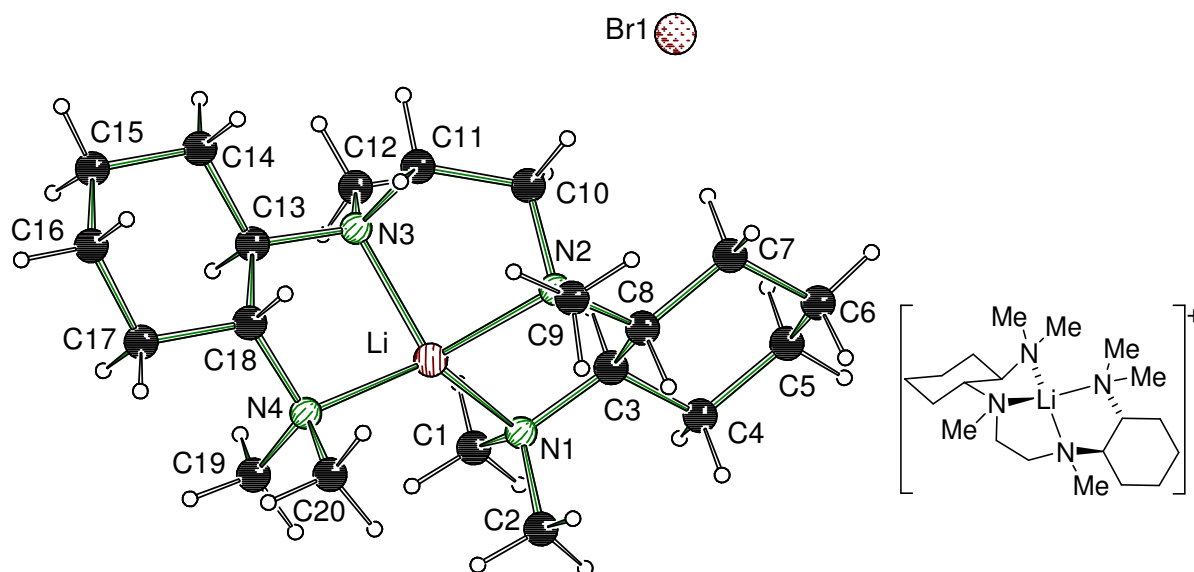


Abb. 4.48 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumbromidadduktes LiBr·Bis-TMCDA (**130**) im Kristall (Schakal-Darstellung),^[79] (rechts) Schematische Darstellung der Molekülstruktur. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Li(1)–N(4) 2.019(8), Li(1)–N(1) 2.034(8), Li(1)–N(2) 2.049(8), Li(1)–N(3) 2.054(8); N(4)–Li(1)–N(1) 127.7(4), N(4)–Li(1)–N(2) 127.9(4), N(1)–Li(1)–N(2) 88.2(3), N(4)–Li(1)–N(3) 88.0(3), N(1)–Li(1)–N(3) 131.7(4), N(2)–Li(1)–N(3) 93.0(3).

Das Lithiumbromidaddukt (**130**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Adduktes, das mit einem zusätzlichen Molekül Lithiumbromid (nicht in Abb. 4.48 dargestellt) auskristallisiert. In der Elementarzelle wird dieses Lithiumion des zweiten Lithiumbromids durch zwei zusätzliche Wassermoleküle koordiniert. Der Flackparameter von 0.006(12) belegt auch hier die *R*-Konfiguration Diamincyclohexan-Einheiten.^[78] In LiBr·Bis-TMCDA (**130**) wird das Lithiumatom Li1 durch alle vier Stickstoffatome des Liganden koordiniert. Die Li–N-Abstände variieren hierbei nur geringfügig zwischen 2.019(8) und 2.054(8) Å, was die Koordination durch alle vier Donoratome bestätigt. Die N–Li–N-Winkel variieren hingegen stark, mit drei kleinen N–Li–N-Winkel [88.0(3) bis 93.0(3)°] und drei stark aufgeweiteten Winkeln [127.7(4) bis 131.7(4)°], so dass sich eine stark verzerrte Koordinationssphäre des Lithiumatoms ergibt. Die Stickstoffatome ordnen sich dabei nicht in einer Ebene an, sondern

nehmen eher eine verzerrt tetraedrische Anordnung ein (Abb. 4.48, rechts). Beide stereogenen Stickstoffatome von **130** weisen in der Molekülstruktur *S*-Konfiguration auf.

Der Übergang von Zink(II)-bromid zu Lithiumbromid resultiert folglich in einer Änderung des Koordinationsverhaltens des Liganden von einer Zweifach- (**129**) zu einer Vierfachkoordination (**130**).

Tabelle 4.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der drei *Bis*-TMCDA-Strukturen **128**, **129** und **130**.

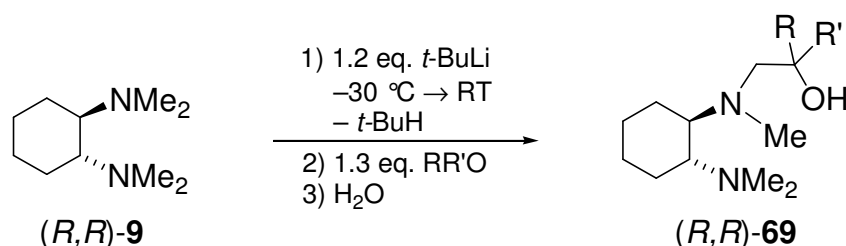
Strukturbezeichnung	protoniertes <i>Bis</i> -TMCDA (128)	<i>Bis</i> -TMCDA·2ZnBr ₂ (129) + 2 Acetonitril	<i>Bis</i> -TMCDA·1.5LiBr (130)
Summenformel	C ₂₃ H ₅₂ Cl ₁₀ Fe ₂ N ₄ O	C ₂₄ H ₄₈ N ₆ Zn ₂ Br ₄	C ₂₀ H ₄₆ N ₄ LiBrO ₂ ·1/2LiBr
Formelmasse	866.89 g·mol ⁻¹	871.06 g·mol ⁻¹	504.88 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 1 (1)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	a = 11.766(6) Å	a = 7.8261(3) Å	a = 15.4801(17) Å
	b = 12.506(7) Å	b = 10.6005(7) Å	b = 19.621(2) Å
	c = 14.610(7) Å	c = 11.7566(17) Å	c = 8.6959(9) Å
	β = 109.657(8)°	α = 63.326(4)° β = 84.8267(3)° γ = 77.764(4)°	
Zellvolumen	2024.7(18) Å ³	851.22(14) Å ³	2641.2(5) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 1	Z = 4
berechnete Dichte	1.422 Mg·m ⁻³	1.698 Mg·m ⁻³	1.270 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.400 mm ⁻¹	6.122 mm ⁻¹	2.333 mm ⁻¹
F(000)	896	434	1068
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.10 mm ³	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	1.48 bis 25.99°	2.19 bis 25.00°	1.68 bis 24.99°
Indexbereich	-14 < h < 14	-9 < h < 9	-18 < h < 18
	-15 < k < 15	-12 < k < 12	-23 < k < 23
	-18 < l < 15	-13 < l < 13	-10 < l < 10
Anzahl gemessener Reflexe	19241	14500	25355
Unabhängige Reflexe	7773 [<i>R</i> _{int} = 0.0649]	5970 [<i>R</i> _{int} = 0.0244]	4652 [<i>R</i> _{int} = 0.0754]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²

Daten / Restraints / Parameter	7773 / 1 / 385	5970 / 3 / 355	4652 / 0 / 285
Goodness-of-fit on F^2	1.011	1.013	1.080
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0589$ $wR2 = 0.1407$	$R1 = 0.0218$ $wR2 = 0.0455$	$R1 = 0.0459$ $wR2 = 0.0943$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0725$ $wR2 = 0.1520$	$R1 = 0.0250$ $wR2 = 0.0457$	$R1 = 0.0531$ $wR2 = 0.0975$
Absoluter Strukturparameter	0.05(3)	0.000(7)	0.006(12)
Restelektronendichte	0.617 und $-0.690 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.326 und $-0.396 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.471 und $-0.476 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

4.3.3 Darstellung und Kristallisation von Alkohol-Derivaten auf der Basis von α -lithiiertem TMCDAs mit weiterer Stereoinformation im Molekül

Neben dem einfachen Austausch der Substituenten an den beiden Stickstoffatomen des Diamins sollten nun weitere Liganden mit einer zusätzlichen funktionellen Gruppe im Molekül dargestellt werden. Die Lithiierung von (R,R) -TMCDAs [(R,R) -**9**] ermöglicht hierbei eine leichte Einführung durch einfache Abfangreaktionen. Zur Darstellung weiterer chiraler Liganden sollte daher eine Sauerstofffunktion durch Abfangen von lithiiertem (R,R) -TMCDAs [(R,R) -**9**] mit Aldehyden oder Ketonen eingeführt werden (Schema 4.39). Derartige Ligandsysteme mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionen wurden bereits in unterschiedlichsten Reaktionen in der asymmetrischen Synthese eingesetzt, darunter auch in der asymmetrisch 1,2-Addition von Lithiumalkylen an Benzaldehyd (**53**) (Schema 2.17).^[61]

Zur Darstellung der chiralen N,N,O -Liganden wurde (R,R) -TMCDAs [(R,R) -**9**] jeweils bei Raumtemperatur über 3-5 Stunden in Pentan mit 1.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium zur Reaktion gebracht. Nach Abfangen des Reaktionsgemisches mit der entsprechenden Carbonylverbindung erhielt man den gewünschten Alkohol des Typs (R,R) -**69** in guten Ausbeuten um jeweils 70 %. Die geringere Ausbeute im Falle der Abfangreaktion mit Aceton ist evtl. auf die Deprotonierung des Ketons oder noch vorhandene Wasserreste zurückzuführen (Tabelle 4.14).



Schema 4.39 Darstellung von Ethanol-Derivaten des Typs (R,R) -**69** auf der Basis von α -lithiiertem TMCDa [(R,R) -**68**].

Durch die in Schema 4.39 aufgezeigte Abfangreaktion lässt sich mittels asymmetrischer 1,2-Addition von lithiiertem (R,R) -TMCDa [(R,R) -**68**] an Aldehyde oder unsymmetrische Ketone eine weitere Stereoinformation im Molekül einführen. Dies wurde anhand von Benzaldehyd, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd und Pivaldehyd durchgeführt, wobei Diastereomerenverhältnisse von bis zu 82:18 wie für (R,R) -**69d** und (R,R) -**69e** erhalten werden konnten. Die – wie zu erwartende – höhere Selektivitäten bei tieferen Reaktionstemperaturen spiegeln die kinetische Kontrolle der Reaktion wieder. Die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums wurde hierbei nicht bestimmt. Die beiden diastereomeren Stickstoffliganden konnten jeweils säulenchromatographisch als diastereomerenreine Verbindungen erhalten werden. Tabelle 4.14 enthält einen Überblick der dargestellten Liganden des Typs [(R,R) -**69**], sowie Ausbeuten und Selektivitäten.

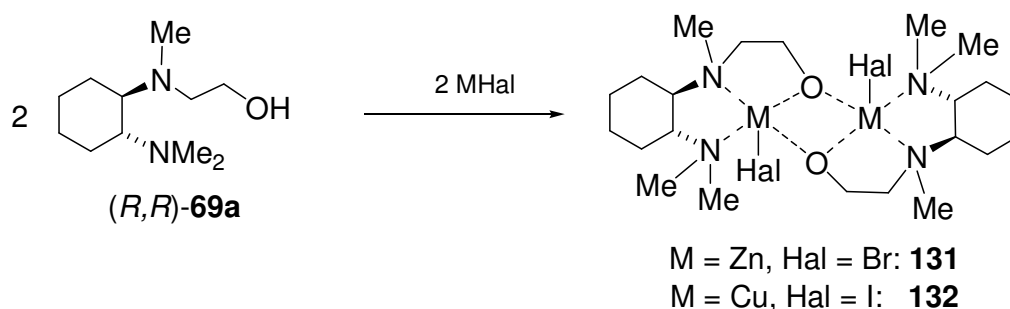
Tabelle 4.14 Abfangreaktionen von lithiiertem (R,R) -TMCDa mit Carbonylverbindungen.

Produkt	Carbonylverbindung	R	R'	Temperatur	Ausbeute [%]	d.r.
(R,R) - 69a	Paraformaldehyd	H	H	–30 °C	68	
(R,R) - 69b	Aceton	Me	Me	–30 °C	33	
(R,R) - 69c	Benzophenon	Ph	Ph	–30 °C	65	
(R,R) - 69d	Benzaldehyd	Ph	H	–40 °C	68	65:35
(R,R) - 69d	Benzaldehyd	Ph	H	–90 °C	64	80:20
(R,R) - 69d	Benzaldehyd	Ph	H	–110 °C	68	82:18
(R,R) - 69e	Isobutyraldehyd	<i>i</i> -Pr	H	–40 °C	60	65:35
(R,R) - 69e	Isobutyraldehyd	<i>i</i> -Pr	H	–78 °C	70	79:21
(R,R) - 69e	Isobutyraldehyd	<i>i</i> -Pr	H	–110 °C	65	82:18
(R,R) - 69f	Isovaleraldehyd	<i>i</i> -Bu	H	–110 °C	61	78:22
(R,R) - 69g	Pivaldehyd	<i>t</i> -Bu	H	–40 °C	61	55:45
(R,R) - 69g	Pivaldehyd	<i>t</i> -Bu	H	–110 °C	62	80:20

Die anschließende Untersuchung der Liganden auf deren Deaggregationsvermögen gegenüber Lithiumalkylen führte trotz zahlreicher Versuche zu keiner Kristallisation möglicher Addukte. Die Ursache hierfür ist womöglich in der erhöhten Löslichkeit der

Addukte aufgrund der Einführung der OH-Funktion im Molekül zu finden. Alternativ wurde das Koordinationsvermögen mit Metallsalzen untersucht, um darüber hinaus auch den Erhalt der Stereoinformation der beiden Aminogruppen durch die Lithiierung zu belegen und die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums zu bestimmen.

Die Kristallisation führte zunächst mit dem einfachen Ethanolderivat (*R,R*)-**69a** zum Erfolg. Das unsubstituierte Ethanolderivat als Abfangprodukt von lithiiertem (*R,R*)-TMCDa mit Paraformaldehyd, (*R,R*)-**69a**, wurde in einem ersten Ansatz mit Zinkbromid in Dichlormethan bei Raumtemperatur zur Kristallisation gegeben, wobei sich farblose, nadelförmige Kristalle der dimeren Verbindung **131** bildeten. Eine analoge Kupferverbindung **132** zum dimeren Zinkbromidaddukt bildete sich bei der Umsetzung mit Kupfer(I)-Iodid (Schema 4.40). Im Fall der Zinkverbindung entsteht die Metallverbindung unter Freisetzung von Bromwasserstoff. Abb. 4.49 und Abb. 4.50 zeigen die Molekülstrukturen der beiden dimeren Verbindungen **131** und **132**, Tabelle 4.15 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.40 Darstellung der dimeren Addukte von (*R,R*)-**69a** mit ZnBr₂ (**131**) und CuI (**132**).

Die dimere Zinkbromid-Verbindung **131** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, das Kupferiodid-Addukt **132** im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die stereogenen Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings weisen dabei in beiden Cyclohexandiamineinheiten *R*-Konfiguration auf, so dass die Lithiierung und Addition von TMCDa an das Aldehyd unter Erhalt der Stereoinformation verläuft. Zentrales Strukturmotiv beider Verbindungen bildet ein planarer Metall-Sauerstoff-Vierring [Winkelsummen: ZnBr-Addukt **131**: 359.3(4)°, CuI-Addukt **132**: 360(3)°] mit M–O-Bindungen zwischen 1.982(8) und 2.027(8) Å für das Zinkbromidaddukt **131** und 1.914(10)–1.977(10) für die Kupferiodidverbindung **132**. Das Metallion weist dabei eine Fünfachkoordination mit verzerrter quadratisch-pyramidaler Anordnung der Donoratome auf. Hierbei werden jeweils zwei Kontakte zu den Sauerstoff- und Stickstoffatomen des Liganden und ein weiterer Kontakt zu dem Halogenatom ausgebildet, welches die Spitze der Pyramide bildet. Durch

Koordination des Metallsalzes wird zudem am Stickstoffatom mit Ethanolhenkel ein zusätzliches Stereozentrum eingeführt. Dieses besitzt in beiden Strukturen **131** und **132** sowohl *R*- und *S*-Konfiguration, so dass durch den Kristallisationsprozess keine Konfiguration bevorzugt wird.

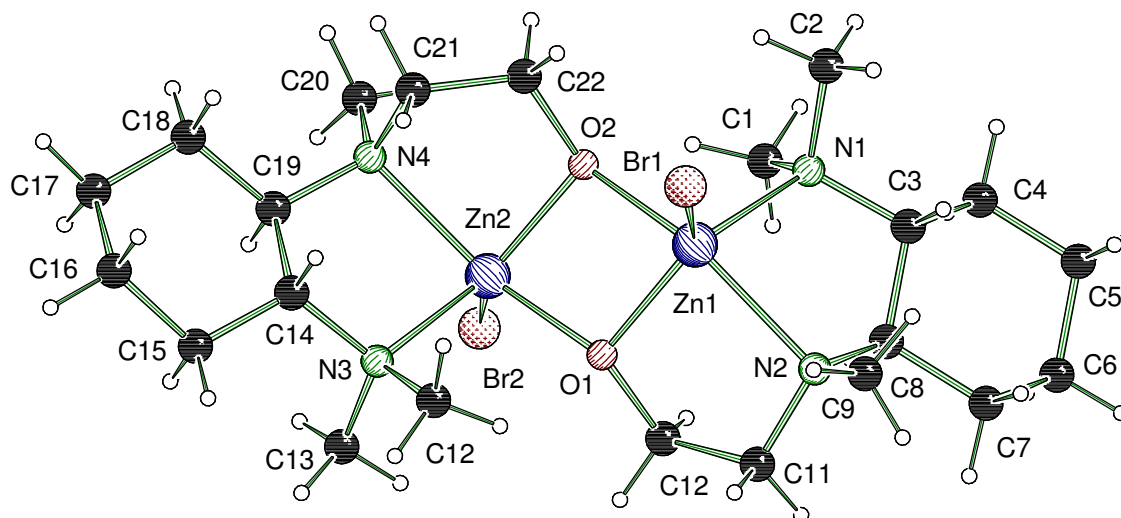


Abb. 4.49 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinkbromidadduktes **131** des Ethanolderivats von (*R,R*)-TMCA im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: ZnBr₂-Addukt: Br(1)–Zn(1) 2.4066(16), Br(2)–Zn(2) 2.4252(16), N(1)–Zn(1) 2.277(8), N(2)–Zn(1) 2.155(8), N(3)–Zn(2) 2.220(8), N(4)–Zn(2) 2.202(8), O(1)–Zn(1) 1.982(8), O(1)–Zn(2) 2.011(7), O(2)–Zn(2) 1.993(8), O(2)–Zn(1) 2.027(8); Zn(1)–O(1)–Zn(2) 101.5(3), Zn(2)–O(2)–Zn(1) 100.6(4), O(1)–Zn(1)–O(2) 78.9(3), O(1)–Zn(1)–N(2) 127.3(3), O(2)–Zn(1)–N(2) 91.0(4), O(1)–Zn(1)–N(1) 83.9(3), O(2)–Zn(1)–N(1) 150.5(4), N(2)–Zn(1)–N(1) 80.6(3), O(2)–Zn(2)–O(1) 79.0(3), O(2)–Zn(2)–N(3) 84.0(4), O(1)–Zn(2)–N(3) 147.6(3), O(2)–Zn(2)–N(4) 131.3(4), O(1)–Zn(2)–N(4) 90.2(3), N(3)–Zn(2)–N(4) 80.6(3).

In der Molekülstruktur des Zink(II)bromidadduktes **131** ist zudem eine Fehlordnung der Ethylenbrücken zu beobachten (nicht in Abb. 4.49 dargestellt). Entsprechend dieser kann die Ethylenbrücke auch von den Stickstoffatomen N1 bzw. N3 ausgehen, d.h. es liegt lediglich ein Isomer vor, das sich im Kristall jedoch unterschiedlich packt. NMR-Untersuchungen weisen ebenfalls auf das Vorliegen eines dimeren Adduktes auch in Lösung hin. So zeigen sich im ¹³C- und ¹H-NMR-Spektrum vier scharfe Signalsätze gleicher Intensität für die N(CH₃)₂-Einheiten und weitere zwei Signale für die N(CH₃)-Gruppen, wie entsprechend der dimeren Struktur **131** bei unterschiedlicher Konfiguration der Stickstoffatome zu erwarten wäre.

Tabelle 4.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der dimeren Addukte mit ZnBr₂ **131** und CuI **132** und des protonierten Amins (*R,R*)-**69a**.

Strukturbezeichnung	ZnBr ₂ -Addukt (131)	CuI-Addukt (132)	Protoniertes Amin (<i>R,R</i>)- 69a
Summenformel	C ₂₂ H ₄₆ N ₄ O ₂ Zn ₂ Br ₂	C ₂₂ H ₄₆ N ₄ O ₂ Cu ₂ I ₂	C ₁₁ H ₂₆ N ₂ OFeCl ₅
Formelmasse	619.89 g·mol ⁻¹	779.51 g·mol ⁻¹	435.44 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	a = 8.3789(17) Å b = 10.015(2) Å c = 33.877(7) Å	a = 9.948(5) Å b = 8.405(5) Å c = 16.885(7) Å β = 95.299(11)°	a = 7.6584(15) Å b = 11.682(2) Å c = 22.076(4) Å
Zellvolumen	2842.8(10) Å ³	1414.9(11) Å ³	1975.0(7) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2	Z = 4
berechnete Dichte	1.610 Mg·m ⁻³	1.830 Mg·m ⁻³	1.464 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	4.538 mm ⁻¹	3.710 mm ⁻¹	1.437 mm ⁻¹
F(000)	1408	772	900
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.10 mm ³	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³	0.50 x 0.20 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	1.20 bis 25.00°	1.20 bis 25.00°	1.97 bis 27.00°
Indexbereich	-9 < h < 19 -11 < k < 11 -40 < l < 40	-11 < h < 11 -9 < k < 9 -20 < l < 20	-9 < h < 9 -14 < k < 14 -28 < l < 28
Anzahl gemessener Reflexe	58862	15797	42435
Unabhängige Reflexe	4994 [<i>R</i> _{int} = 0.1128]	4962 [<i>R</i> _{int} = 0.0706]	4309 [<i>R</i> _{int} = 0.0410]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4994 / 0 / 295	4962 / 1 / 295	4309 / 0 / 193
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.063	1.056
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0633 <i>wR</i> 2 = 0.1506	<i>R</i> 1 = 0.0613 <i>wR</i> 2 = 0.1535	<i>R</i> 1 = 0.0639 <i>wR</i> 2 = 0.1549
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0744 <i>wR</i> 2 = 0.1576	<i>R</i> 1 = 0.0709 <i>wR</i> 2 = 0.1597	<i>R</i> 1 = 0.0655 <i>wR</i> 2 = 0.1558
Absoluter Strukturparameter	0.06(3)	0.16(6)	0.05(4)
Restelektronendichte	1.480 und -0.850 e·Å ⁻³	1.282 und -0.794 e·Å ⁻³	1.657 und -0.494 e·Å ⁻³

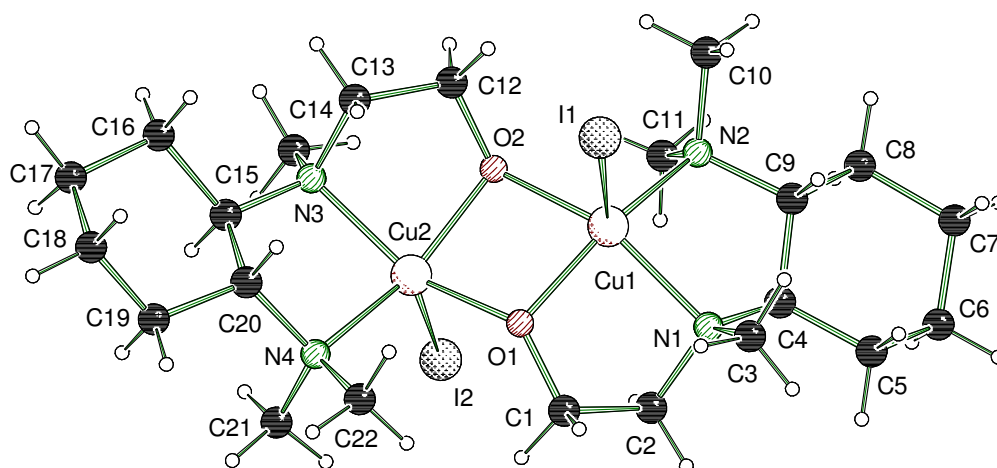


Abb. 4.50 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Kupferiodidadduktes **132** des Ethanol-derivats von (*R,R*)-TMEDA im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: CuI-Addukt: Cu(1)–O(1) 1.948(9), Cu(1)–O(2) 1.977(10), Cu(1)–N(2) 2.036(11), Cu(1)–N(1) 2.054(12), Cu(1)–I(1) 2.884(2), Cu(1)–Cu(2) 2.959(2), Cu(2)–O(1) 1.914(10), Cu(2)–O(2) 1.968(9), Cu(2)–N(3) 2.021(12), Cu(2)–N(4) 2.096(11), Cu(2)–I(2) 2.868(2), O(1)–Cu(1)–N(2) 157.4(5), O(2)–Cu(1)–N(2) 96.5(4), O(1)–Cu(1)–N(1) 86.7(4), O(2)–Cu(1)–N(1) 154.2(5), N(2)–Cu(1)–N(1) 86.8(5), O(1)–Cu(2)–O(2) 81.6(4), O(1)–Cu(2)–N(3) 151.2(5), O(2)–Cu(2)–N(3) 83.0(4), O(1)–Cu(2)–N(4) 96.8(4), O(2)–Cu(2)–N(4) 154.7(5), N(3)–Cu(2)–N(4) 87.0(5), Cu(2)–O(1)–Cu(1) 100.0(4), Cu(2)–O(2)–Cu(1) 97.2(4), O(1)–Cu(1)–O(2) 80.5(4).

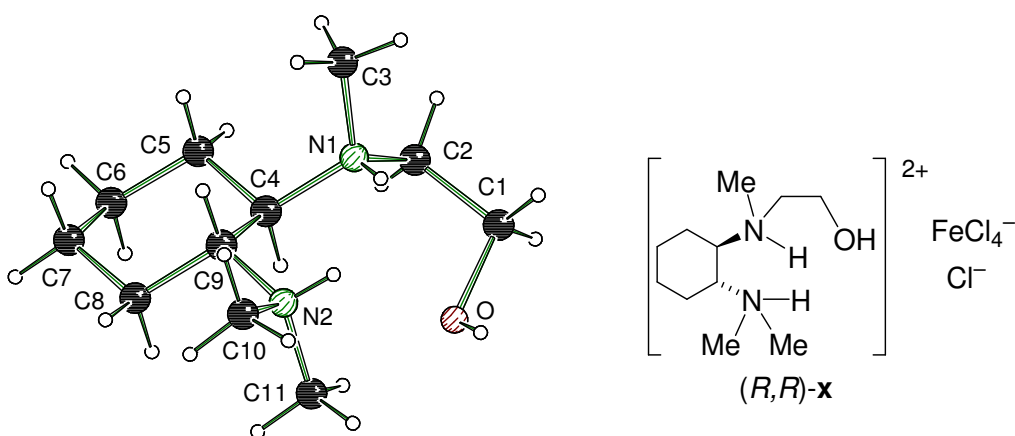


Abb. 4.51 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema des zweifach protonierten Ethanolderivats (*R,R*)-**69a** von (*R,R*)-TMEDA im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Die Gegenionen wurden zur besseren Übersicht weggelassen; (rechts) ChemDraw-Darstellung.

Ein analoger Kristallisationsansatz mit Eisen(III)chlorid führte zur Bildung des zweifach protonierten Amins mit FeCl_4^- und Chlorid als Gegenionen. Abb. 4.51 zeigt die Molekülstruktur der protonierten Verbindungen (*R,R*)-**69a**, Tabelle 4.15 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die monomere Verbindung kristallisiert im orthorhombisches Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Interessanterweise zeigen alle Donoratome in eine Richtung, was auf eine mögliche Dreifachkoordination hinweist, wie sie in den ZnBr- **131** und CuI-Addukten **132** vorgefunden wurde. Im Kristall bilden die protischen Wasser-

stoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridionen aus. Die Wasserstoffatome der protonierten Stickstoffzentren wurden bei der Strukturverfeinerung direkt aus der Differenz-Fourier-Karte entnommen werden.

Auch das Abfangprodukt mit Benzophenon (*R,R*)-**69c** bildet in essigsaurer Lösung mit Kupfer(I)-iodid nicht das Koordinationsaddukt, sondern das einfache Hydroiodid. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Interessanterweise zeigt das Hydroiodid wie bereits das protonierte Ethanolderivat eine Ausrichtung der Hydroxylfunktion ins Koordinationszentrum der Stickstoffatome, so dass eine Dreifachkoordination wie bei den ZnBr- und CuI-Addukten des Ethanolderivates **131** und **132** möglich sein sollte. Auffallend ist außerdem die selektive Protonierung des Stickstoffatoms mit den beiden Methylgruppen, das folglich eine höhere Basizität besitzen muss als das Stickstoffatom mit dem Ethanolhenkel. Das Wasserstoffatom des protonierten Stickstoffzentrums wurden bei der Strukturverfeinerung direkt aus der Differenz-Fourier-Karte entnommen werden. In der Kristallstruktur wird das Iodid über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasserstoff der Hydroxylfunktion gebunden. Abb. 4.52 zeigt die Molekülstruktur der protonierten Verbindungen **69c**, Tabelle 4.16 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

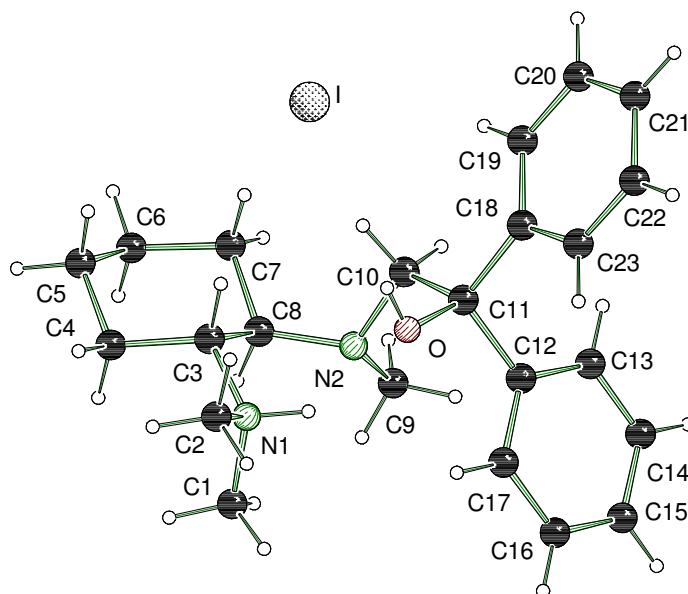


Abb. 4.52 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Hydroiodids des Diphenylethanolderivates (*R,R*)-**69c** von (*R,R*)-TMCDa im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: N1–O 2.096(4), H(1)–O 2.17(5), O–I 3.569(2), H(O)–I 2.83(3); N(1)–H(1)–O 134(3), O–H(O)–I 164(4).

Kristallisationsversuche der Abfangprodukte (*R,R*)-**69d-g** mit einem zusätzlichen Stereozentrum im Molekül führten lediglich für das Phenyl-substituierte Derivat zum Erfolg. Dieses konnte als Zinkbromidaddukt kristallisiert werden, jedoch war aufgrund der geringen Qualität keine zufriedenstellende Messung möglich, die eine Aussage über die Konfiguration des Hauptisomers erlaubte. Im Gegensatz dazu wurden bei der Umsetzung der Alkoholderivate (*R,R*)-**69d-g** mit einem Wasserstoffatom in γ -Position zum Stickstoff nicht das Koordinationsprodukt mit Zink(II)bromid erhalten, sondern interessanterweise $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ (**133**) in kristalliner Form, was auf eine mögliche Zersetzungsreaktion des Liganden durch das Metallsalz hinweist. Abb. 4.53 zeigt die Molekülstruktur des (*R,R*)-TMCD-Adduktes **133**, Tabelle 4.16 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Das Addukt lässt sich auch auf direktem Wege durch Kristallisation von (*R,R*)-TMCD [(*R,R*)-**9**] mit Zink(II)bromid darstellen. $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ (**133**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der monomeren Verbindung, in der das Zinkatom eine verzerrte tetraedrische Geometrie annimmt mit Winkeln zwischen $89.5(4)$ und $116.3(3)^\circ$. Abb. 4.53 zeigt nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit.

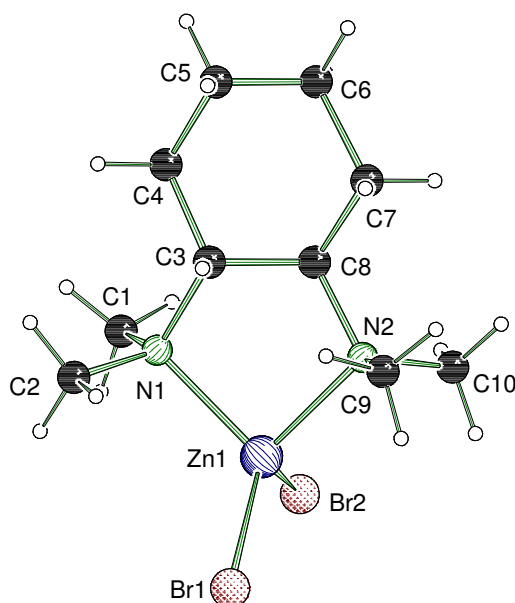


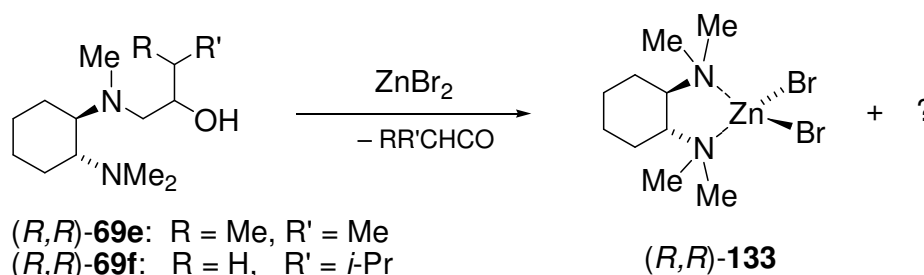
Abb. 4.53 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ (**133**) (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(4)–Zn(2) 2.087(10), N(2)–Zn(1) 2.100(10), N(1)–Zn(1) 2.085(9), N(3)–Zn(2) 2.077(9), Zn(1)–Br(2) 2.314(2), Zn(1)–Br(1) 2.344(2), Zn(2)–Br(3) 2.342(2), Zn(2)–Br(4) 2.348(2); N(1)–Zn(1)–N(2) $89.5(4)$, N(1)–Zn(1)–Br(2) $110.6(3)$, N(2)–Zn(1)–Br(2) $108.0(3)$, N(1)–Zn(1)–Br(1) $114.1(3)$, N(2)–Zn(1)–Br(1) $116.3(3)$, Br(2)–Zn(1)–Br(1) $115.49(7)$, N(3)–Zn(2)–N(4) $86.2(4)$, N(3)–Zn(2)–Br(3) $109.2(3)$, N(4)–Zn(2)–Br(3) $113.7(3)$, N(3)–Zn(2)–Br(4) $115.3(3)$, N(4)–Zn(2)–Br(4) $114.6(3)$, Br(3)–Zn(2)–Br(4) $114.73(7)$.

Tabelle 4.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Hydroiodids von (*R,R*)-**69c** und $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ (**133**).

Strukturbezeichnung	Hydroiodid von (<i>R,R</i>)- 69c	$\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ (133)
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OI}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ZnBr}_2$
Formelmasse	$480.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$395.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (4)	$P2_1$ (4)
Zelldimension	$a = 8.9108(18) \text{ Å}$ $b = 12.424(3) \text{ Å}$ $c = 10.259(2) \text{ Å}$ $\beta = 104.890(4)^\circ$	$a = 8.388(2) \text{ Å}$ $b = 14.423(4) \text{ Å}$ $c = 13.028(4) \text{ Å}$ $\beta = 107.680(5)^\circ$
Zellvolumen	$1097.5(4) \text{ Å}^3$	$1501.8(7) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 4$
berechnete Dichte	$1.454 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.749 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.474 mm^{-1}	6.933 mm^{-1}
$F(000)$	492	784
Kristallgröße	$0.30 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.40 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	2.05 bis 27.00°	1.64 bis 25.00°
Indexbereich	$-11 < h < 11$ $-15 < k < 15$ $-13 < l < 13$	$-9 < h < 9$ $-17 < k < 17$ $-15 < l < 15$
Anzahl gemessener Reflexe	27204	22844
Unabhängige Reflexe	4788 [$R_{\text{int}} = 0.0707$]	5267 [$R_{\text{int}} = 0.0584$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4788 / 1 / 255	5267 / 1 / 279
Goodness-of-fit an F^2	1.014	1.031
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0322$, $wR2 = 0.0679$	$R1 = 0.0520$, $wR2 = 0.1515$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0374$, $wR2 = 0.0698$	$R1 = 0.0633$, $wR2 = 0.1597$
Absoluter Strukturparameter	$-0.020(17)$	$0.13(3)$
Restelektronendichte	0.991 und $-0.341 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.187 und $-1.713 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Das Isolieren von $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ (**133**) aus den Alkoholderivaten lässt auf eine Zersetzungsreaktion unter Freisetzung der entsprechenden Aldehyde entsprechend Schema 4.41 schließen, d.h. die entsprechende Rückreaktion der Addition an lithiiertem TMCD. Um weitere Einblicke in dieses Reaktionsverhalten zu erhalten wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die zum einen auf die Bildung des $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCD}$ -Addukts **133**, jedoch auch die Bildung weiterer

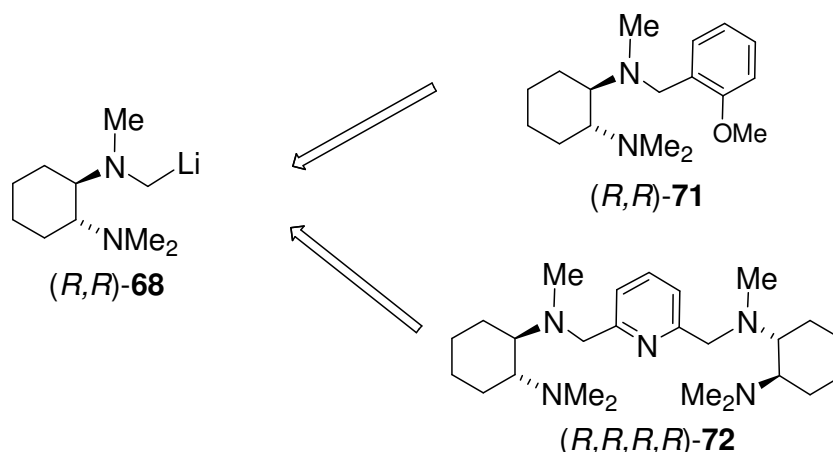
Spezies hindeutete. Besonders auffallend waren darüber hinaus auftretende Racemisierungsprozesse bei Verwendung der angereicherten Diastereomeren-gemische von Verbindung *(R,R)*-**69e** und *(R,R)*-**69f**. Der Mechanismus für diese Zersetzungsreaktion ist jedoch unklar. Eine Analoge Reaktion ist in der Literatur bisher noch nicht untersucht bzw. beobachtet worden.



Schema 4.41 Zersetzung der Alkoholderivate mit Zink(II)bromid zu $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TMEDA}$ (**133**).

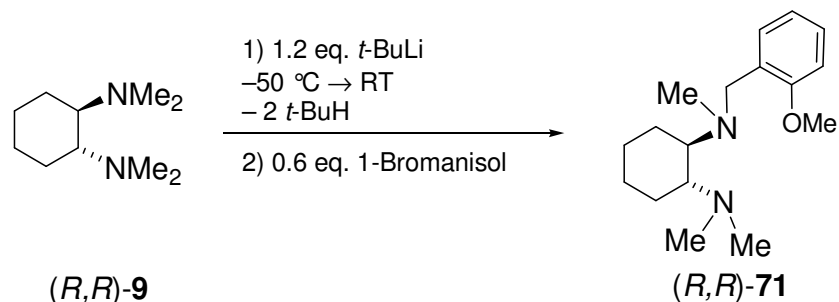
4.3.4 Einführung von aromatischen Funktionen mit weiteren Donor-atomen

Neben den Alkoholderivaten *(R,R)*-**69a-g** wurden weiterhin *(R,R)*-TMEDA-Derivate mit aromatischen Substituenten und somit starrerem Gerüst synthetisiert. Zum einen sollten eine Anisolfunktion mit weiterer Methoxy-Donorgruppe und zum anderen eine Pyridineinheit mit einem weiteren Stickstoffatom eingeführt werden (Schema 4.42), um so auf einfachem Wege drei- bzw. fünfzählige Liganden zu gewinnen.



Schema 4.42 Darstellung mehrzähliger Liganden mit aromatischem Gerüst.

In einem ersten Versuch wurde lithiiertes (*R,R*)-TMCDa (*R,R*)-**68** mit 1-Bromanisol zum dreizähligen Liganden (*R,R*)-**71** umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte hierbei in guten Ausbeuten von 64 % (Schema 4.43). Als Nebenprodukt wurde *Bis*-TMCDa (*R,R,R,R*)-**70** und nicht umgesetztes TMCDa erhalten. Kristallisation mit Kupfer(II)-chlorid bestätigte erneut den Erhalt der absoluten Konfiguration am Cyclohexanring während der Substitutionsreaktion [Flack-parameter: 0.002(18)]. Abb. 4.54 zeigt die Molekülstruktur des Kupferchloridadduktes (*R,R*)-**134**, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.43 Darstellung des Anisolderivats (*R,R*)-**71**.

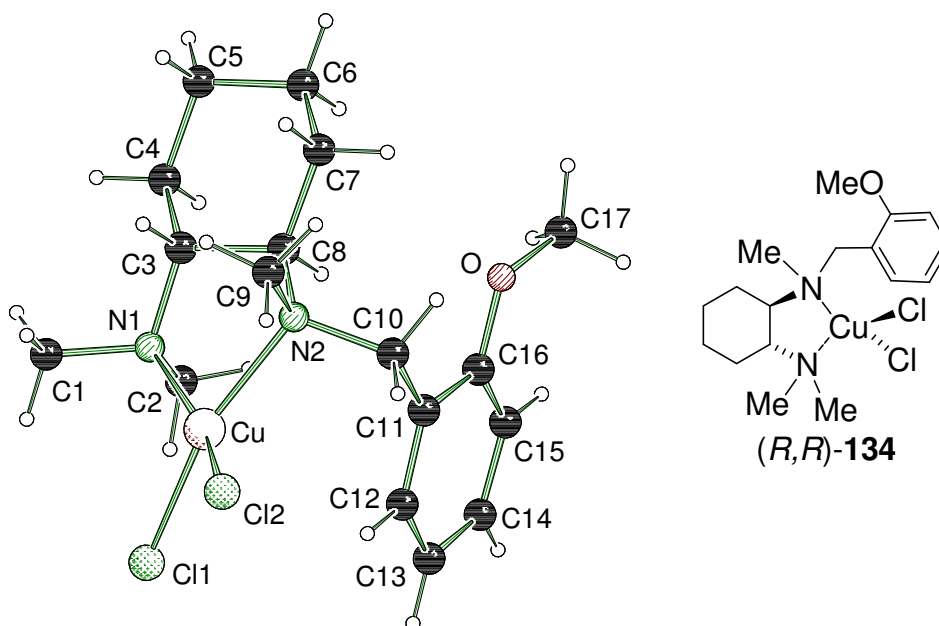
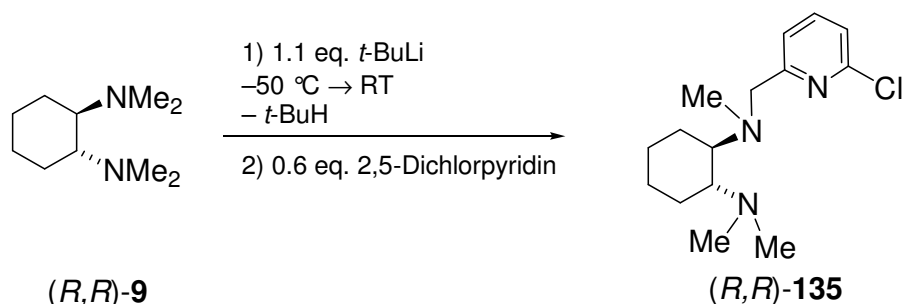


Abb. 4.54 (rechts) Schematische Darstellung und (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Anisolderivats (*R,R*)-**134** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel [°]: Cl(1)–Cu 2.2545(12), Cl(2)–Cu 2.2464(10), Cu–N(1) 2.034(3), Cu–N(2) 2.070(3); N(1)–Cu–N(2) 85.50(11), N(1)–Cu–Cl(2) 158.45(9), N(2)–Cu–Cl(2) 94.24(8), N(1)–Cu–Cl(1) 93.21(9), N(2)–Cu–Cl(1) 160.43(9), Cl(2)–Cu–Cl(1) 94.01(4).

Das Anisolderivat (*R,R*)-**134** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Molekül der monomeren Verbindung. Auffälliges Merkmal der Struktur ist die Koordination des Kupferatoms durch lediglich zwei Donoratome des Liganden. Die Methoxyfunktion ist

vom Koordinationszentrum weggedreht, so dass keine Bindung zum Kupferatom ausgebildet werden kann. Das Kupferzentrum besitzt eine stark verzerrte, tetraedrische Koordination. Die Winkel von $93.21(9)^\circ$ bis $158.45(9)^\circ$ weichen hierbei stark von dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Durch die Koordination des Kupferchlorids wird zudem Stickstoffatom N2 zu einem weiteren Stereozentrum, das im Kristall von **134** S-Konfiguration einnimmt.

Im nächsten Schritt sollte ausgehend von 2,5-Dichlorpyridin der entsprechende fünfzählige Ligand **72** dargestellt werden. Die Umsetzung ergab jedoch lediglich die Substitution eines Chloridatoms, wodurch in 26 %iger Ausbeute der dreizählige Ligand (*R,R*)-**135** erhalten wurde (Schema 4.44). Als Hauptprodukt wurde bei dieser Reaktion nicht umgesetztes TMCDA erhalten. Ein zweiter Versuch der Darstellung des fünfzähligen Liganden mit der entsprechenden Bromverbindung, 2,5-Dibrompyridin, führte zur überwiegenden Bildung des gekuppelten Liganden (*R,R,R,R*)-**70** (58 % Ausbeute) und nicht umgesetztem TMCDA. Eine alternative Syntheseroute über Kupplungsreaktionen (Kumada- oder Stille-Kupplung) mit vorangehender Ummetallierung des lithiierten (*R,R*)-TMCDA wurde nicht durchgeführt.



Schema 4.44 Darstellung des dreizähligen Pyridinliganden (*R,R*)-**135**.

Mit der verbleibenden Chlorkfunktion bietet Ligand (*R,R*)-**135** zahlreiche weitere Substitutionsmöglichkeiten. Die Monosubstitution sowie der Erhalt der Stereoinformation wird durch das Zink(II)bromidaddukt [Flack-Parameter 0.011(14)] sowie weiterer spektroskopischer Methoden eindeutig bestätigt. Abb. 4.55 zeigt die Molekülstruktur des Zink(II)bromidadduktes (*R,R*)-**136**, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Das Pyridinderivat (*R,R*)-**136** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, wobei eines der beiden Addukte eine Fehlordnung der Methylenbrücke aufweist, d.h. beide mögliche Konfigurationen am Stickstoffatom enthält (Abb. 4.55 zeigt das Molekül ohne Fehlordnung). Das Zinkatom weist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordina-

tionssphäre auf mit Zn–Br-Abständen zwischen 2.3620(12) und 2.4063(13) Å und Zn–N-Abständen zwischen 2.106(6) und 2.496(6) Å, wobei der Kontakt zum Pyridinstickstoffatom deutlich verlängert ist. Die äquatorialen Positionen werden durch die beiden Bromsubstituenten und dem stereogenen Stickstoffzentren (N2 bzw. N5A und N5B) eingenommen, die annähernd in einer Ebene liegen (Diederwinkel: 159.2 - 163.4°).

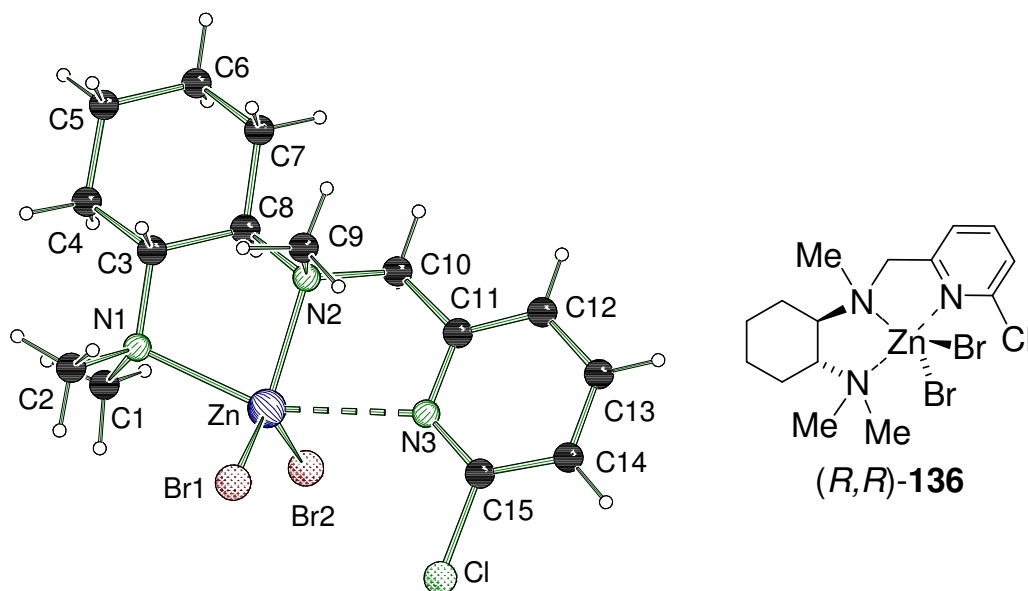


Abb. 4.55 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R,R*)-**136** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: N(1)–Zn(1) 2.243(7), N(2)–Zn(1) 2.106(6), N(3)–Zn(1) 2.496(6), N(4)–Zn(2) 2.224(7), N(6)–Zn(2) 2.428(7), N(5A)–Zn(2) 2.175(12), N(5B)–Zn(2) 2.112(12), Br(1)–Zn(1) 2.3620(12), Br(2)–Zn(1) 2.4031(12), Br(3)–Zn(2) 2.4063(13), Br(4)–Zn(2) 2.3840(14); N(2)–Zn(1)–N(1) 82.2(2), N(2)–Zn(1)–N(3) 74.8(2), N(1)–Zn(1)–N(3) 157.0(2), N(5B)–Zn(2)–N(5A) 22.9(4), N(5B)–Zn(2)–N(4) 81.6(4), N(5A)–Zn(2)–N(4) 81.5(4), N(5B)–Zn(2)–N(6) 74.7(4), N(5A)–Zn(2)–N(6) 73.8(4), N(4)–Zn(2)–N(6) 155.2(2).

Tabelle 4.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Anisolderivats (*R,R*)-**134** und Pyridinderivats (*R,R*)-**136**.

Strukturbezeichnung	Anisolderivat (<i>R,R</i>)- 134	Pyridinderivat (<i>R,R</i>)- 136
Summenformel	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ OCuCl ₂	C ₁₅ H _{23.5} N ₃ ClZnBr ₂
Formelmasse	410.85 g·mol ⁻¹	506.51 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
Zelldimension	a = 11.071(3) Å	a = 8.7837(14) Å
	b = 12.226(3) Å	b = 14.539(2) Å
	c = 14.535(4) Å	c = 14.968(3) Å

		$\beta = 93.710(3)^\circ$
Zellvolumen	1967.5(8) Å ³	1907.5(5) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.387 mg·m ⁻³	1.764 mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient μ	1.387 mm ⁻¹	5.617 mm ⁻¹
F(000)	860	1006
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	2.18 bis 27.00°	1.36 bis 26.00°
Indexbereich	-13<h<14 -15<k<15 -18<l<18	-10<h<10 -17<k<17 -18<l<18
Anzahl gemessener Reflexe	15990	20648
Unabhängige Reflexe	4294 [$R_{\text{int}} = 0.0524$]	7482 [$R_{\text{int}} = 0.0488$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4294 / 0 / 212	7482 / 1 / 431
Goodness-of-fit on F^2	1.060	1.040
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0454$, $wR2 = 0.1020$	$R1 = 0.0487$, $wR2 = 0.1153$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0541$, $wR2 = 0.1075$	$R1 = 0.0580$, $wR2 = 0.1205$
Absoluter Strukturparameter	-0.002(18)	0.011(14)
Restelektronendichte	0.438 und -0.297 e·Å ⁻³	0.617 und -0.340 e·Å ⁻³

prüfung der Aufspaltung der NMR-Signale durch das Shift-Reagenz eingesetzt (Abb. 4.57).

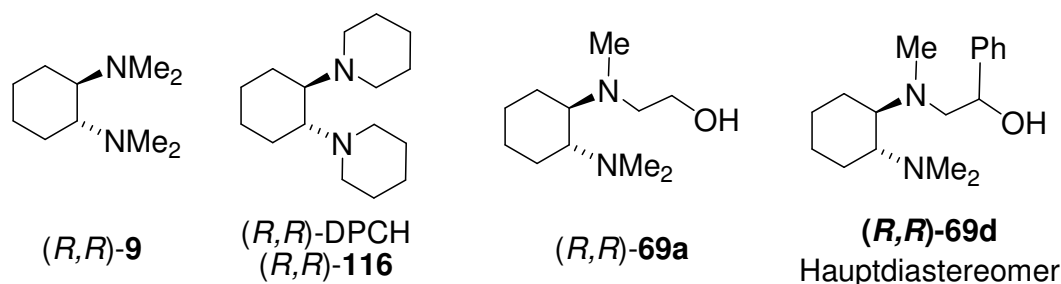


Abb. 4.56 Eingesetzte chirale Liganden in der asymmetrischen 1,2-Addition an Benzaldehyd (**53**).

Wie Tabelle 4.18 zeigt konnten bei diesen ersten Versuchen zwar gute bis sehr gute Ausbeuten erreicht werden, aber nur sehr geringe Enantiomerenüberschüsse. So zeigt (*R,R*)-TMCD **[(*R,R*)-9]** lediglich eine Selektivität von 5 % ee in Diethylether, wie bereits 1977 von *D. Seebach* und Mitarbeitern festgestellt wurde.^[66] Eine geringe Selektivitätssteigerung konnte durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Pentan und Diethylether erreicht werden (Abb. 4.58). Die Zuordnung des jeweiligen Hauptenantomers erfolgte nach Literaturangaben.^[66] Die besten Selektivitäten

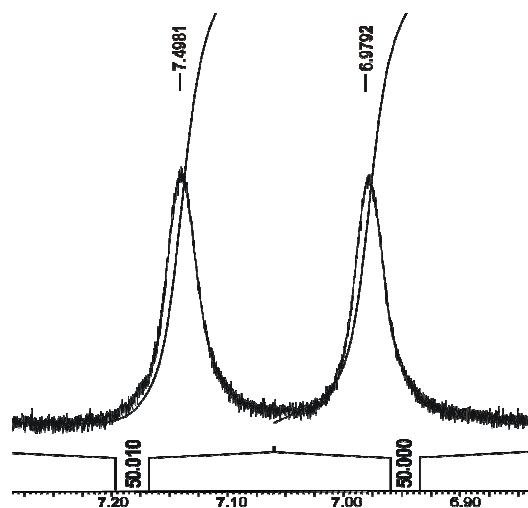


Abb. 4.57 Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals der CHOH -Einheit bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (**137**) zum Racemat von 1-Phenylpentan-1-ol [*rac*-(**54**)].

konnten mit dem diastereomerenreinen *N,N,O*-Liganden (*R,R*)-**69d** erhalten werden. Auffällig ist dabei, dass die Liganden trotz gleicher Konfiguration des Cyclohexandiamingerüsts nicht in allen Fällen die Bildung desselben Hauptenantomers von **54** begünstigten. Während so (*R,R*)-TMCD **[(*R,R*)-9]** als Hauptisomer das *S*-konfigurierte Produkt liefert, ergibt das Alkoholderivat (*R,R*)-**69d** eine Bevorzugung des *R*-Produktes (vgl. Abb. 4.58).

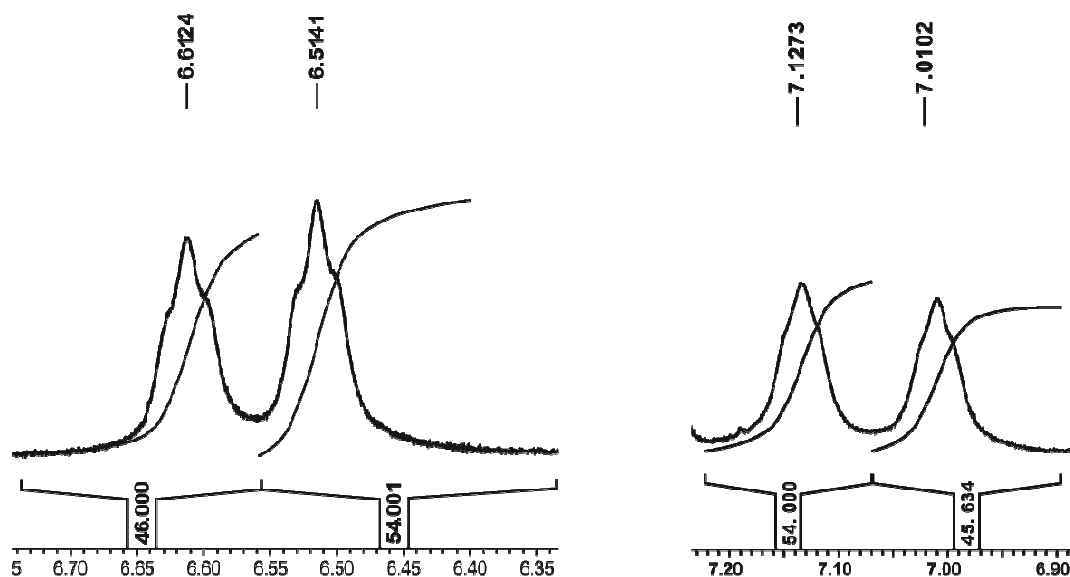


Abb. 4.58 Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals der CHOH -Einheit bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (**137**): Enantiomergemisch nach Umsetzung mit (links) (R,R) -TMCDA [(R,R) -**9**], (rechts) dem Hauptisomer von (R,R) -**69d** als chirale Additive.

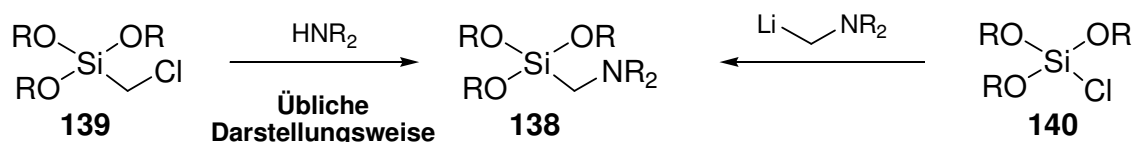
Tabelle 4.18 Asymmetrische 1,2-Addition von *n*-Butyllithium an Benzaldehyd unter Verwendung chiraler Additive.

Ligand	Reaktions- dauer [h]	Solvent	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Konfiguration (Hauptisomer)	ee [%]
TMEDA (5)	2	Et_2O	-50	98	-	0
(R,R) -TMCDA (9)	2	Et_2O	-100	99	<i>S</i>	5
(R,R) -TMCDA (9)	4	Pentan/ Et_2O	-80	60	<i>S</i>	8
(R,R) - 69a	3	Et_2O	-115	71	<i>R</i>	4
(R,R) - 69d D1	4	Pentan/ Et_2O	-100	69	<i>R</i>	9
(R,R) -DPCH (116)	4	Pentan/ Et_2O	-100	65	<i>S</i>	3

Aufgrund der schlechten Selektivitäten wurde eine Alternativreaktion zur 1,2-Addition an Benzaldehyd gesucht. Hierfür wurde die Henry-Reaktion von Nitromethan an Benzaldehyd mit Diethylzink als Deprotonierungsreagenz gewählt. Jedoch konnte hierbei keine ausreichende Aufspaltung der entsprechenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum erreicht werden. Trotz der bisher beobachteten geringen Effizienz der untersuchten Liganden in der asymmetrischen 1,2-Addition an Benzaldehyd, kann nicht allgemein auf eine schlechte Differenzierung durch diese Liganden geschlossen werden. So zeigte bspw. auch (–)-Sparteïn (**8**) hier nur geringe Enantioselektivitätsüberschüsse von 6 %, so dass womöglich nur ein anderer Reaktionstyp gewählt werden muss.^[60]

4.4 α -Funktionalisierte Silane auf der Basis von α -lithiiertem (*R,R*)-TMCDA

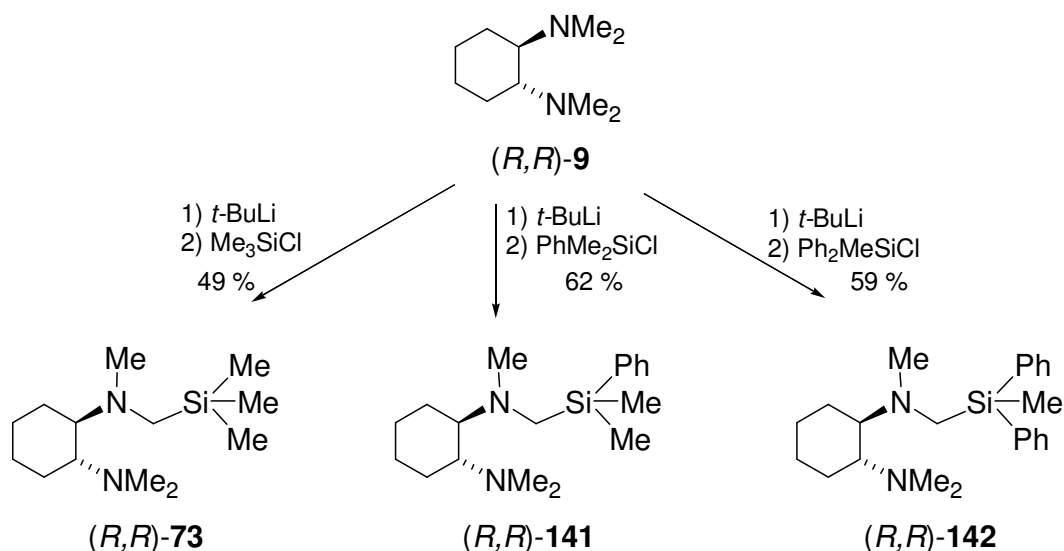
Funktionalisierte Silane besitzen große Bedeutung in der chemischen Industrie zur Haftvermittlung, Oberflächenmodifizierung oder der Vernetzung von Polymeren (Siliconen). Hierbei spielt vor allem der Sol-Gel-Prozess eine zentrale Rolle. Als funktionelle Gruppen finden Amino-, Glycidoxy-, Schwefel- und Methacryloxy-Einheiten Anwendung.^[106] Die Darstellung von α -Aminosilane wie **138** erfolgt für gewöhnlich durch Substitution des entsprechenden (Chlormethyl)silans **139** mit dem jeweiligen Amin (Schema 4.46). Diese Silane sind jedoch häufig aufwendig in ihrer Darstellung und darüber hinaus sehr kostenintensiv, so dass eine alternative Reaktionsführung über das entsprechende, kostengünstigere Chlorsilan wie **140** anzustreben ist. Die untersuchte α -Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] und den in Kapitel 4.2 aufgeführten tertiären Aminen bietet eine solche alternative Syntheseroute, die zudem die einfache Darstellung enantiomerenreiner Silane ermöglicht. Im Folgenden werden einige Darstellungen über diese Methode vorgestellt, darunter auch die Mehrfachsubstitution von Chlorsilanen mit α -lithiiertem (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**68**].



Schema 4.46 Darstellung α -funktionalisierter Silane des Typs **138**.

4.4.1 Darstellung einfach funktionalisierter Silane mit (*R,R*)-TMCDA-Einheit

Das Potential der Darstellung von funktionalisierten Silanen über α -lithiierte Amine wurde zunächst mit Chlorsilanen zur Darstellung von mono-substituierten Silanen mit einer (*R,R*)-TMCDA-Einheit überprüft. Hierzu wurde (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] mit *tert*-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Trimethyl-, Methylphenyl- und Dimethylphenylchlorsilan abgefangen. Nach wässriger Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation erhielt man das jeweilige (Aminomethyl)silan als farbloses Öl in isolierten Ausbeuten zwischen 49-62 % (Schema 4.47).



Schema 4.47 Darstellung der monofunktionalisierten (Aminomethyl)silane (R,R) -73, (R,R) -141, (R,R) -142 über α -lithiiertes (R,R) -TMCD.

Zur Bestätigung des Erhalts der Stereoinformation während des Lithiierungs- und Abfangprozesses wurde das Hydrochlorid von Dimethyl[N^1, N^2, N^3 -Trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino- N^1 -methyl]phenylsilan [(R,R) -141] (Schema 4.47) mit etherischem Chlorwasserstoff dargestellt, sowie das Zink(II)bromid- (R,R) -143 und Zink(II)chloridaddukt (R,R) -144. Von Letzterem konnten jedoch nur Kristalle minderer Qualität erhalten werden, so dass auf eine genauere Diskussion der Struktureigenschaften an dieser Stelle verzichtet wird. Die dargestellten Molekülstrukturen von Verbindung (R,R) -141 bestätigen die *R,R*-Konfiguration der Cyclohexandiaminfunktion. Tabelle 4.19 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Abb. 4.59 zeigt die Molekülstruktur des Hydrochlorids, Abb. 4.60 die des Zink(II)bromid- (R,R) -143 und Zink(II)chloridadduktes (R,R) -144. Die Molekülstruktur des Zink(II)chloridadduktes (R,R) -144 ist isomorph zur Zink(II)bromidverbindung (R,R) -143.

Das Hydrochlorid des (Aminomethyl)silans (R,R) -141 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des einfach protonierten Silans. Wie bereits im Fall des Hydroiodids des Diphenyethanolderivats (R,R) -69c ist auch hier die selektive Protonierung des Stickstoffatoms mit den beiden Methylgruppen zu beobachten, das folglich eine höhere Basizität besitzen muss als das Stickstoffatom mit der Methylsilylfunktion. Das Wasserstoffatom des protonierten Stickstoffzentrums konnte bei der Strukturverfeinerung direkt aus der Differenz-Fourier-Karte entnommen werden. In der Molekülstruktur kristallisiert zudem noch ein zusätzliches Wassermolekül aus. Das Siliciumatom besitzt eine nahezu perfekt tetraedrische Koordinationssphäre, in

Tabelle 4.19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Hydrochlorids von (*R,R*)-**141** und Zink(II)chlorid- (*R,R*)-**144** und Zink(II)bromidaddukts (*R,R*)-**143**.

Strukturbezeichnung	PhMe ₂ Si-TMCDA· ZnBr ₂ (143)	PhMe ₂ Si-TMCDA· ZnCl ₂ (144)	PhMe ₂ Si-TMCDA (141)· HCl·H ₂ O
Summenformel	C ₁₈ H ₃₂ SiN ₂ ZnBr ₂	C ₁₈ H ₃₂ SiN ₂ ZnCl ₂	C ₁₈ H ₃₅ ClN ₂ OSi
Formelmasse	529.74 g·mol ⁻¹	440.82 g·mol ⁻¹	359.02 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
Zelldimension	a = 11.5004(6) Å	a = 11.3678(13) Å	a = 7.2812(14) Å
	b = 8.3851(4) Å	b = 8.2162(9) Å	b = 7.6696(15) Å
	c = 11.6141(7) Å	c = 11.6616(17) Å	c = 19.381(4) Å
	β = 96.489(5)°	β = 95.005(14)°	β = 96.402(3)°
Zellvolumen	1112.80(10) Å ³	1085.0(2) Å ³	1075.6(4) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 2	Z = 2
berechnete Dichte	1.581 Mg·m ⁻³	1.349 Mg·m ⁻³	1.109 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	4.751 mm ⁻¹	1.436 mm ⁻¹	0.240 mm ⁻¹
F(000)	536	464	392
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³	0.50 x 0.30 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	2.36 bis 25.00°	2.40 bis 24.99°	1.06 bis 25.00°
Indexbereich	-13 < h < 13	-13 < h < 13	-8 < h < 8
	-9 < k < 9	-9 < k < 9	-9 < k < 9
	-13 < l < 13	-13 < l < 13	-23 < l < 23
Anzahl gemessener Reflexe	10641	9876	14558
Unabhängige Reflexe	3863 [<i>R</i> _{int} = 0.0310]	3708 [<i>R</i> _{int} = 0.1124]	3801 [<i>R</i> _{int} = 0.0876]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3868 / 1 / 222	3708 / 1 / 222	3801 / 3 / 225
Goodness-of-fit on F ²	1.027	1.020	1.081
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0243	<i>R</i> 1 = 0.0829	<i>R</i> 1 = 0.0699
	w <i>R</i> 2 = 0.0550	w <i>R</i> 2 = 0.1523	w <i>R</i> 2 = 0.1507
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0269	<i>R</i> 1 = 0.1691	<i>R</i> 1 = 0.0961
	w <i>R</i> 2 = 0.0553	w <i>R</i> 2 = 0.1670	w <i>R</i> 2 = 0.1678
Absolute structure	-0.001(8)	0.08(4)	0.03(13)
Restelektronendichte	0.671 und -0.295 e·Å ⁻³	1.279 und -0.527 e·Å ⁻³	0.542 und -0.230 e·Å ⁻³

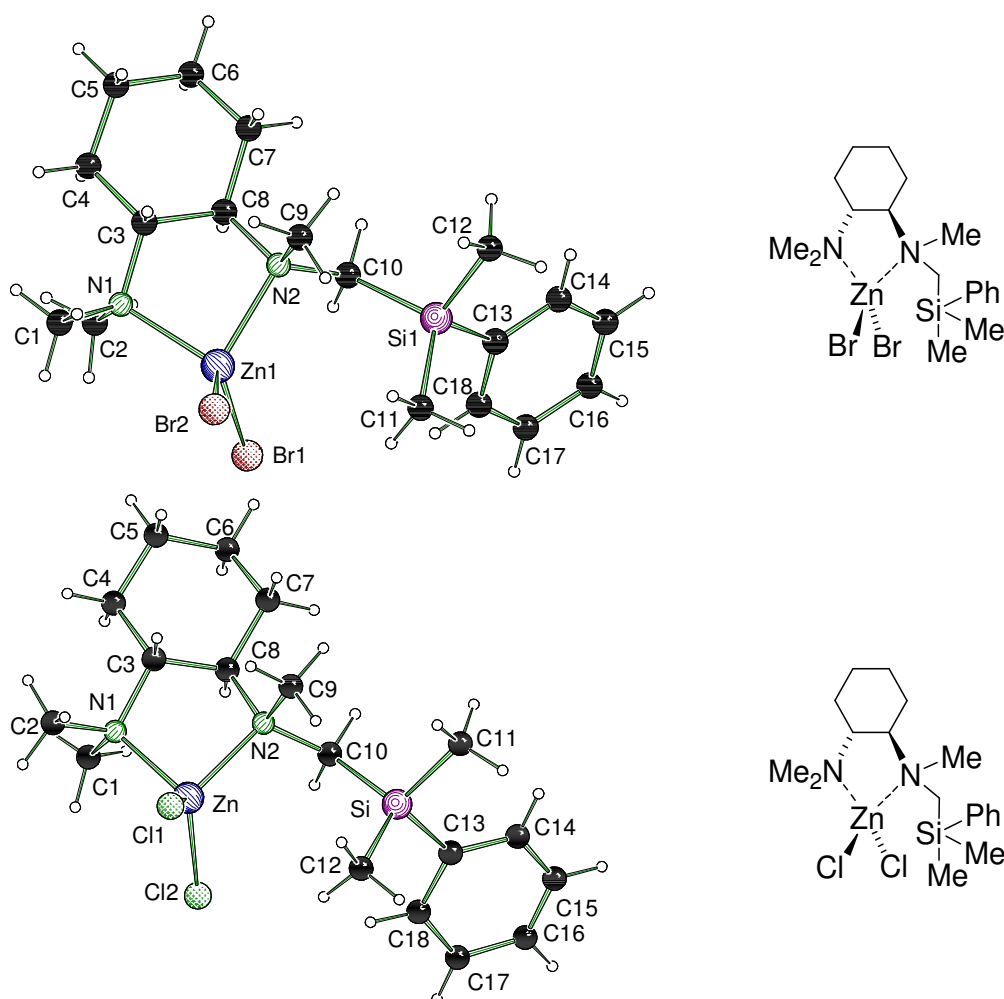


Abb. 4.60 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zink(II)bromid- (*R,R*)-**143** (oben) und Zink(II)chloridaddukts (*R,R*)-**144** (unten) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (*R,R*)-**143**: Zn(1)–N(2) 2.092(3), Zn(1)–N(1) 2.088(3), Zn(1)–Br(1) 2.3488(5), Zn(1)–Br(2) 2.3577(5), Si(4)–C(11) 1.873(4), Si(4)–C(12) 1.888(4), Si(4)–C(13) 1.890(3), Si(4)–C(10) 1.894(4); N(2)–Zn(1)–N(1) 87.81(11), N(2)–Zn(1)–Br(1) 113.50(7), N(1)–Zn(1)–Br(1) 112.25(8), N(2)–Zn(1)–Br(2) 111.87(7), N(1)–Zn(1)–Br(2) 110.76(9), Br(1)–Zn(1)–Br(2) 117.03(2), C(11)–Si(4)–C(12) 109.5(2), C(11)–Si(4)–C(13) 108.42(18), C(12)–Si(4)–C(13) 108.64(19), C(11)–Si(4)–C(10) 114.41(18), C(12)–Si(4)–C(10) 111.77(18), C(13)–Si(4)–C(10) 103.73(15).

Analog zur Dimethylphenylverbindung (*R,R*)-**141** wurde das Dihydrochlorid von Diphenyl[*N*¹,*N*²,*N*³-Trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]methylsilan [(*R,R*)-**142**] durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten etherischer HCl-Lösung, sowie dessen Zink(II)bromidaddukt (*R,R*)-**145** dargestellt. Abb. 4.61 und Abb. 4.62 zeigen die Molekülstrukturen der kristallographischen Untersuchung von Verbindung **142**·2HCl und (*R,R*)-**145**, die die *R,R*-Konfiguration der Cyclohexandiaminfunktion belegen [Fleck-Parameter: –0.04(12) und –0.031(9)].^[78] Tabelle 4.20 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

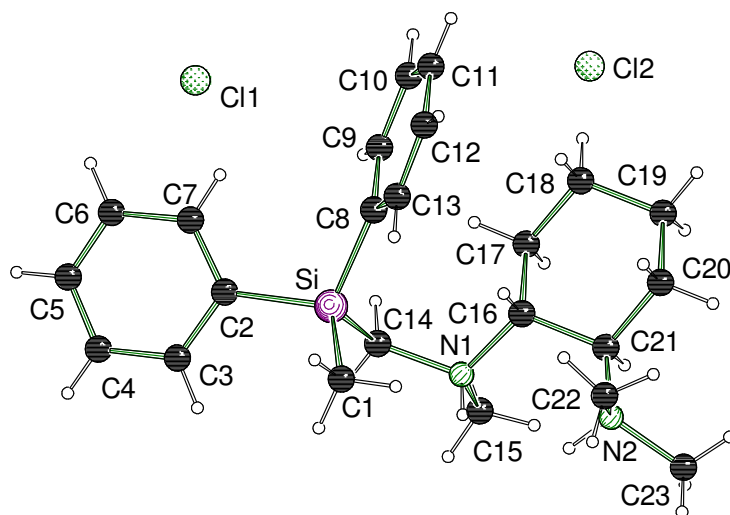


Abb. 4.61 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Dihydrochlorids **142**·2HCl im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si 1.869(8), C(2)–Si 1.908(8), C(8)–Si 1.885(7), C(14)–Si 1.891(6); C(1)–Si–C(8) 108.8(4), C(1)–Si–C(14) 111.2(3), C(8)–Si–C(14) 112.5(3), C(1)–Si–C(2) 112.1(4), C(8)–Si–C(2) 109.7(3), C(14)–Si–C(2) 102.4(3).

Das Dihydrochlorid (*R,R*)-**142**·2HCl kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Im Molekül liegen beide Aminofunktionen protoniert vor. Das Siliciumatom ist tetraedisch von den Alkylsubstituenten koordiniert. Die Winkel zwischen den α -Kohlenstoffatomen und dem Silicium weichen hierbei mit Werten zwischen 102.4(3) und 112.5(3)° nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Si–C-Abstände variieren zwischen 1.869(8) und 1.908(8) Å. Das durch die Protonierung stereogene Stickstoffzentrum weist im Kristall *S*-Konfiguration auf.

Das Zink(II)bromidaddukt (*R,R*)-**145** kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der monomeren Verbindung, wobei Abb. 4.62 zur besseren Übersicht nur eines der beiden Moleküle zeigt. Die Zinkatome weisen eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre durch die beiden Bromsubstituenten und die Stickstoffatome des Aminliganden auf. Die Tetraederwinkel variieren dabei zwischen 87.0(2) und 117.58(4)°, wobei die kleinsten Winkel durch die beiden Stickstoffatome des TMCD-Substituenten aufgespannt werden. Das stereogene Stickstoffatom weist auch hier analog zu den Dimethylphenyladdukten (*R,R*)-**143** und (*R,R*)-**144** selektive *R*-Konfiguration auf. Entsprechend konnte auch das Zink(II)chloridaddukt von (*R,R*)-**142** synthetisiert werden. Auch dieses zeigte selektive *R*-Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums.

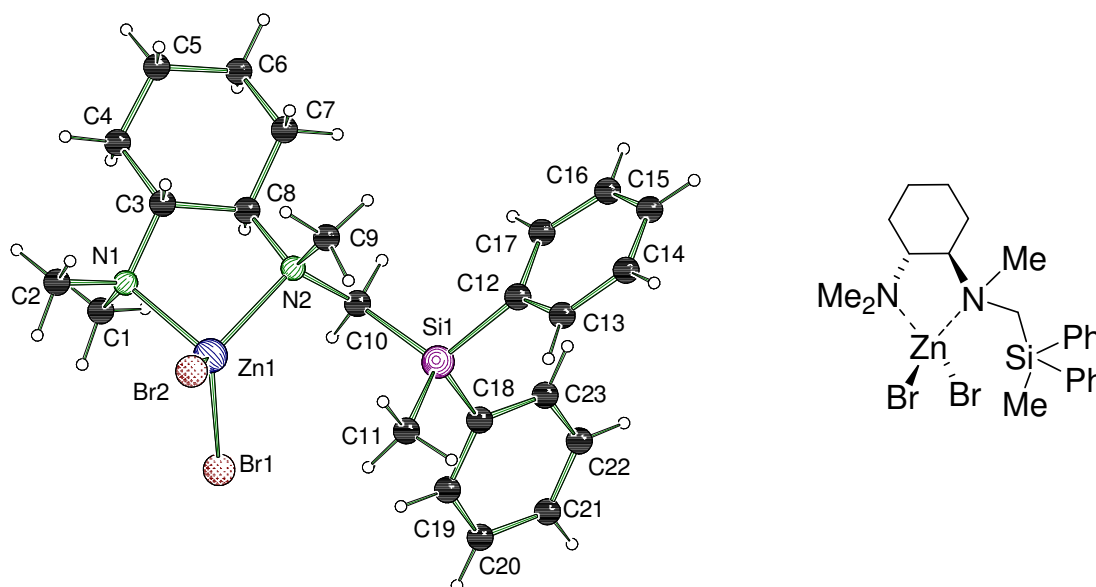


Abb. 4.62 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zink(II)bromidadduktes (*R,R*)-**145** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br(1)–Zn(1) 2.3539(10), Br(2)–Zn(1) 2.3563(10), Br(3)–Zn(2) 2.3626(11), Br(4)–Zn(2) 2.3660(10), N(1)–Zn(1) 2.059(6), N(2)–Zn(1) 2.116(5), N(3)–Zn(2) 2.095(6), N(4)–Zn(2) 2.077(6); N(1)–Zn(1)–N(2) 87.2(2), N(1)–Zn(1)–Br(1) 110.36(13), N(2)–Zn(1)–Br(1) 114.21(15), N(1)–Zn(1)–Br(2) 109.32(14), N(2)–Zn(1)–Br(2) 114.58(14), Br(1)–Zn(1)–Br(2) 117.05(4), N(3)–Zn(2)–N(4) 87.0(2), N(3)–Zn(2)–Br(3) 112.12(16), N(4)–Zn(2)–Br(3) 115.20(14), N(3)–Zn(2)–Br(4) 111.42(15), N(4)–Zn(2)–Br(4) 109.53(13), Br(3)–Zn(2)–Br(4) 117.58(4).

Die etwas niedrigere Ausbeute von 59 % bei der Umsetzung des lithiierten (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**68**] mit Diphenylmethylchorsilan ist auf das Auftreten einer Ummetallierungsreaktion je nach Reaktionstemperatur bei Zugabe des Chlorsilans unter Bildung der (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-**146** zurückzuführen (Schema 4.48). Während bei –70 °C ein 4:1-Gemisch unter Bevorzugung der Bildung des Diphenylmethylsilans (*R,R*)-**142** beobachtet wurde, bildet sich bei –50 °C ein 3:1-Gemisch sowie bei –30 °C ein 2:1-Gemisch beider Verbindungen. Auch für das Trimethylsilan (*R,R*)-**73** wurde eine derartige Ummetallierungsreaktion beobachtet, worauf die geringe Ausbeute von 49 % zurückzuführen ist. Hier erhielt man bei einer Reaktionstemperatur von –30 °C ein 3:1-Gemisch unter Bevorzugung des einfachen Abfangproduktes (*R,R*)-**73** gegenüber die (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-**147** (Abb. 4.63). Analog zu Verbindung (*R,R*)-**142** konnte die (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-**146** zudem als Zink(II)bromidaddukt (*R,R*)-**148** isoliert und strukturell charakterisiert

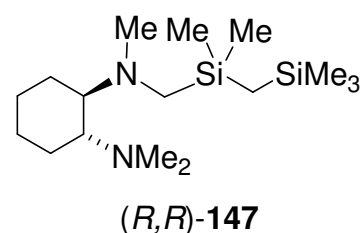
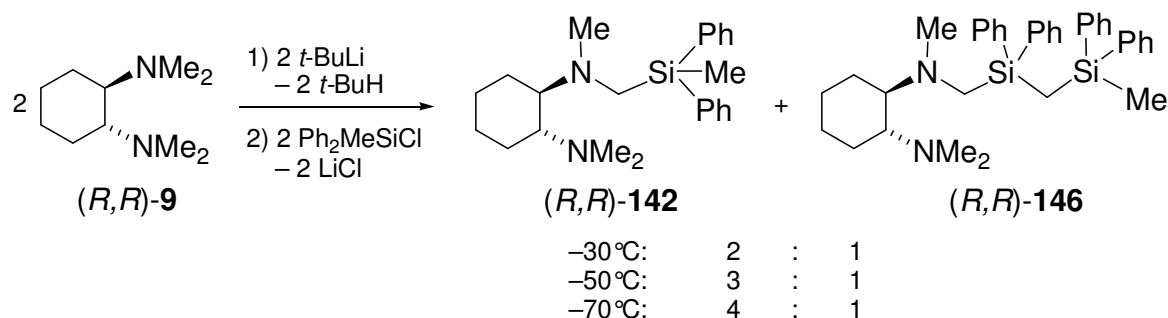


Abb. 4.63 (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-**147**.

werden. Abb. 4.64 zeigt die Molekülstruktur der kristallographischen Untersuchung von Verbindung *(R,R)*-**148**, Tabelle 4.20 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.48 Umsetzung von lithiiertem TMCDa mit Diphenylmethylchlorsilan zum direkten Abfangprodukt *(R,R)*-**142** und der (Silylmethyl)silylverbindung *(R,R)*-**146** bei unterschiedlichen Abfangtemperaturen.

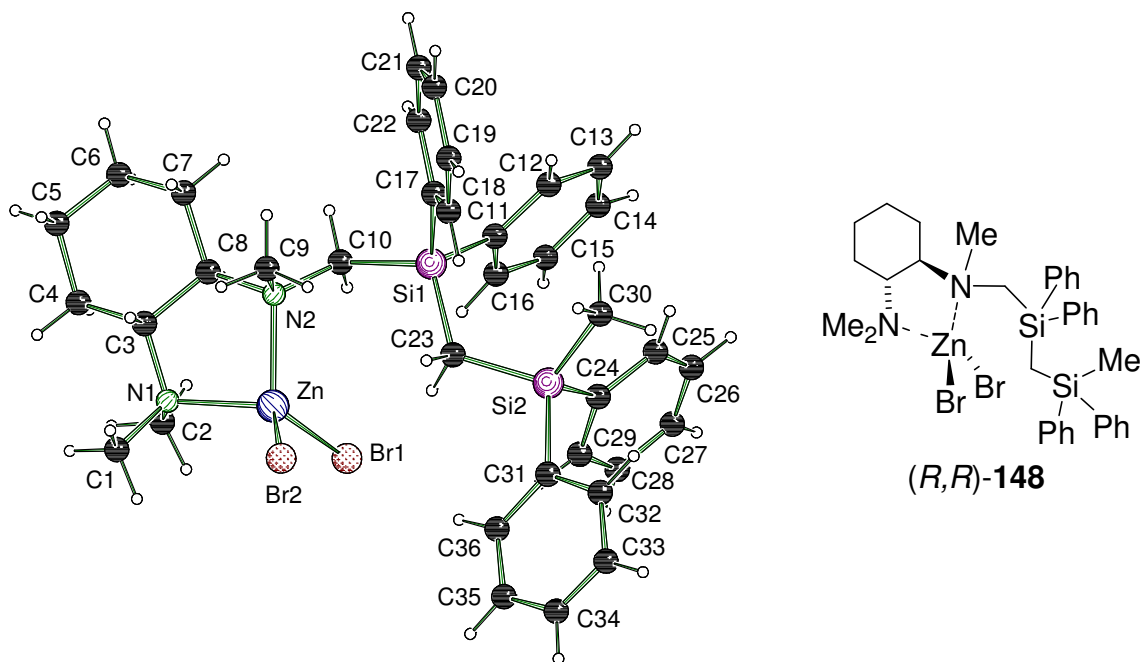


Abb. 4.64 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinkbromidadduktes der (Silylmethyl)silylverbindung *(R,R)*-**148** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br(1)–Zn(1) 2.3508(4), Br(2)–Zn(1) 2.3623(4), N(1)–Zn(1) 2.085(2), N(2)–Zn(1) 2.0995(19), C(36)–Si(2) 1.864(2), C(30)–Si(2) 1.882(3), C(24)–Si(2) 1.884(3), C(23)–Si(1) 1.857(2), C(23)–Si(2) 1.870(2), C(17)–Si(1) 1.880(3), C(11)–Si(1) 1.873(3), C(10)–Si(1) 1.906(3); N(1)–Zn(1)–N(2) 88.01(8), N(1)–Zn(1)–Br(1) 112.04(7), N(2)–Zn(1)–Br(1) 112.39(6), N(1)–Zn(1)–Br(2) 109.95(7), N(2)–Zn(1)–Br(2) 114.93(6), Br(1)–Zn(1)–Br(2) 116.150(15).

Das Zink(II)bromidaddukt *(R,R)*-**148** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der monomeren Verbindung sowie ein zusätzliches Molekül Aceton (nicht in Abb. 4.64 dargestellt). Die Molekülstruktur zeigt deutlich die SiCH_2Si -Einheit, wobei beide

Siliciumatome eine nahezu perfekte tetraedrische Koordinationssphäre aufweisen mit Winkeln zwischen 107.57(11) und 112.99° und Bindungslänge zwischen 1.857(2) und 1.906(3) Å. Im Kristall wird das Zink(II)bromid durch die Stickstoffatome des TMCD-Ärmels koordiniert, wobei sich analog zu den bereits vorgestellten Zinksalzstrukturen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre ergibt. Das stereogene Stickstoffzentrum von (*R,R*)-**148** weist wie in den übrigen Addukten selektiv *R*-Konfiguration auf.

Tabelle 4.20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Hydrochlorids [(*R,R*)-**142**·2HCl], des Zinkbromidaddukts [(*R,R*)-**145**] und des Zinkbromidaddukt (*R,R*)-**148**.

Strukturbezeichnung	Ph ₂ MeSi-TMCD· 2HCl (142 ·2HCl)	Ph ₂ MeSi-TMCD· ZnBr ₂ [(<i>R,R</i>)- 145]	Ph ₂ MeSiCH ₂ Si(Ph) ₂ - TMCD·ZnBr ₂ + Aceton [(<i>R,R</i>)- 148]
Summenformel	C ₂₃ H ₃₆ SiN ₂ Cl ₂	C ₂₃ H ₃₄ SiN ₂ ZnBr ₂	C ₃₉ H ₅₂ SiN ₂ ZnBr ₂ O
Formelmasse	439.53 g·mol ⁻¹	591.80 g·mol ⁻¹	846.20 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	a = 9.980(2) Å	a = 12.3467(6) Å	a = 12.2947(4) Å
	b = 9.7428(19) Å	b = 11.0348(6) Å	b = 16.4427(5) Å
	c = 12.872(3) Å	c = 19.5297(14) Å	c = 19.7658(6) Å
	β = 99.90(3)°	β = 106.652(7)°	
Zellvolumen	1233.9(4) Å ³	2549.2(3) Å ³	3995.8(2) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.184 Mg·m ⁻³	1.542 Mg·m ⁻³	1.407 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.323 mm ⁻¹	4.157 mm ⁻¹	2.706 mm ⁻¹
F(000)	472	1200	1744
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.40 x 0.10 mm ³	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	1.61 bis 25.00°	2.14 bis 25.00°	2.06 bis 25.00°
Indexbereich	-11 < h < 11	-14 < h < 14	-14 < h < 14
	-11 < k < 11	-13 < k < 13	-19 < k < 19
	-15 < l < 15	-22 < l < 23	-21 < l < 23
Anzahl gemessener Reflexe	18975	23721	33648
Unabhängige Reflexe	4341 [<i>R</i> _{int} = 0.0976]	8910 [<i>R</i> _{int} = 0.0859]	7038 [<i>R</i> _{int} = 0.0456]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4341 / 1 / 314	8910 / 1 / 531	7038 / 0 / 430

Goodness-of-fit on F^2	1.051	1.014	1.019
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0721$	$R1 = 0.0442$	$R1 = 0.0255$
$[I > 2\sigma(I)]$	$wR2 = 0.1430$	$wR2 = 0.0697$	$wR2 = 0.0392$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1054$ $wR2 = 0.1644$	$R1 = 0.0670$ $wR2 = 0.0715$	$R1 = 0.0351$ $wR2 = 0.0397$
Absoluter Strukturparameter	$-0.04(12)$	$-0.031(9)$	$0.003(5)$
Restelektronendichte	0.326 und $-0.236 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.779 und $-0.63 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.616 und $-0.399 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Interessanterweise zeigten die bisherigen kristallographischen Untersuchungen der Addukte von unsymmetrisch substituierten Cyclohexandiaminverbindungen stets R_N -Konfiguration des durch die Koordination entstandenen stereogenen Stickstoffzentrums. Dies ist auf den ersten Blick leicht zu verstehen, da bei dieser Konfiguration der größere Substituent die pseudo-äquatoriale Position des durch die Koordination gebildeten Fünfringes einnimmt. Dies ist in Abb. 4.65 beispielhaft anhand des Zink(II)bromidadduktes des Dimethylphenylsilans (R,R)-**141** dargestellt.

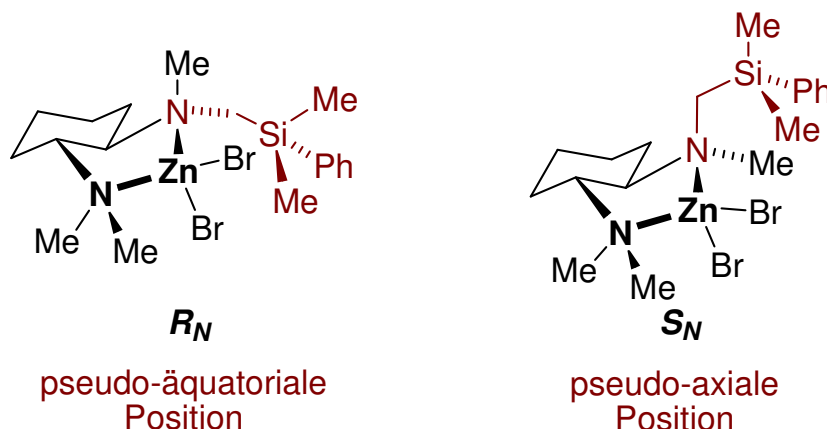


Abb. 4.65 Schematische Darstellung der R - und S -Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums im Dimethylphenylsilan (R,R)-**141**.

Diese bevorzugte pseudo-äquatoriale Position des großen Substituenten kann jedoch bei Einführung eines weiteren Donoratoms verhindert werden. So ist auffällig, dass im Gegensatz zu den einfachen (Aminomethyl)silanen, bei den Alkoholderivaten **69** und dem Pyridinderivat (R,R)-**135** beide Konfigurationen am Stickstoffzentrum im Kristall vorliegen (vgl. Abb. 4.47, Abb. 4.49, Abb. 4.50, Abb. 4.55). Die Koordination des weiteren Donoratoms tritt so in Konkurrenz zur energetisch günstigeren äquatorialen Position. Interessanterweise nimmt so das Anisolderivat (R,R)-**71** im Zink(II)bromidaddukt trotz weiteren Donoratoms ebenfalls selektive S -Konfiguration des Stickstoffs an [entspricht der R_N -Konfiguration der

(Aminomethyl)silane], wobei hier jedoch die Anisolfunktion keine Koordination an das Metallzentrum eingeht (Abb. 4.54)

Zur genauen Evaluierung der Energiedifferenzen der beiden möglichen Konfigurationen am Stickstoffzentrum wurden jeweils 4 Konformere zu beiden Konfiguration des Zink(II)bromidadduktes (*R,R*)-**143** energetisch optimiert [B3LYP/6-31+G(d)] und miteinander verglichen.^[82] Prinzipiell sind noch weitere Konformere möglich. Diese sind jedoch energetisch weitaus ungünstiger, da es in diesen zur deutlichen sterischen Abstoßung mit dem Phenylsubstituenten kommt. Wie aus Abb. 4.66 hervorgeht, belegen die Berechnungen die Bevorzugung der *R_N*-Konfiguration. Diese fällt jedoch mit 5 kJ·mol⁻¹ relativ gering aus. Dabei ist zu erwähnen, dass zwei Konformere des *R*-Isomers (**S-Konf-1** und **S-Konf-2**) gegenüber dem günstigsten *S*-Isomer (**R-Konf-1**) energetisch begünstigt sind. Die Berechnungen stehen folglich insgesamt in Einklang mit den Ergebnissen der NMR- und Röntgenstrukturanalysen. Jedoch fallen die energetischen Unterschiede hierbei geringer aus, als für das im Experiment beobachtete alleinige Vorliegen eines Isomers zu erwarten wären.

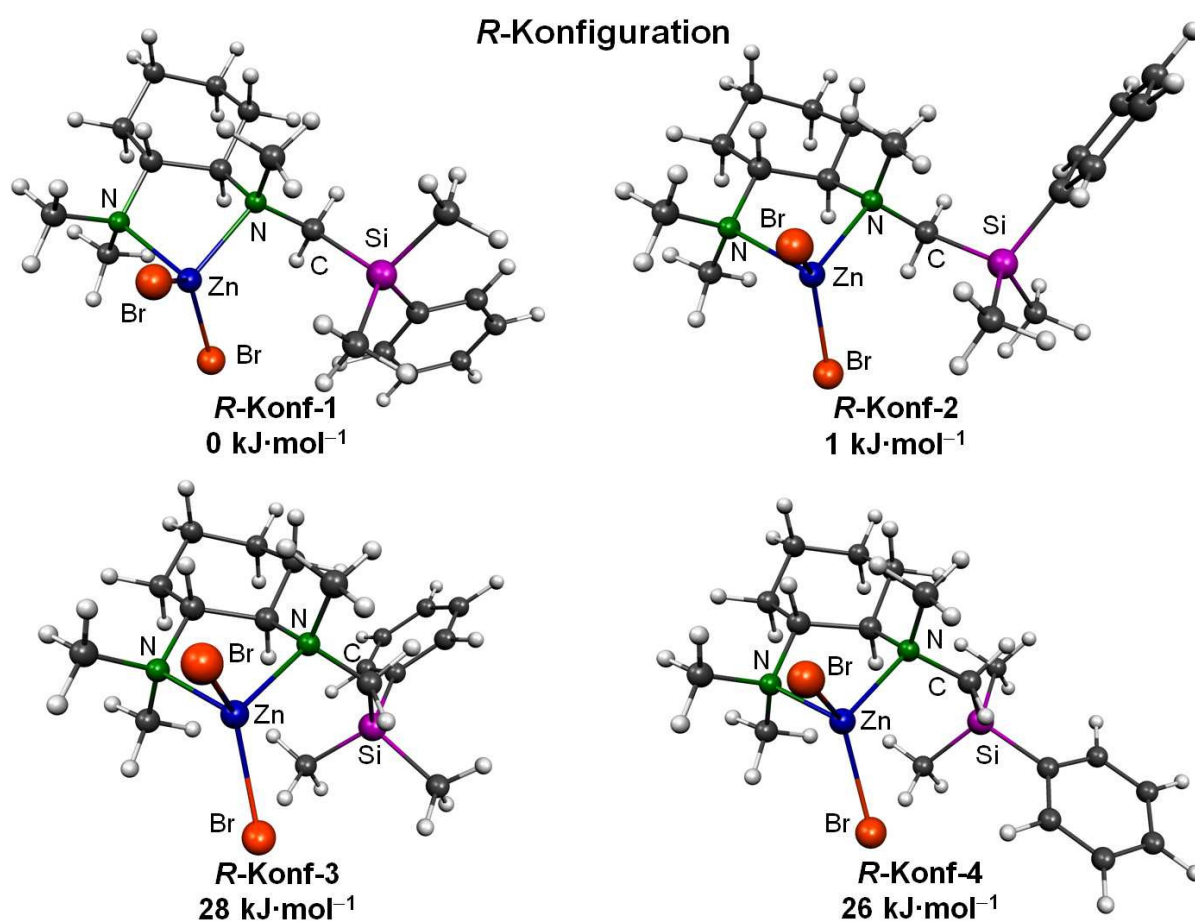


Abb. 4.66a Relative Energien der Konformere des Zink(II)bromidaddukts des Dimethylphenylsilans (*R,R*)-**141** mit *R*-Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums, B3LYP/6-31+G(d).^[82]

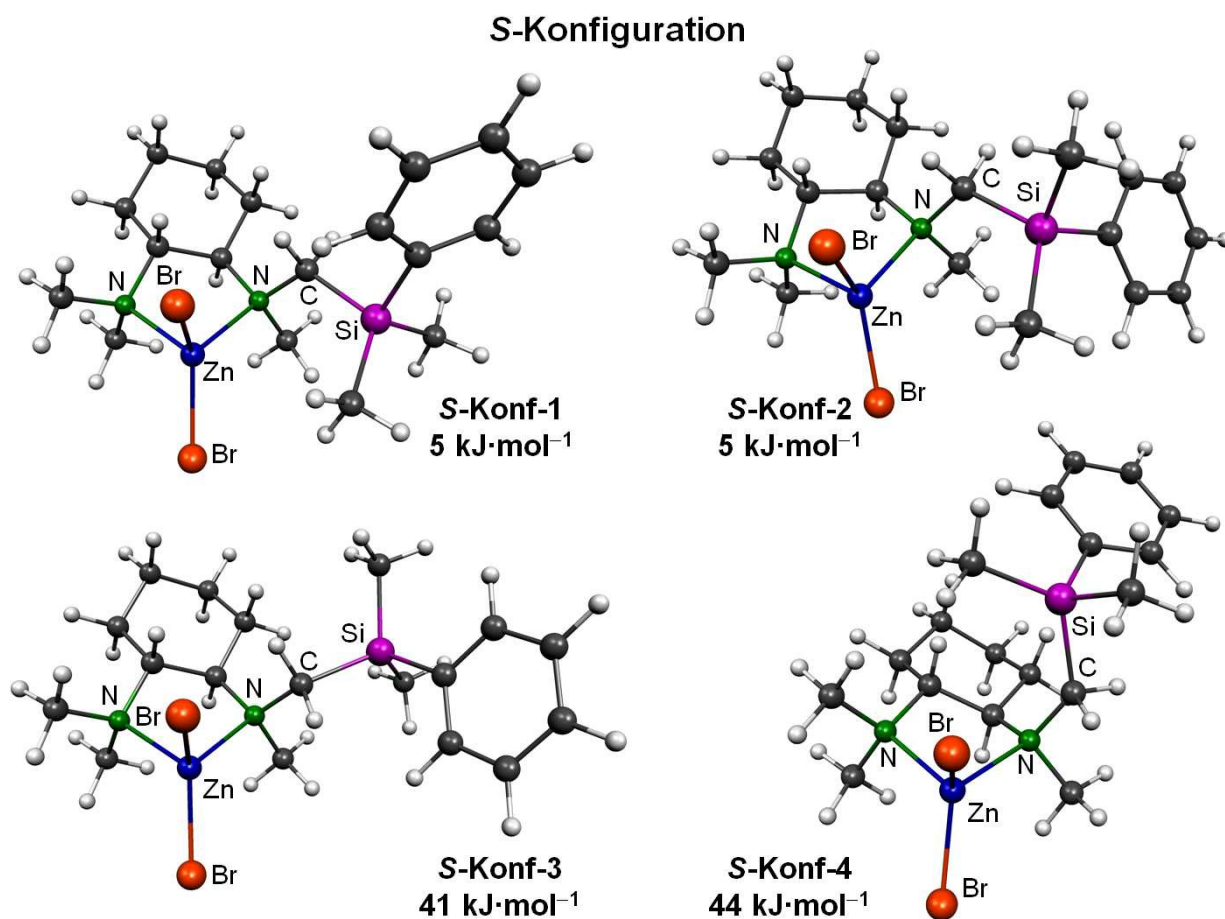
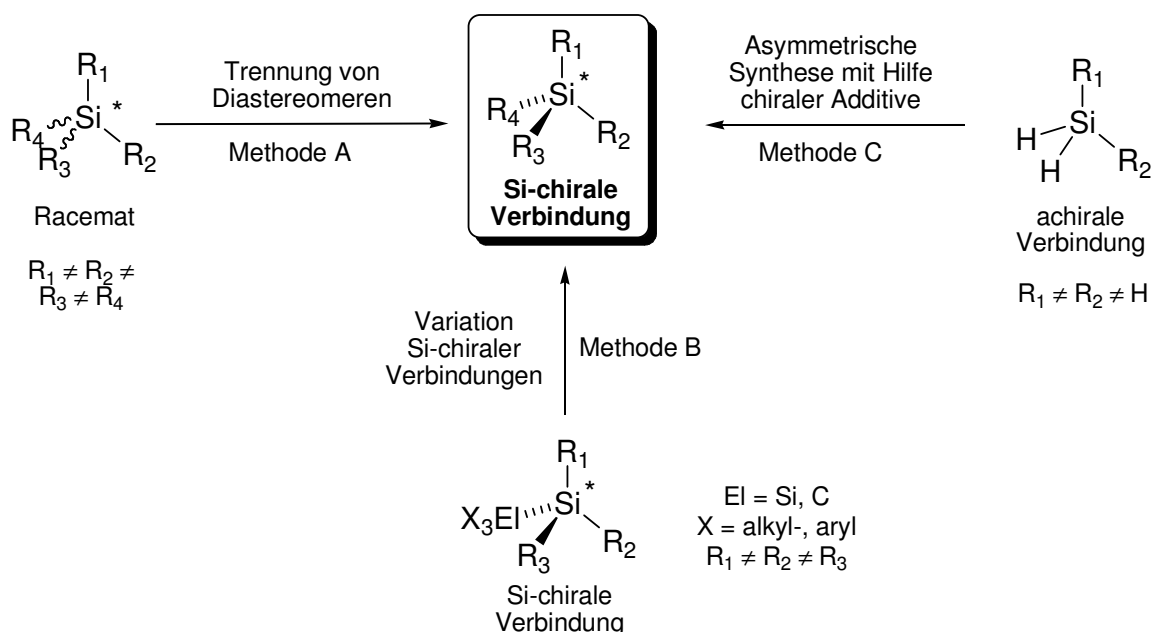


Abb. 4.66b Relative Energien der Konformere des Zink(II)bromidadduktes des Dimethylphenylsilans (*R,R*)-**141** mit *S*-Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums, B3LYP/6-31+G(d).^[82]

4.4.2 Desymmetrierung des Dimethylphenylsilans (*R,R*)-**141**: Alternative Syntheseroute zu Si-chiralen Verbindungen

Chirale Siliciumverbindungen mit Stereozentrum am Silicium haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung in der synthetischen Chemie gewonnen, darunter asymmetrische Varianten der Mannich- und Aldolreaktion sowie der Friedel-Crafts-alkylierung.^[107] Die Darstellung derartiger Verbindungen mit einem stereogenen Siliciumzentrum beschränkte sich jedoch bisher auf lediglich vier Methoden, die in Schema 4.49 zusammengefasst dargestellt sind.



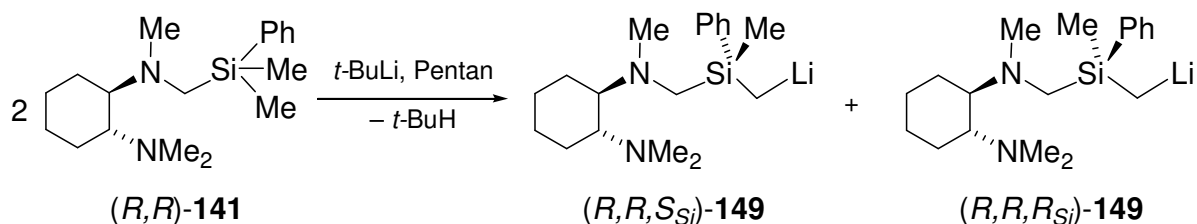
Schema 4.49 Darstellungsmöglichkeiten Si-chiraler Verbindungen.

- A) Die erste Methode (A, Schema 4.49) beruht auf der Trennung eines racemischen Gemischs von Diastereomeren. Dies kann chromatographisch oder über das unterschiedliche Kristallisationsverhalten von Diastereomeren erfolgen. Im Fall der Kristallisation sind v.a. Beispiele von Siliciumverbindungen mit einer Stickstofffunktion bekannt, bei der durch Quarternisierung mit einer chiralen Säure (z.B. Mandelsäure) die beiden Diastereomere mit unterschiedlichem Kristallisationsverhalten gebildet werden.^[108] Auch wenn diese Methode auf spezielle Systeme beschränkt ist, ist die Trennung von Diastereomeren die bisher weitverbreitetste Darstellungsweise von Si-chiralen Verbindungen.
- B) Die zweite Methode (B, Schema 4.49) umfasst die Variation von Molekülen mit bereits vorhandenem stereogenen Siliciumzentrum. Dabei hat sich bisher die Spaltung von Si–Si und Si–C-Bindungen mit elementarem Lithium als effizient erwiesen. Das erhaltene Lithiosilan kann schließlich mit Elektrophilen zu neuen

Si-chiralen Verbindungen umgesetzt werden.^[109] Großer Nachteil dieser Darstellungsweise ist jedoch ein möglicher Verlust der Stereoinformation während des Reaktionsverlaufes aufgrund der konfigurativen Labilität des entsprechenden Lithiosilans, so dass die jeweiligen Umsetzungen stets bei tiefen Temperaturen stattfinden müssen.

- C) Die dritte Methode (C, Schema 4.49) beruht schließlich auf der asymmetrischen Synthese mit Hilfe von chiralen Auxiliaren wie (*R*)-BINAP oder (*R*)-(*S*)-JOSIPHOS. Diese Darstellungsweise ist bisher jedoch nur an wenigen Beispielen untersucht worden und konnte nur moderate Selektivitäten erreichen.^[110]
- D) Die letzte Methode umfasst die Biotransformationen von Silanen mit Hilfe von Mikroorganismen. Diese ermöglichen eine selektive Umsetzung eines Substrates oder nur eines Isomers eines Racemates.^[111] Hierbei sind verschiedene Reaktionen untersucht worden, wie bspw. Reduktions- oder Hydrolysereaktionen, die jedoch meist lediglich die Variation einer bereits Si-chiralen Verbindung bewirken.

Aufgrund der chiralen Information des (*R,R*)-TMCD-*A*-Henkels sollte nun das dimethylsubstituierte Silan (*R,R*)-**141** auf eine Lithiierung seiner Methylgruppen und eine mögliche diastereoselektive Reaktionsführung untersucht werden. Auf diesem Weg sollte eine neue Syntheseroute zu Siliciumverbindungen mit stereogenem Siliciumzentrum erschlossen werden (Schema 4.50). Hierzu wurde bei tiefen Temperaturen das Silan mit *tert*-Butyllithium umgesetzt, wobei je nach Wahl der Reaktionstemperatur das α -lithiierte Silan als diastereomerenangereicherte Verbindung mit variierenden Selektivitäten entstand. Erneutes Abkühlen eine Lösung des lithiierten Silans in Pentan/Hexan auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zur Kristallisation der entsprechenden Lithiumverbindung. Hierbei konnten bei einer Lithiierung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle eines 1:1-Aggregates beider Diastereomere, (*R,R,R_{Si}*)-**149** und (*R,R,S_{Si}*)-**149**, isoliert werden, während aus einem Ansatz bei einer Deprotonierungstemperatur von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ das diastereomerenreine α -lithiierte Silan, (*R,R,S_{Si}*)-**149**, erhalten werden konnte. Abb. 4.67 zeigt die Molekülstruktur der diastereomerenreinen, Abb. 4.68 die Molekülstruktur des 1:1-Aggregates beider Diastereomere, Tabelle 4.23 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die in Schema 4.50 aufgezeigte Reaktion stellt insgesamt einen einfachen Aufbau eines zentral-chiralen Siliciumatoms dar.



Schema 4.50 α -Lithiierung des Dimethylsilans (*R,R*)-**141**.

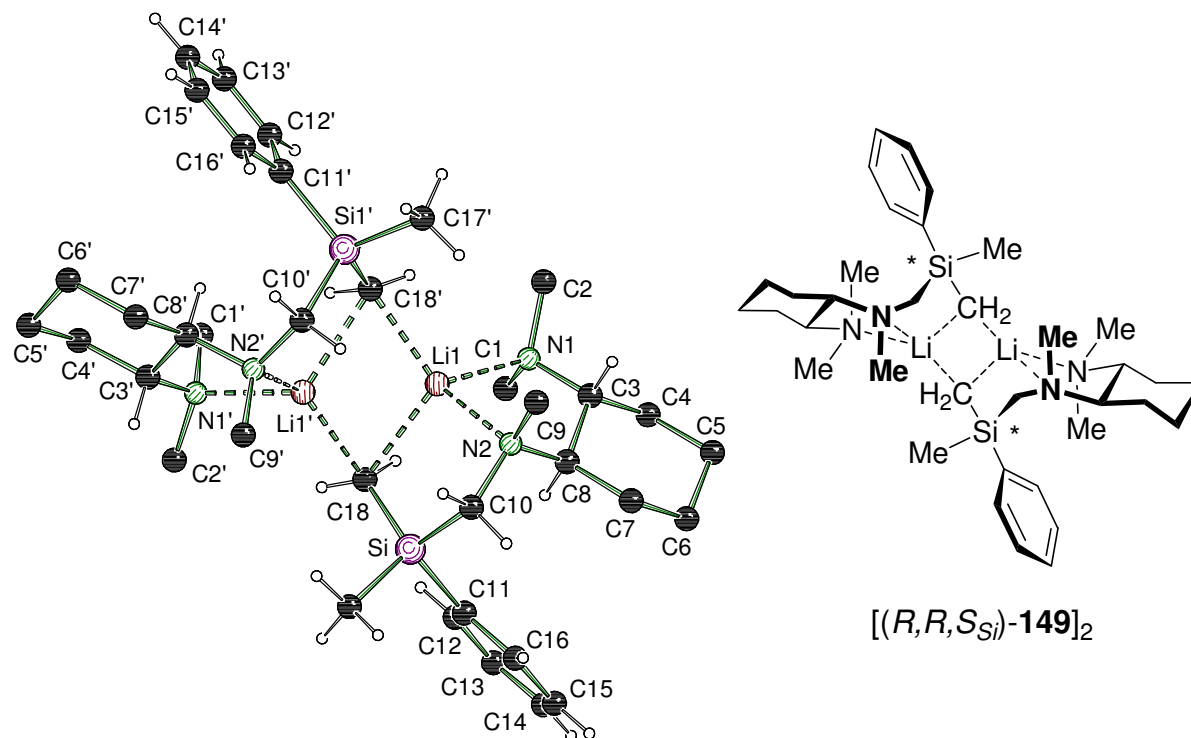


Abb. 4.67 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema des diastereomerenreinen α -lithiierten (*R,R,S_{Si}*)-Silans (*R,R,S_{Si}*)-**149** im Kristall (Schakal-Darstellung)^[79] (rechts) Schematische Darstellung. Die Wasserstoffatome des Aminohenkels wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen (Symmetrioperation: $-x+1, y, -z+1$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(17)–Si(1) 1.878(3), C(18)–Si(1) 1.788(5), C(18)–Li(1') 2.188(8), C(18)–Li(1) 2.314(7), N(1)–Li(1) 2.150(7), N(2)–Li(1) 2.141(7), Li(1)–C(18') 2.188(8), Li(1)–Li(1') 2.522(13), C(10)–Si(1) 1.892(3), C(11)–Si(1) 1.892(4); Si(1)–C(18)–Li(1') 127.3(3), Si(1)–C(18)–Li(1) 100.4(2), Li(1')–C(18)–Li(1) 68.1(3), N(2)–Li(1)–N(1) 84.0(3), N(2)–Li(1)–C(18') 136.9(3), N(2)–Li(1)–C(18) 95.1(2), N(1)–Li(1)–C(18) 120.6(3), C(18')–Li(1)–C(18) 109.7(3), Li(1')–C(18)–Li(1) 68.1(3).

Das diastereomerenreine α -lithiierte (*R,R,S_{Si}*)-(Aminomethyl)silan (*R,R,S_{Si}*)-**149** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe *C*2, das Gemisch beider Diastereomere im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Beide Moleküle bilden eine dimere Struktur mit zentralem Li–C–Li–C-Vierring typisch für dimere Alkylolithiumverbindungen aus. Die asymmetrische Einheit des 1:1-Aggregates enthält ein Molekül des dimeren lithiierten Silans, die der diastereomerenreinen Verbindung ein halbes Molekül, das durch *C*₂-Symmetrie zum

(*R,R,S_{Si}*)-Dimer aufgebaut wird. In beiden Molekülstrukturen kristallisiert zusätzlich ein Molekül des Lösungsmittels (Pentan bzw. Hexan) mit aus.

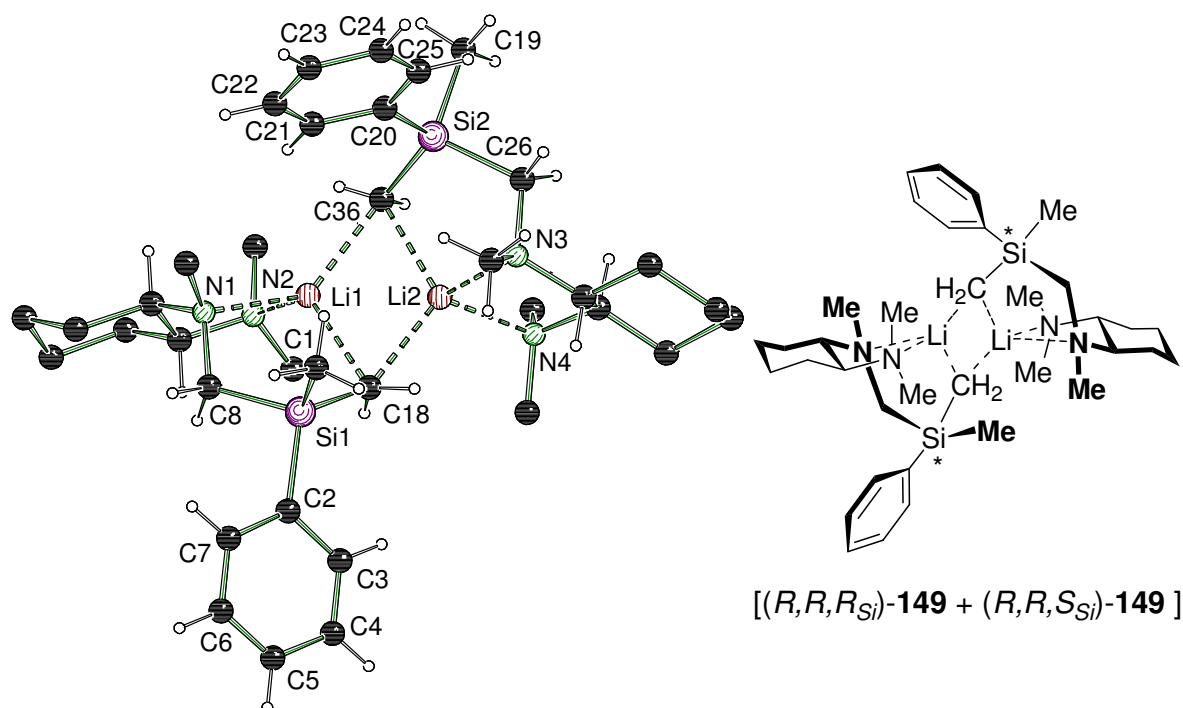
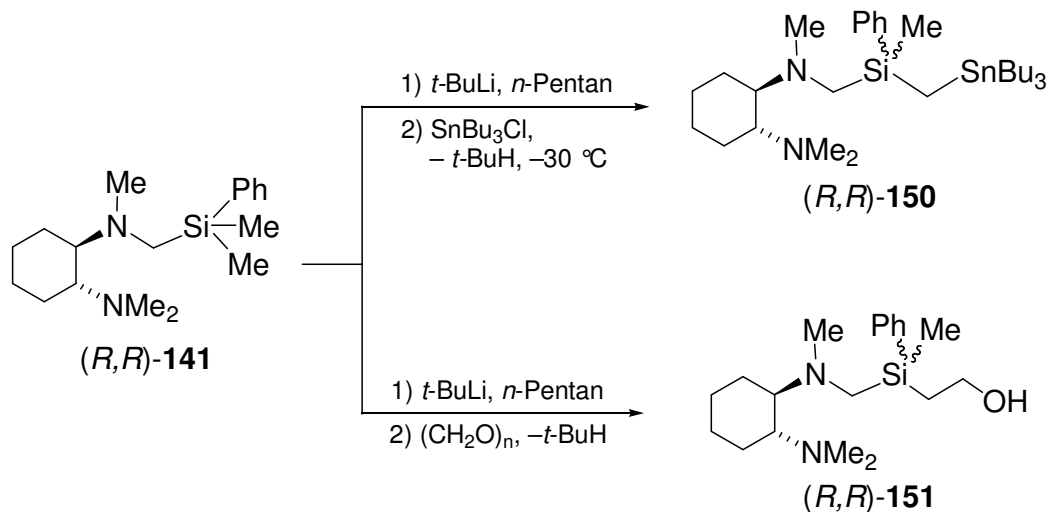


Abb. 4.68 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 1:1-Diastereomerenmischungs des α -lithiierten Silans (*R,R,R_{Si}*)- und (*R,R,S_{Si}*)-Silan **149**, im Kristall (Schakal-Darstellung)^[79] (rechts) Schematische Darstellung. Die Wasserstoffatome des Aminohenkels wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.877(3), C(2)–Si(1) 1.898(4), C(8)–Si(1) 1.907(4), C(19)–Si(2) 1.900(4), C(26)–Si(2) 1.910(4), C(20)–Si(2) 1.894(4), C(18)–Si(1) 1.810(3), C(36)–Si(2) 1.806(4), C(18)–Li(2) 2.199(7), C(18)–Li(1) 2.239(6), C(36)–Li(2) 2.205(7), C(36)–Li(1) 2.271(7), Li(1)–N(1) 2.133(6), Li(1)–N(2) 2.152(6), Li(2)–N(3) 2.068(6), Li(2)–N(4) 2.194(6); Li(2)–C(36)–Li(1) 67.4(2), Li(2)–C(18)–Li(1) 68.1(2), C(18)–Li(1)–C(36) 109.7(3), C(18)–Li(2)–C(36) 113.8(3).

Die Lithiumatome in beiden Dimeren von **149** sind vierfach koordiniert mit jeweils zwei Kontakten zu den Stickstoffatomen des TMCD-Enkels und zwei zu den lithiierten Kohlenstoffatomen. Die Li–C-Abstände des zentralen Vierrings betragen im Fall des diastereomerenreinen Silans 2.173(10) und 2.332(7) Å, die Li–C-Abstände im 1:1-Aggregat variieren zwischen 2.199(7) und 2.271(7) Å und liegen somit in beiden Fällen im Bereich bekannter dimerer Alkyl-Lithiumverbindungen.^[7] Gleiches gilt für die Li–N-Abstände beider Strukturen. Die Siliciumatome weisen eine tetraedrische Koordinationssphäre auf, in denen die Winkel zwar kaum von den idealen Tetraederwinkeln abweichen [103.0(2)–112.7(3)°], die Bindungslängen zu den Kohlenstoffatomen jedoch stark variieren. So ist jeweils eine Bindungsverkürzung zu dem lithiierten Kohlenstoffatom auffällig, das mit 1.788(5) für das (*R,R,R_{Si}*)-Aminosilan bzw. 1.810(3) und 1.806(4) Å für das 1:1-Aggregat einen wesentlich

kürzeren Si–C-Abstände aufweist als die übrigen Kohlenstoffatom [1.878(4)–1.888(4) Å bzw. 1.877(3)–1.910(4) Å]. Diese Verkürzung ist auf die Zunahme der ionischen Bindungsanteile zurückzuführen.^[13a]

Zur Bestimmung der Diastereoselektivität wurde das Silan (*R,R*)-**141** bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen lithiiert und anschließend mit Tributylzinnchlorid abgefangen. Die aufgetretene Diastereoselektivität der Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Tabelle 4.21 zeigt die Ergebnisse der Deprotonierung des Dimethylsilans bei unterschiedlichen Metallierungstemperaturen. Hierbei konnten Diastereoselektivitäten von einem Verhältnis bis zu 80:20 erreicht werden. Auch die Abfangreaktion des kristallinen Feststoffs ergab die gleichen Selektivitäten, so dass eine Anreicherung des einen Diastereomers durch Kristallisation nicht möglich ist. Da das diastereomerenreine α -lithiierte (*R,R,S_{Si}*)-(Aminomethyl)silan (*R,R,S_{Si}*)-**149** aus einem Ansatz des diastereomerenangereicherten Silans isoliert werden konnte, ist anzunehmen, dass das Hauptisomer die im Kristall beobachtete *R*-Konfiguration am Siliciumzentrum aufweist. Auf gleichem Reaktionsweg lassen sich weitere Siliciumverbindungen mit zentral-chiralem Siliciumatom darstellen, wie beispielsweise die entsprechende Zinnverbindung (*R,R*)-**150** oder das β -Hydroxysilan (*R,R*)-**151** durch Abfangreaktion des lithiierten Silans mit Paraformaldehyd (Schema 4.51).



Schema 4.51 Darstellung des stannylierten Silans (*R,R*)-**150** und des β -Hydroxysilans (*R,R*)-**151** mit zentral-chiralem Siliciumatom durch Desymmetrierung des Dimethylsilans (*R,R*)-**141**.

Tabelle 4.21 Diastereoselektivität der Lithiierung des Dimethylsilans (*R,R*)-**141**.

Temperaturbereich [°C]		d.r.
–78 auf –30	Reaktionsgemisch	71 : 29
–100 auf –78	Reaktionsgemisch	74 : 26
–120 auf –78	Reaktionsgemisch	80 : 20
–120 auf –78	Kristalle	80 : 20

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes der asymmetrischen Lithiierung von Dimethylsilan (*R,R*)-**141** wurden quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau durchgeführt, um die Barrieren der jeweiligen diastereomeren Übergangszustände zu ermitteln.^[82] Hierbei wurde eine monomere Verbindung (*R,R*)-**152** als Modellsystem angenommen, in der analog zu monomerem *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCD *tert*-Butyllithium durch den Aminohenkel des Silans vorkoordiniert wird. Prinzipiell sind dabei für die beiden diastereomeren Produkte (R_{Si} und S_{Si}) **149** jeweils 2 Übergangszustände denkbar, die sich einerseits in der Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums (R_N und S_N) unterscheiden. Zu diesen sind wiederum noch weitere Konformere durch Drehung um die NCH_2Si -Einheit denkbar. Im Gegensatz zu den dargestellten Zinksalzaddukten der funktionalisierten Silane (vgl. Abb. 4.66), scheint sich in den α -lithiierten Silanen keine eindeutige Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum einzustellen. Während die diastereomerenreine (*R,R,S_{Si}*)-**149** S_N -Konfiguration zeigte, besitzt das Stickstoffatom des 1:1-Aggregates beider Diastereomere R_N -Konfiguration (vgl. Abb. 4.67, Abb. 4.68), was womöglich auf einen Einfluss des stereogenen Stickstoffs auf die beobachteten Selektivitäten hinweist. In der S_N -Konfiguration nimmt dabei der größere Silylsubstituent die pseudo-äquatoriale Position des durch das koordinierte Lithiumatom aufgespannten Fünfrings ein, entsprechend der bevorzugten Konfiguration der Zinksalzaddukte im Kristall und den Berechnungen (vgl. Abb. 4.65).

Zum Abschätzen der energetischen Verhältnisse der verschiedenen Übergangszustände wurden jeweils 3 Konformere bzw. Isomere zu beiden möglichen Diastereomeren (R_{Si} und S_{Si}) von **149** berechnet. Weitere Konformere wurden aufgrund zu großer Abstoßung der einzelnen Gruppen nicht weiter berücksichtigt, da vorangehende Optimierungen auf niedrigerem Niveau bereits eine zu große Benachteiligung gegenüber den anderen Anordnungen zeigte, bzw. diese in die jeweiligen günstigeren Konformere übergingen. Abb. 4.69 zeigt die vier günstigsten Übergangszustände, zwei zu jedem Diastereomer (R_{Si} und S_{Si}) von **149**, die sich zudem in der Konfiguration des Stickstoffzentrums (R_N und S_N) unterscheiden.

Die Berechnungen zeigen, dass drei der Übergangszustände energetisch im gleichen Bereich liegen, wobei der günstigste zu dem R_{Si} -konfigurierten Produkt – wahrscheinlich Nebenprodukt im Experiment – führt. Dies scheint im ersten Moment widersprüchlich zu den experimentellen Beobachtungen zu sein. Berücksichtigt man jedoch die unterschiedlichen Konfigurationen am Stickstoffatom, so sind zwei interessante Beobachtungen festzuhalten: Für die R_N -konfigurierten Übergangszustände (Abb. 4.69 unten) ist mit einer Differenz von lediglich $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ der Verlauf über beide diastereomere Übergangszustände möglich und somit ein Gemisch beider

Diastereomere R_{Si} - und S_{Si} -Silans zu erwarten. Für das S_N -konfigurierte Siliciumatom (Abb. 4.69, oben) beträgt die Differenz beider diastereomeren Übergangszustände jedoch bereits $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was zu einer deutlichen Bevorzugung des S_{Si} -Silans führen sollte.

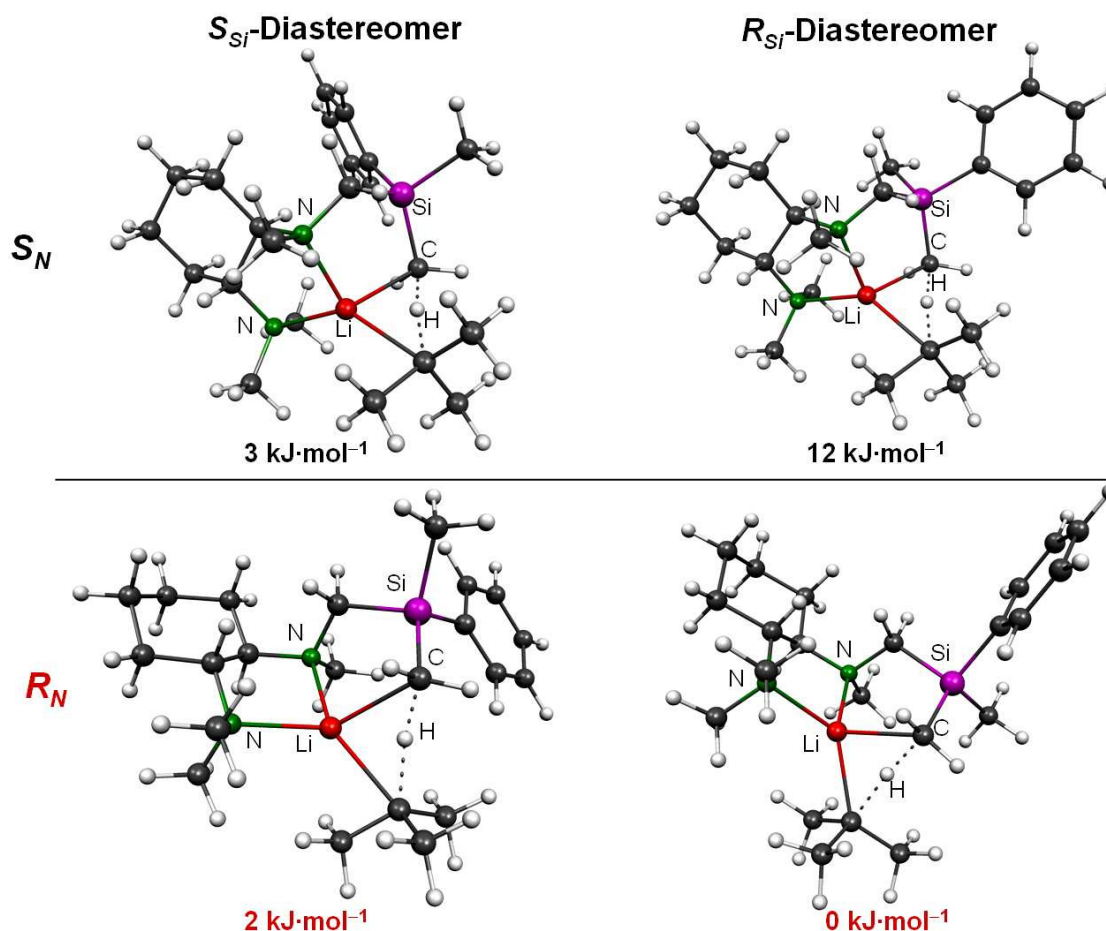


Abb. 4.69 Darstellung der 4 günstigsten Übergangszustände zu den beiden diastereomeren, α -lithiierten Silanen, R_{Si} - und S_{Si} -**149**, die sich in der Konfiguration des Stickstoffzentrums (R_N und S_N) unterscheiden; Angaben der relativen Energien der Übergangszustände zueinander [B3LYP/6-31+G(d)].

Die Ergebnisse der Berechnungen der isomeren Übergangszustände werden auch durch die Molekülstrukturen des α -lithiierten Silans bestätigt. So zeigte die diastereomerenreine Verbindung (R,R,S_{Si})-**149** selektive S_N -Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums, wobei interessanterweise die Konformation des Silans im Kristall dem günstigsten Konformer der Berechnungen entspricht (vgl. Abb. 4.67 und Abb. 4.69). Im Gegensatz dazu weist das 1:1-Gemisch beider Diastereomere von (R,R)-**149** R -Konfiguration an beiden stereogenen Stickstoffzentren auf. Auch hier entsprechen die Konformationen des R_{Si} - und S_{Si} -Silans jenen der Berechnungen.

Diese experimentellen und theoretischen Beobachtungen legen nahe, dass die Selektivität der Lithiierung durch die Konfiguration des stereogenen Stickstoffatoms festgelegt wird. Dies würde gleichzeitig bedeuten, dass die Diastereoselektivität umso höher ist, je größer der energetische Unterschied zwischen den beiden Ausgangskonfigurationen (R_N und S_N) des *tert*-Butyllithiumadduktes (R,R)-**152** des Silans ist. Dies wird durch das Energieschema der Lithiierung des Dimethylphenylsilans (R,R)-**141** in Abb. 4.70 wiedergegeben. Auch hier wurden für die Edukte zu beiden Konfigurationen am Stickstoff verschiedene Konformere berechnet, wobei nur die Energien der günstigsten Anordnungen aufgeführt sind. Für die Deprotonierung des Dimethylphenylsilans (R,R)-**141** bedeutet dies, dass der Energieunterschied von $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen der R_N - und S_N -Konfiguration im *tert*-Butyllithiumaddukt (R,R)-**152** das entscheidende Kriterium für die erhaltenen Selektivitäten ist. Dieser Energieunterschied ist zu gering um die Selektivitäten der Deprotonierung wiederzugeben.

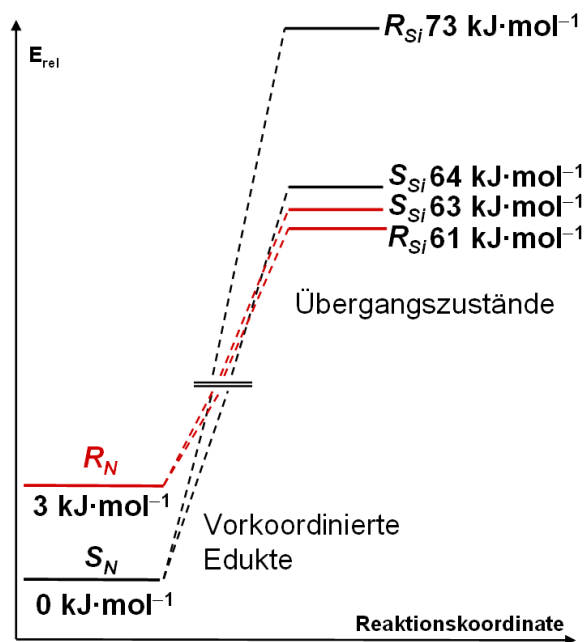
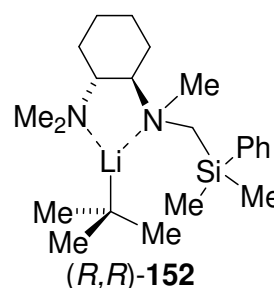


Abb. 4.70 Energetische Verhältnisse der diastereoselektiven Deprotonierung des Dimethylphenylsilans (R,R)-**141**.

Berücksichtigt man jedoch Dispersionseffekte, so ergibt sich ein Unterschied von gar $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Edukten (R,R)-**152** mit unterschiedlicher Konfiguration am Stickstoff. In beiden Fällen zeigt dabei das günstigste Isomer die Konformation des α -lithiierten (R,R,S_{Si})-Silans **149** in der Molekülstruktur (Abb. 4.67). Abb. 4.71 zeigt die verschiedenen, berechneten Konformere, drei für jedes Isomer. Weitere Konformere gingen bei den Optimierungen in diese Konformere über. Tabelle 4.22 zeigt ihre relativen Energieunterschiede. Auch für die Berechnungen der Übergangszustände unter Berücksichtigung von Dispersionseffekten zeigten sich analoge Verhältnisse zu den Ergebnissen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau. Ausgehend von der R_N -Konfiguration sollte demnach auch hier ungefähr ein 1:1-Gemisch beider Diastereomere entstehen – Energieunterschied beider Übergangszustände 2



$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ – während ausgehend von der günstigeren S_N -Konfiguration die Bildung des R_{Si} -Diasteromers um $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt ist. Im Unterschied zu den Berechnungen ohne Berücksichtigung der Dispersionseinflüsse zeigte jedoch der Übergangszustand ausgehend von der günstigeren S_N -Konfiguration mit $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die niedrigste Reaktionsbarriere. Die geringen Reaktionsbarrieren der Deprotonierung bestätigen insgesamt den Ablauf der Reaktion auch bei tiefen Temperaturen.

Tabelle 4.22 Relative Energieunterschiede [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] der Isomere und Konformere des vorkoordinierten *t*-BuLi-Adduktes an Dimethylpenhylsilan (*R,R*-**152**; M052x/6-31+G(d).

Silan 141 + <i>t</i> -BuLi	Relative Energien [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
S_N -Ed-1	0
S_N -Ed-2	8
S_N -Ed-3	14
R_N -Ed-1	9
R_N -Ed-2	24
R_N -Ed-3	10

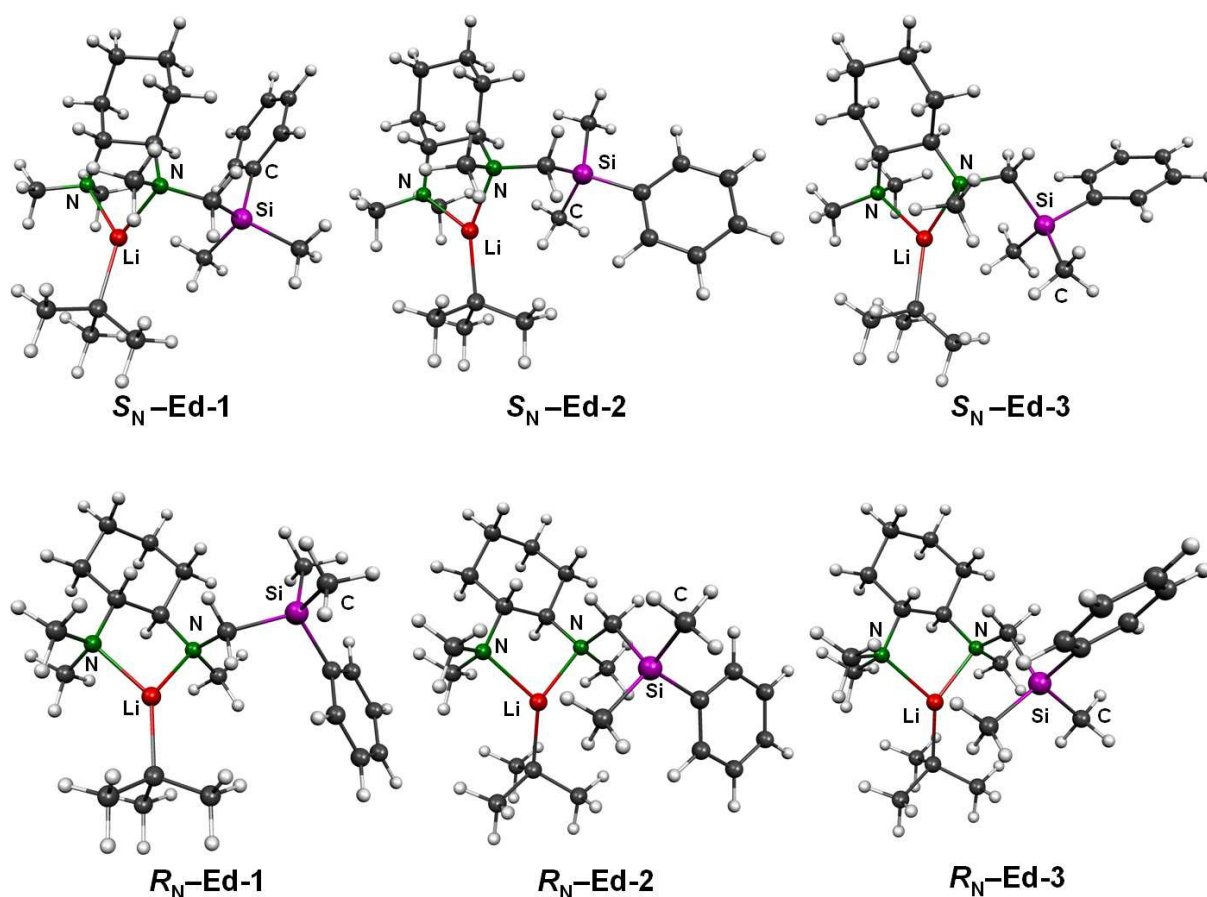


Abb. 4.71 Isomere und Konformere des vorkoordiniertes *t*-BuLi-Adduktes (*R,R*-**152** an Dimethylpenhylsilan, [M052x/6-31+G(d)].

Zur endgültigen Bestätigung der Annahme des Einflusses des stereogenen Stickstoffzentrums auf die Diastereoselektivität der Lithiierung wäre ein Experiment

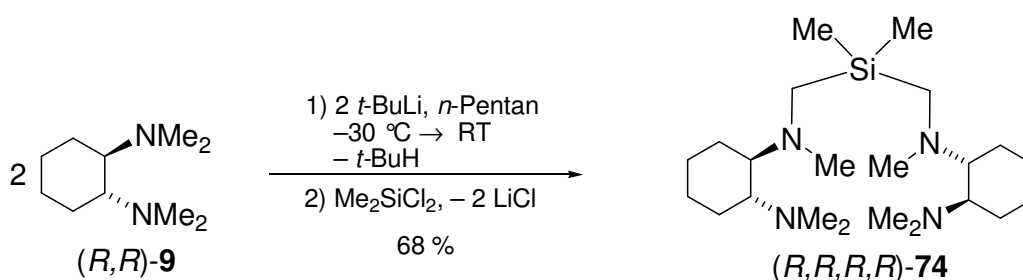
mit variierenden Substituenten am Silicium denkbar. Hierbei müssten sterisch anspruchsvollere Gruppen, wie bspw. eine *tert*-Butyleinheit, zu größeren Energieunterschieden zwischen den beiden Konfigurationen am Stickstoffatom und damit zu höheren Selektivitäten führen. Aus Zeitgründen wurde jedoch auf derartige Experimente verzichtet.

Tabelle 4.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des diastereomerenreinen α -lithiierten Silans (*R,R,R_{Si}*)-**149** und des 1:1-Gemisches beider Diastereomere von (*R,R*)-**149**.

Strukturbezeichnung	Diastereomerenreines (<i>R,R,S_{Si}</i>)- 149 + Hexan	1:1-Aggregat beider Diastereomere von (<i>R,R</i>)- 149 + Pentan
Summenformel	C ₄₂ H ₇₆ Li ₂ N ₄ Si ₂	C ₄₁ H ₇₄ Li ₂ N ₄ Si ₂
Formelmasse	707.13 g·mol ⁻¹	693.10 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C</i> 2 (5)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	a = 21.954(7) Å b = 11.351(4) Å c = 9.240(3) Å β = 98.722(6)°	a = 9.005(8) Å b = 21.40(2) Å c = 22.64(3) Å
Zellvolumen	2275.8(13) Å ³	4362(8) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4
berechnete Dichte	1.032 Mg·m ⁻¹	1.055 Mg·m ⁻¹
Absorptionskoeffizient	0.108 mm ⁻¹	0.112 mm ⁻¹
F(000)	780	1528
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.10 mm ³	0.40 x 0.40 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	1.88 bis 25.00°	1.31 bis 25.00°
Indexbereich	-26 < h < 26 -13 < k < 13 -10 < l < 10	-9 < h < 9 -25 < k < 25 -26 < l < 26
Anzahl gemessener Reflexe	10547	36701
Unabhängige Reflexe	3997 [<i>R</i> _{int} = 0.0728]	7692 [<i>R</i> _{int} = 0.0790]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3997 / 1 / 239	7692 / 0 / 468
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte	<i>R</i> 1 = 0.0498, w <i>R</i> 2 = 0.0857	<i>R</i> 1 = 0.0597, w <i>R</i> 2 = 0.1203
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0991, w <i>R</i> 2 = 0.0924	<i>R</i> 1 = 0.0766, w <i>R</i> 2 = 0.1273
Absoluter Strukturparameter	0.01(14)	-0.05(13)
Restelektronendichte	0.154 und -0.148 e·Å ⁻³	0.339 und -0.248 e·Å ⁻³

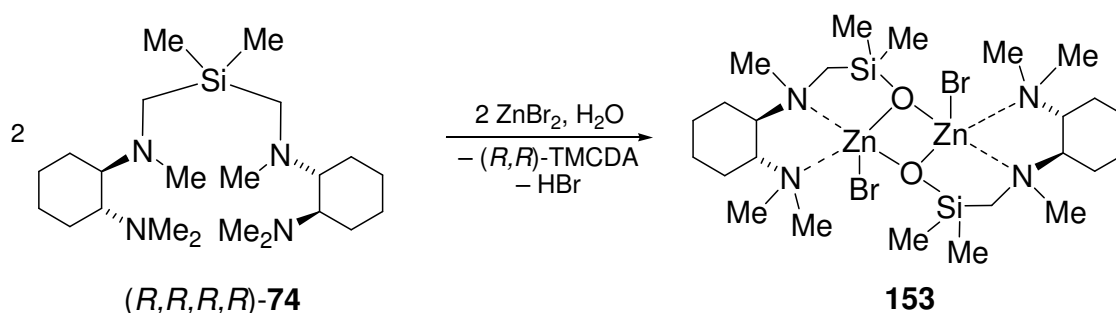
4.4 2 Darstellung mehrfach funktionalisierter (Aminomethyl)silane

Nach gelungener Synthese monofunktionalisierter Silane sollte das Potential der Syntheseroute von (Aminomethyl)silanen über α -lithiierte Amine auf eine mögliche Mehrfachsubstitution untersucht werden. In einem ersten Schritt sollte so das disubstituierte Dimethylsilan **74** dargestellt werden. Hierzu wurde erneut (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] mit *tert*-Butyllithium deprotoniert und das α -lithiierte Amin mit Dimethyldichlorsilan abgefangen. Nach wässriger und destillativer Aufarbeitung wurde das Produkt als farblose, viskose Flüssigkeit in 68 %iger Ausbeute erhalten (Schema 4.52), wie eindeutig durch NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden konnte.



Schema 4.52 Darstellung des difunktionalisierten Silans **74**.

Kristallisationsversuche des Silans **74** mit Lithiumalkylen führten wie auch Versuche zur Darstellung des Hydrochlorids mit Salzsäure nicht zum gewünschten Erfolg. Hingegen konnten bei der Umsetzung mit Zink(II)bromid in Aceton an Luft farblose Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte jedoch das Zersetzungsprodukt **153**, das sich durch Abspaltung einer TMCDa-Einheit des zweifach aminofunktionalisierten Silans und anschließender Hydrolyse ergibt. Abb. 4.72 zeigt die Molekülstruktur des Zinksilanolats **153**.



Schema 4.53 Darstellung des Zinksilanolats **153** aus dem diamino-funktionalisierten Silan **74**.

Auf den ersten Blick ist die Kristallisation des Zinksilanolats **153** sehr überraschend, da derartige Systeme mit Si–O–M (M = Metall) lange Zeit als instabil gegenüber Hydrolyse und anschließender Kondensation angesehen wurden.^[112] Auf eine genauere Diskussion dieser Verbindungsklasse und ihrer Bedeutung wird jedoch an

dieser Stelle verzichtet, da diese Systeme gezielt im eigenen Arbeitskreis von C. Däschlein dargestellt und systematisch untersucht wurden. Eine ausführliche Betrachtung findet sich daher in dessen Dissertationsschrift sowie veröffentlichter Literatur.^[113]

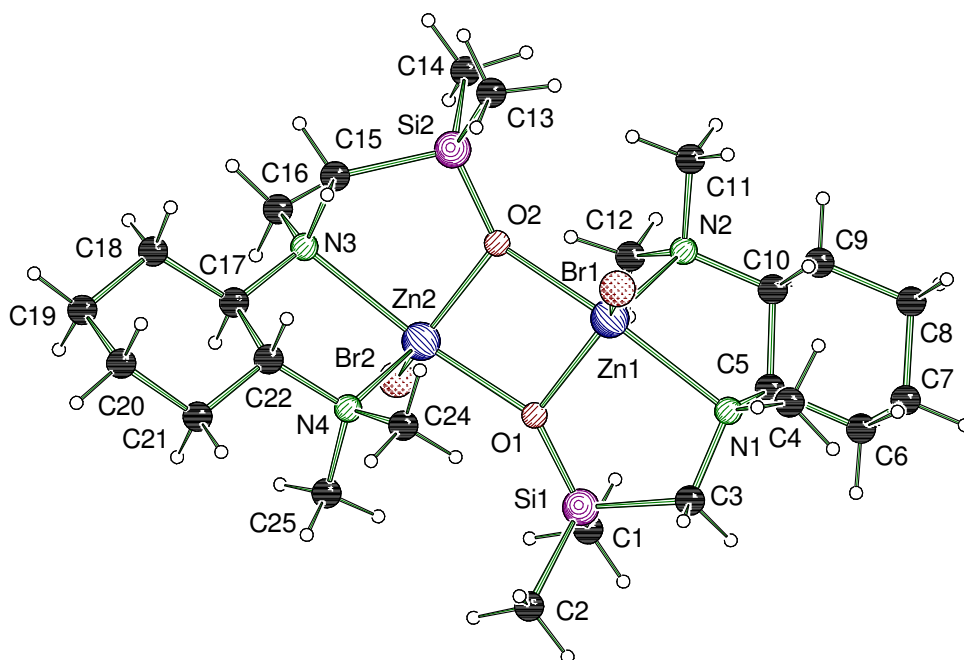
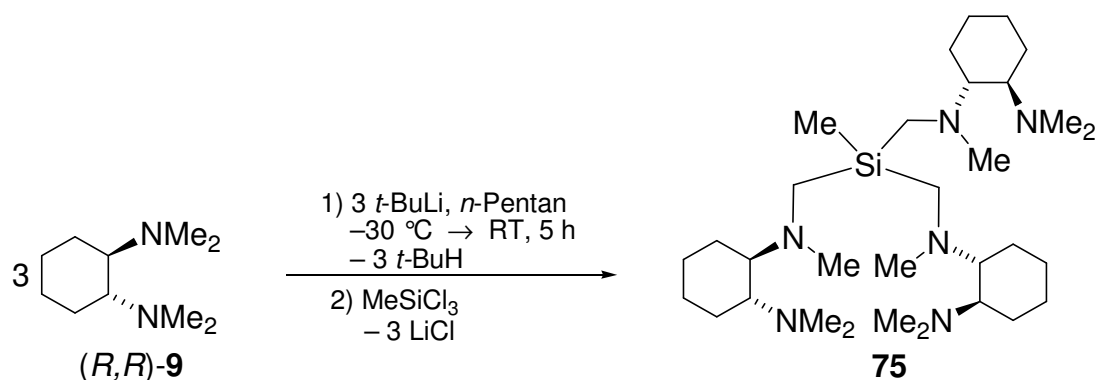


Abb. 4.72 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinksilanolats **153** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79]

Das Zinksilanolat **153** kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*1. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der dimeren Verbindung mit zentralem Zn–O–Zn–O-Vierring. Interessanterweise weist die Molekülstruktur von Verbindung **153** starke Ähnlichkeit mit dem Ethanolderivat **69a** von (*R,R*)-TMEDA auf, das ebenfalls mit Zink(II)bromid eine dimere Zinkalkoholatstruktur **131** bildete (vgl. Abb. 4.49). In analoger Weise zeigen beide Zinkatome in **153** eine Fünfachkoordination durch Kontakte mit den beiden Stickstoffatomen des TMEDA-Henkels, den Sauerstoffatomen des Alkoholats und dem verbleibendem Bromsubstituenten.

Neben der zweifachen Substitution wurde in einem anschließenden Versuch die Möglichkeit eines dreifachen Austausches durch diese Syntheseroute überprüft. Analog zu den oben genannten Silanen wurde das lithiierte Amin mit Trichlormethylsilan abgefangen. Nach wässriger Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation erhielt man das Produkt als farbloses, stark viskoses Öl in einer Ausbeute von lediglich 31 %. Das dreifach substituierte Silan **75** ist das erste Literatur-bekannte Silan mit drei Aminofunktionen im Molekül. Eine derartige Synthese war bisher über die gewöhnliche Syntheseroute mittels Chlormethylsilanen aufgrund deren Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich gewesen.



Schema 4.54 Darstellung des dreifach aminosubstituierten Silans **75**.

Die geringe Ausbeute der Reaktion ist auf die starke Hydrolyseempfindlichkeit des Silans gegenüber der Spaltung der Si–C-Bindung zur Aminofunktion zurückzuführen, die sich bereits durch die Bildung des Zinksilanolats **153** aus dem difunktionalisierten Silan **74** angedeutet hatte. NMR-Untersuchungen zeigen eine Zersetzung des Silans unter Bildung des freien Amins. Diese Zersetzung erfolgt in Toluol auf einer NMR-spektroskopisch verfolgbaren Zeitskala. Vollständige Hydrolyse von 30 mg des Silans in 0.7 ml Toluol erfolgte nach etwa 60 Stunden. Abb. 4.73 zeigt den Verlauf der Zersetzung anhand von ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Dabei ist die Zersetzung von Verbindung **75** deutlich an der Abnahme der Signale der *N*-Methylgruppen des Silans (blau) gegenüber der Zunahme der *N*-Methylgruppen des gebildeten (*R,R*)-TMCDA zu erkennen. Interessanterweise scheint die Zersetzung des Silans sofort vollständig unter Abspaltung aller drei Amineinheiten zu erfolgen. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten so keine weiteren Siliciumspezies außer des dreifach aminofunktionalisierten Silans **75** identifiziert werden.

Das dreifachsubstituierte Silan **75** wurde anschließend ebenfalls auf eine Zersetzung mit Zinkbromid, analog zu der beobachteten Reaktion des zweifach funktionalisierten Silans **74** untersucht. Dabei konnte jedoch keine siliciumhaltige Zinkbromid-Spezies, sondern lediglich (*R,R*)-TMCDA koordiniertes Zink(II)bromid **133** isoliert werden. Die Molekülstruktur entsprach hierbei dem Addukt, das durch C–C-Bindungsspaltung des Ethanolderivates von TMCDA erhalten wurde (Schema 4.41). Die Bildung von $\text{ZnBr}_2 \cdot (\text{R,R})\text{-TMCDA}$ (**133**) belegt jedoch auch die Reaktivität der Verbindung gegenüber der Si–C-Bindungsspaltung zur Aminofunktion.

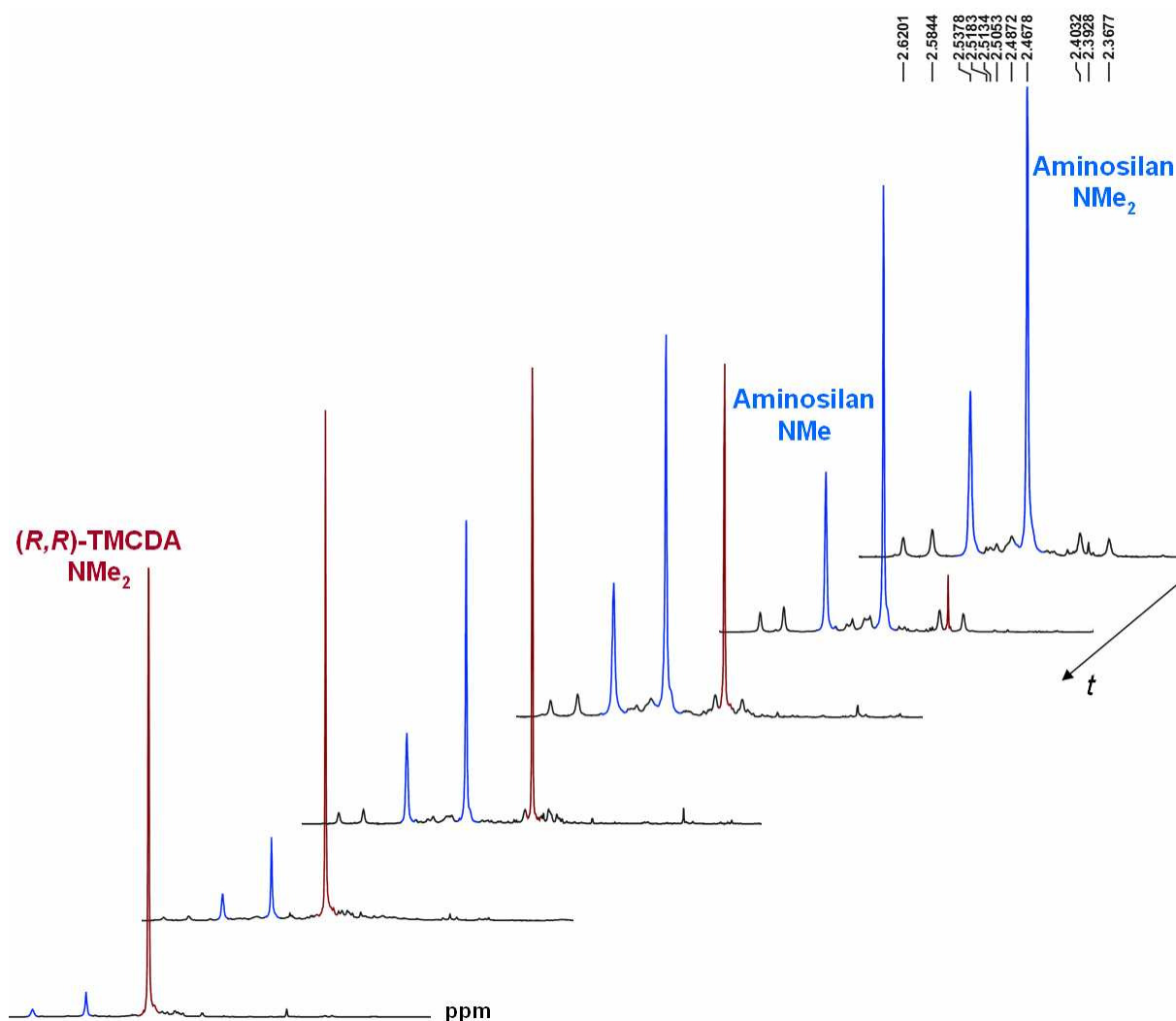
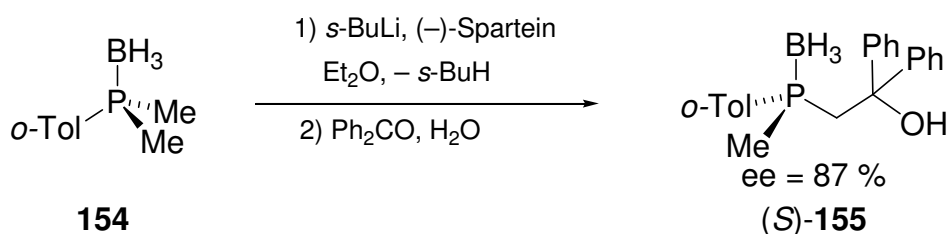


Abb. 4.73 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Zersetzung von Verbindung **75** unter Rückbildung von (R,R) -TMCDa [(R,R) -**9**] [(blau) N -Methylgruppen des Silans, (rot) N -Methylgruppe des gebildeten (R,R) -TMCDa].

Insgesamt konnte mittels des α -lithiierten (R,R) -TMCDa [(R,R) -**68**] eine Serie mono-, aber auch mehrfach funktionalisierter (Aminomethyl)silane dargestellt werden, was das Potential dieser lithiierten Bausteine in der synthetischen Chemie unterstreicht. Mit der Deprotonierung des Dimethylphenylsilans (R,R) -**141** konnte – nach unserem Wissen – erstmals die Darstellung einer Si-chiralen Verbindung über asymmetrische Deprotonierung erreicht werden.

4.5 Asymmetrische Deprotonierung und Dilithiierung prochiraler Dimethylphosphorverbindungen

Neben Carbamaten (*D. Hoppe*^[5]) und *N*-Boc-Pyrrolidin (**3**) (*P. Beak*^[6]) haben sich Dimethylphosphinoborane als geeignete Substrate für die asymmetrische Deprotonierung erwiesen. Diese Reaktion ist besonders hinsichtlich des Einsatzes chiraler Phosphane als Liganden für die asymmetrische Synthese und Katalyse von großer Bedeutung. *D. A. Evans* und Mitarbeiter zeigten bereits 1995 die erste (–)-Sparteine (**8**) gesteuerte enantioselektive Deprotonierung eines derartigen Dimethylphosphinoborans **154** mit Selektivitäten bis zu 87 % ee (Schema 4.55).^[114] Ähnliche Erfolge konnten *P. O'Brien* und Mitarbeiter mit dem (+)-Sparteine-Surrogat (**40**) zur Synthese des entgegengesetzten Enantiomers verzeichnen.



Schema 4.55 Asymmetrische Deprotonierung des Phosphinoborans **154**.

4.5.1 Theoretische Untersuchung der Reaktivitätsunterschiede prochiraler Phosphorverbindungen gegenüber der direkten Deprotonierung

In Deprotonierungsreihen konnten *P. O'Brien* und Mitarbeiter unterschiedliche Reaktivitäten und Selektivitäten von Phosphinoboranen wie **76** und den analogen Schwefel- (**156**) und Sauerstoffverbindungen (**157**) feststellen. In Kooperation sollte dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten gegenüber der asymmetrischen Deprotonierung strukturell und quantenchemisch untersucht werden. Im Experiment konnte dabei gezeigt werden, dass eine Reaktivitätsabnahme vom Phosphinoxid über das Sulfid bis hin zum Boran zu beobachten ist (Abb. 4.74). Dabei erwies sich das Phosphinoxid sogar zu reaktiv, um eine enantioselektive Reaktion eingehen zu können.

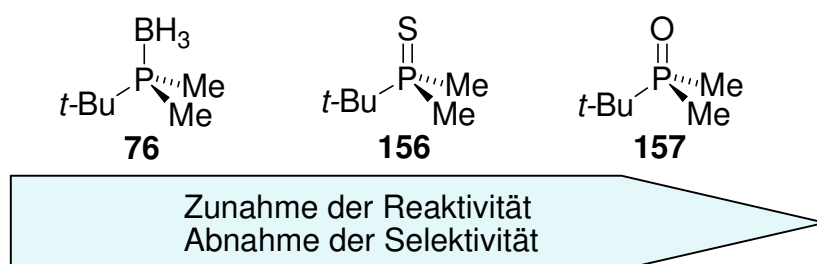


Abb. 4.74 Unterschiedliche Reaktivitäten und Selektivitäten der Phosphorverbindungen.

Zur Aufklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten der Phosphorverbindungen wurden zunächst DFT-Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau durchgeführt, um die unterschiedlichen Reaktionsbarrieren der Deprotonierung abschätzen zu können. Hierbei wurde als Modellverbindung jeweils die Trimethylphosphorverbindung, sowie Methyllithium und TMEDA als Lewis-Base verwendet. Die Reaktionsbarriere wurde zunächst als Differenz zwischen dem Übergangszustand der Lithiierung und dem vorkoordinierten Addukt von Meli-TMEDA an die jeweilige Phosphorverbindung berechnet. Wie in Abb. 4.75 dargestellt, zeigte dabei das Phosphinoboran **158** mit $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die höchste Barriere für die Deprotonierung einer Methylgruppe, während die Schwefel- **159** und Sauerstoffverbindungen **160** gleiche Barrieren ($41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) aufwiesen. Die Höhe der Barrieren sind – verglichen mit anderen Deprotonierungsreaktionen – relativ niedrig, was auf die Koordination des Lithiumalkyls an die Boran-, bzw. Schwefel- und Sauerstofffunktion zurückzuführen ist und zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Übergangszustandes führt. Dies bestätigt eine mögliche Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen.

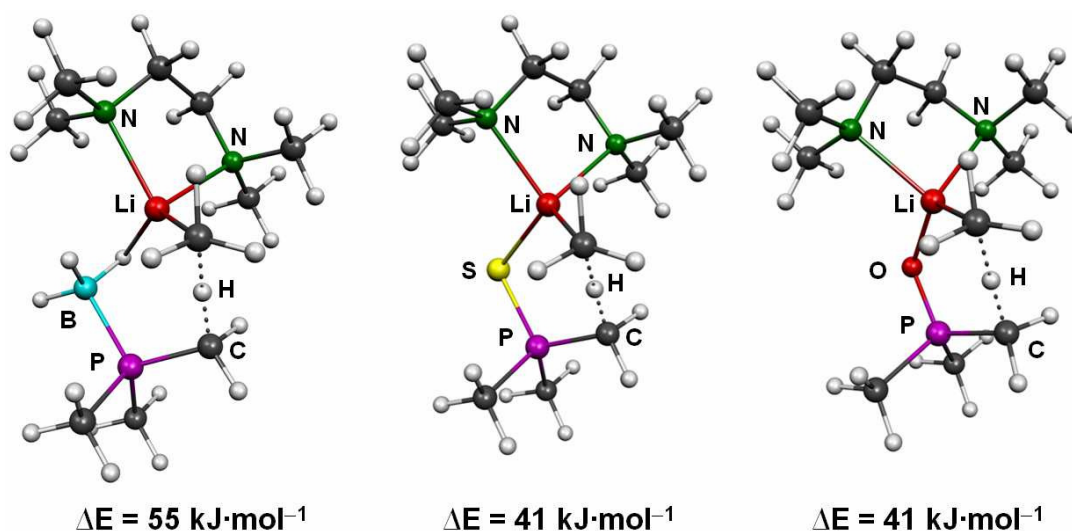
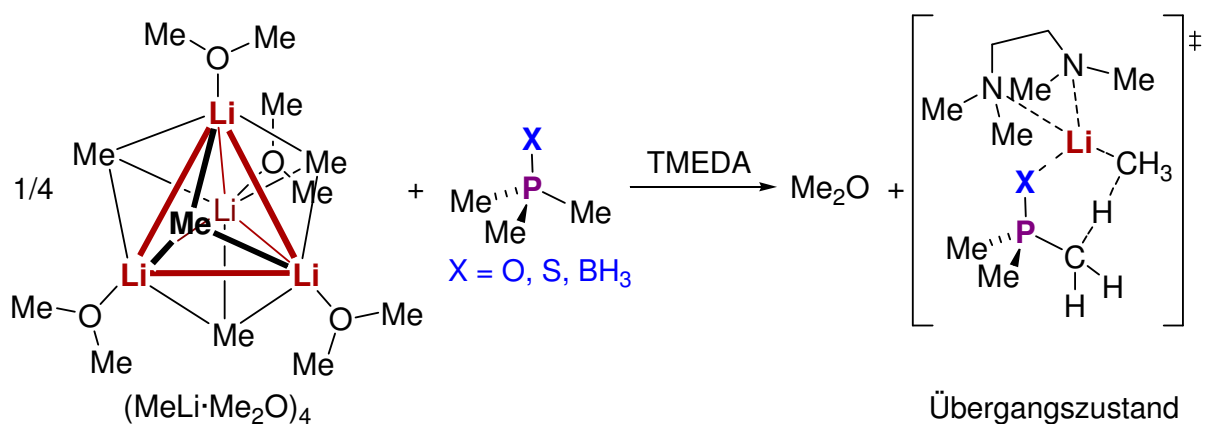


Abb. 4.75 Darstellung der Übergangszustände der Deprotonierung der Methylgruppe des Phosphinoborans **158** (links), sowie der Schwefel- **159** (Mitte) und Sauerstoffverbindung **160** (rechts); B3LYP/6-31+G(d).

Einen genaueren Einblick in die unterschiedlichen Reaktivitäten der Phosphorverbindungen erhält man jedoch unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Koordinationsvermögens der einzelnen Heterofunktionen am Phosphor. Betrachtet man so den gesamten Reaktionsschritt von der Phosphorverbindung zum Übergangszustand entsprechend Schema 4.56, so zeigt die Sauerstoffverbindung **160** mit $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine deutlich geringere Barriere als die Schwefelverbindung **159** ($55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und diese wiederum eine deutlich geringere Barriere als das Phosphino-

boran **158** mit $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies spiegelt folglich die im Experiment beobachtete Reaktivitätsabstufung wieder.



Schema 4.56 Lithiierung der Phosphorverbindungen ohne Berücksichtigung einer Vorkoordination des Lithiumalkyls an die Phosphorverbindung.

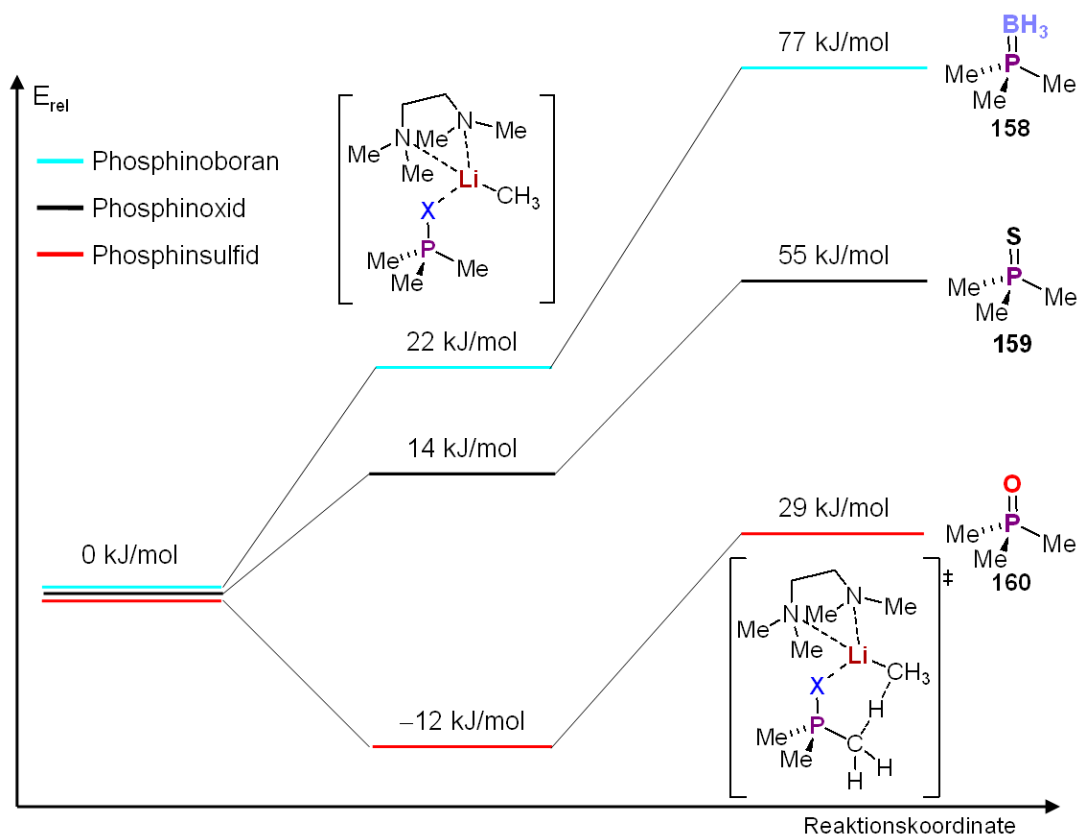


Abb. 4.76 Energetische Verhältnisse der Deprotonierung der Phosphorverbindungen mit MeLi-TMEDA; b3LYP/6-31+G(d).

Abb. 4.76 zeigt die energetischen Verhältnisse der Lithiierung der drei verschiedenen Phosphorverbindungen **158-160** mit MeLi-TMEDA. Die höhere Reaktivität des Phosphinoxids ist dementsprechend auf das stärkere Koordinationsvermögens des

Sauerstoffs an das Lithiumatom zurückzuführen. Im Gegensatz zum Phosphinoboran und Phosphinsulfid wird so bei der Koordination des Lithiumalkyls an den Sauerstoff Energie frei ($12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch auch der Übergangszustand verglichen mit den Edukten stabilisiert wird. Dieses Koordinationsvermögen ist für das Phosphinsulfid und die Boranverbindung weniger stark ausgeprägt. Bei der Schwefelverbindung ist dies auf die geringere Lewisbasizität gegenüber dem Sauerstoff zurückzuführen, bei dem Boran auf die mögliche Koordination lediglich eines Wasserstoffatoms. Dieses verminderte Koordinationsvermögen des Phosphinoborans lässt sich mit Hilfe des elektrostatischen Potentials veranschaulichen (Abb. 4.77). Hier steht dem Lithiumatom eine geringere negative Ladung zur Stabilisierung zur Verfügung als beim Sulfid bzw. Oxid.

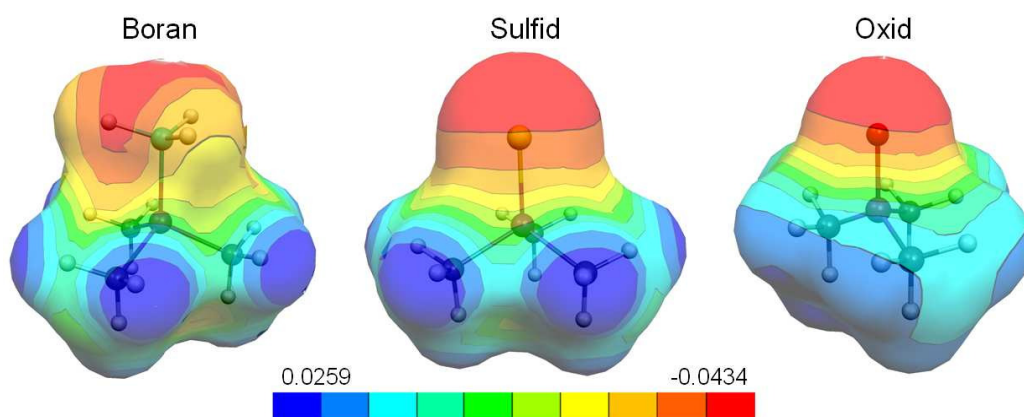


Abb. 4.77 Connolly-Oberfläche (Probenradius 1.2 \AA) mit elektrostatischem Potential ($V_{\text{max}} = 0.0259$, $V_{\text{min}} = -0.0434$) der drei Trimethylphosphorverbindungen; B3LYP/6-31+G(d)

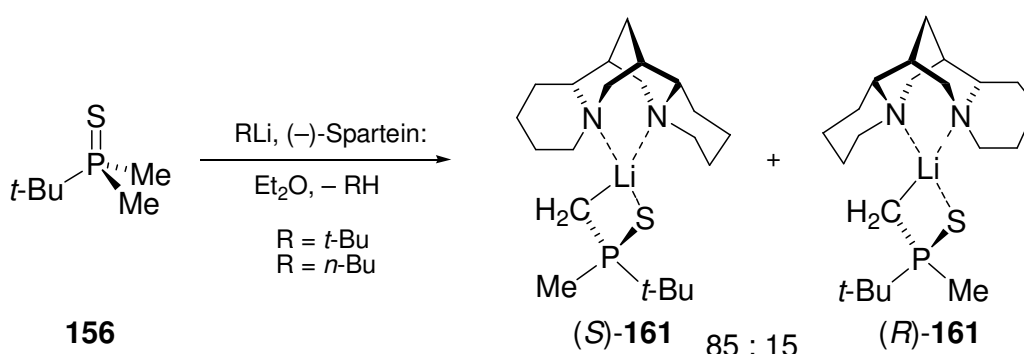
Folglich bestätigen die Berechnungen die Reaktivitätssteigerung vom Phosphinoboran zum Phosphinsulfid hin zum Phosphinoxid. Die damit einhergehenden geringer werdenden Selektivitäten können entsprechend erklärt werden. Bei gleicher Temperatur und gleichem Barrierenunterschied zweier isomerer Übergangszustände sollte es bei höheren Reaktionsbarrieren zu größeren Selektivitäten kommen.

4.5.2 Asymmetrische Deprotonierung prochiraler Dimethylphosphorverbindungen

Bei weiteren Untersuchungen sollten nun auch die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen Phosphorverbindungen in der asymmetrischen Deprotonierung strukturell untersucht und verstanden werden. Hierbei sollten zunächst zur Aufklärung des Ablaufs der Lithiierung die entsprechenden lithiierten Zwischenstufen isoliert und strukturell untersucht werden.

Deprotonierung des prochiralen Phosphinsulfids

In einem ersten Versuch sollten Einblicke in die asymmetrische Deprotonierung des prochiralen Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfids (**156**) gegeben werden. Hierzu wurde zunächst Verbindung **156** bei -100°C mit *tert*-Butyllithium bzw. *n*-Butyllithium und (–)-Sparteïn (**8**) zur Reaktion gebracht und auf -78°C aufgewärmt. Nach Reduktion des Lösungsmittels und Aufwärmen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle der monomeren lithiierten Verbindung nach Lagerung bei -78°C . Abb. 4.78 zeigt die Molekülstruktur des monolithiierten Phosphinsulfids **161** mit (–)-Sparteïn, Tabelle 4.25 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.57 Darstellung des monolithiierten Phosphinsulfids **161**.

Das (–)-Sparteïn-Addukt **161** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, von denen zur besseren Übersicht nur eines in Abb. 4.78 dargestellt ist. In der Molekülstruktur weist das Lithiumatom eine Vierfachkoordination durch Kontakte mit den beiden Stickstoffzentren des (–)-Sparteïnliganden, dem lithiierten Kohlenstoffzentrum und dem Schwefelatom auf. Der Li–C-Abstand zeigt daher eine deutliche Verlängerung [2.269(7) und 2.198(6) Å] gegenüber monomeren Alkylolithiumverbindungen mit lediglich drei Lithiumkontakten. Beide Moleküle enthalten beide möglichen Diastereomer im Verhältnis 85:15. Überraschenderweise weist hierbei jedoch das Hauptisomer die entgegengesetzte Konfiguration (*S*-Konfiguration) auf,

als die Produkte der bisherigen Abfangexperimente zeigten. Auch die wiederholte Kristallisation und dreimalige Strukturbestimmung des Phosphinsulfids **161**, auch mit unterschiedlichen Lithiumalkylen (*tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium) führten jeweils zur Isolierung von Kristallen des *S*-konfigurierten Intermediates.

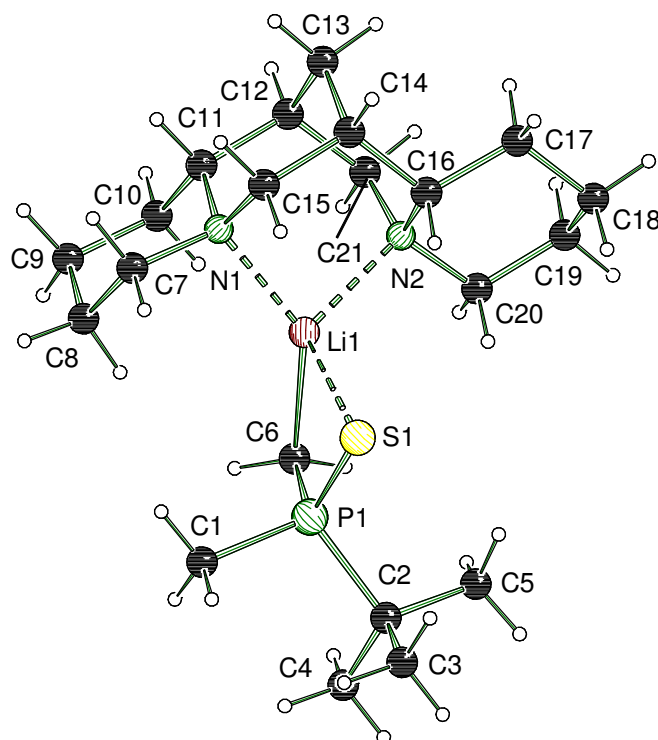


Abb. 4.78 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Hauptisomers des monolithiierten Phosphinsulfids **161** mit (–)-Sparte in im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **Molekül 1**: C(6)–Li(1) 2.269(7), Li(1)–N(1) 2.050(4), Li(1)–N(2) 2.074(4), Li(1)–S(2) 2.400(9), Li(1)–S(1) 2.442(4), Li(1)–P(1) 2.736(4), P(1)–S(1) 1.9488(11), P(1)–S(2) 1.958(8); P(1)–C(6)–Li(1) 82.6(2), N(1)–Li(1)–N(2) 88.78(17), N(1)–Li(1)–C(6) 136.2(3), N(2)–Li(1)–C(6) 117.9(3), N(1)–Li(1)–S(2) 130.2(3), N(2)–Li(1)–S(2) 121.3(3), N(1)–Li(1)–S(1) 118.5(2), N(2)–Li(1)–S(1) 112.57(19), C(6)–Li(1)–S(1) 84.43(19), S(2)–Li(1)–S(1) 87.5(2), N(1)–Li(1)–P(1) 136.16(19), N(2)–Li(1)–P(1) 133.59(19), C(6)–Li(1)–P(1) 42.04(16), S(2)–Li(1)–P(1) 44.2(2), S(1)–Li(1)–P(1) 43.76(7); **Molekül 2**: C(27)–Li(2) 2.198(6), Li(2)–N(4) 2.073(4), Li(2)–N(3) 2.091(5), Li(2)–S(3) 2.492(4), Li(2)–S(4) 2.507(8), Li(2)–P(2) 2.777(4), P(2)–S(4) 1.961(8), P(2)–S(3) 1.9877(10); P(2)–C(27)–Li(2) 87.6(2), N(4)–Li(2)–N(3) 88.34(17), N(4)–Li(2)–C(27) 137.6(3), N(3)–Li(2)–C(27) 121.0(2), N(4)–Li(2)–S(3) 114.99(19), N(3)–Li(2)–S(3) 112.50(19), C(27)–Li(2)–S(3) 83.38(17), N(4)–Li(2)–S(4) 133.0(3), N(3)–Li(2)–S(4) 122.6(3), S(3)–Li(2)–P(2) 43.91(7), S(4)–Li(2)–P(2) 43.2(2).

Um Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Konfiguration der Abfangprodukte ausschließen zu können, wurden erneut Kristalle des Abfangproduktes mit Benzophenon **162** gezüchtet, jedoch ohne zwischenzeitliches Kristallisieren und Aufwärmen des lithiierten Intermediates, d.h. unter Standardreaktionsbedingungen. Hierbei bestätigte die dreimalige Röntgenstrukturanalyse die in der Literatur bekannte *R*-Konfiguration des Phosphinsulfids und daher die entgegengesetzte Konfiguration der lithiierten Zwischenstufe [Flack-Parameter 0.01(8)]. Abb. 4.79 zeigt

die Molekülstruktur des Abfangproduktes **162** des monolithiierten Phosphinoborans mit Benzophenon, Tabelle 4.25 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

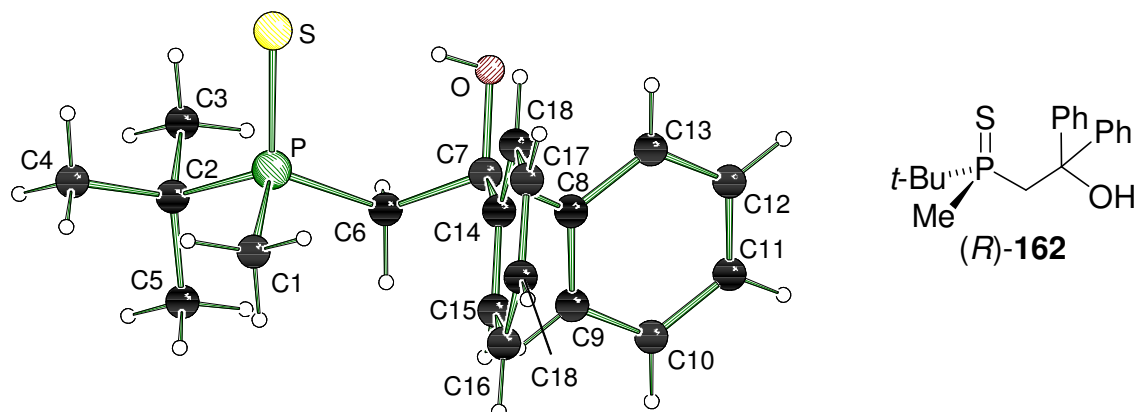


Abb. 4.79 Molekülstruktur des Abfangproduktes des monolithiierten Phosphinsulfids mit Benzophenon (*R*)-**162** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79]

Ein analoger Kristallisationsversuch mit (*R,R*)-TMCDa und *tert*-Butyllithium als Base lieferte ebenfalls Kristalle der monomeren Verbindung **163** mit beiden Diastereomeren zu ungefähr gleichen Anteilen. Hierbei konnten jedoch lediglich Kristalle minderer Qualität erhalten werden, so dass an dieser Stelle nicht weiter auf diese Verbindung eingegangen wird.

Das Auffinden unterschiedlicher Konfigurationen der Abfangprodukte **162** und der lithiierten Zwischenstufe **161** kann prinzipiell zwei mögliche Ursachen besitzen:

- Beim Abfangen der lithiierten Spezies findet eine selektive Inversion der absoluten Konfiguration statt, so dass das Produkt die entgegengesetzte Konfiguration als die lithiierte Zwischenstufe aufweist.
- Durch den Aufwärm- und Kristallisationsprozess wird das andere Enantiomer begünstigt, d.h. die Kristallisation liefert die thermodynamisch stabilere lithiierte Zwischenstufe, während ohne Kristallisationsprozess durch kinetische Kontrolle die Lithiumspezies mit der niedrigsten Reaktionsbarriere gebildet wird.

Um den Verlauf der Abfangreaktion unter Inversion der absoluten Konfiguration (Variante a) ausschließen zu können, wurden einige Kristallisationsansätze jeweils mit Benzophenon abgefangen und nach Aufarbeitung mittels chiraler HPLC (im Arbeitskreis von *Peter O'Brien*) untersucht. Dabei wurden nicht nur die Kristalle selbst, sondern auch die überstehende Lösung umgesetzt. Tabelle 4.24 zeigt die

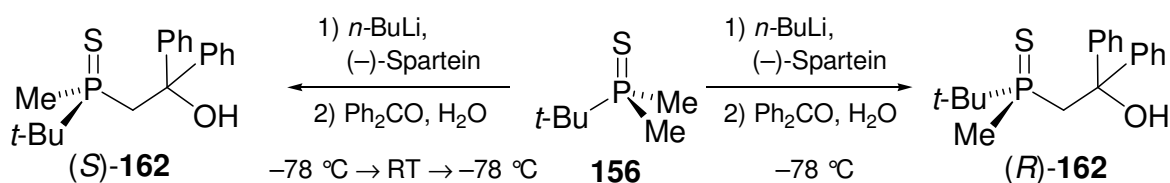
erhaltenen Enantiomerenreinheiten. Hierbei bestätigte sich die Bevorzugung des entgegengesetzten Enantiomers im Vergleich zu der einfachen Reaktionsführung ohne Aufwärm- und Kristallisationsschritt. Das folglich thermodynamisch begünstigte Produkt **162** wird dabei in guten Selektivitäten bis zu 88% ee gebildet. Die geringe Selektivität mit (*R,R*)-TMCDA (Ansatz 3) deutet auf eine schlechte Induktion des Liganden, d.h. auf geringe Energieunterschiede der diastereomeren Produkte des lithiierten Phosphinsulfids mit dem Liganden hin.

Tabelle 4.24 Enantiomerenreinheiten der Abfangprodukte der Kristallisationsansätze von lithiiertem Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfid mit Benzophenon **162**.

Ansatz	Phosphorverbindung	Lithiumalkyl	Ligand	e.r.*
1	Sulfid	<i>n</i> -BuLi	(–)-Sparteine	12 : 88
2	Sulfid	<i>t</i> -BuLi	(–)-Sparteine	17 : 83
3	Sulfid	<i>t</i> -BuLi	(<i>R,R</i>)-TMCDA	43 : 57

* Enantiomerenreinheiten wurden über chirale HPLC im Arbeitskreis von P. O'Brien bestimmt.

Insgesamt kann folglich die Darstellung der verschieden konfigurierten Phosphinsulfide auf eine kinetisch bzw. thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführung zurückgeführt werden, wofür auch die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen sprechen. Die konfigurative Instabilität des lithiierten Phosphinsulfids **161** und die Inversion der absoluten Konfiguration durch den Aufwärmprozess konnten auch durch Temperaturexperimente im Arbeitskreis von P. O'Brien belegt werden, die zunächst eine Abnahme der Selektivität bei höheren Reaktionstemperaturen (–78 °C → 0 °C) bis hin zur Bevorzugung des anderen Enantiomers zeigten. Das Phosphinsulfid **156** kann folglich mit *n*-BuLi und (–)-Sparteine je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu den beiden enantiomeren Produkten (*R*)-**162** und (*S*)-**162** umgesetzt werden (vgl. Schema 4.58).



thermodynamische Kontrolle

kinetische Kontrolle

Schema 4.58 Kinetische und thermodynamische Kontrolle der asymmetrischen Deprotonierung von Phosphinsulfid **156**.

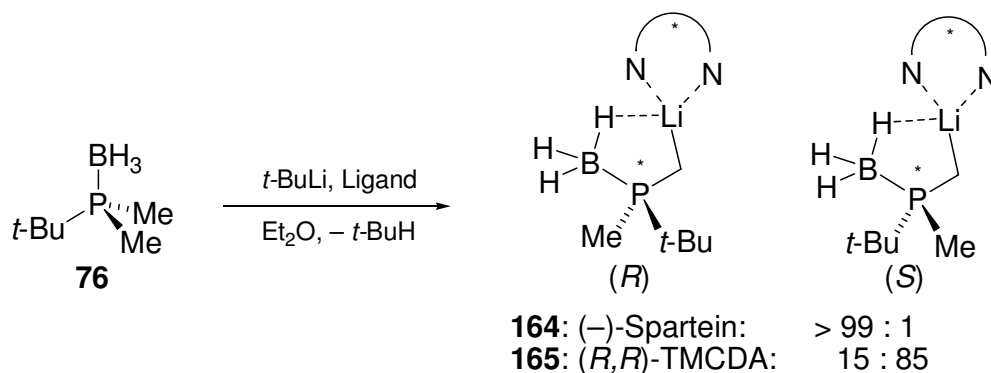
Tabelle 4.25 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von monolithiertem Phosphinsulfid mit (–)-Sparteïn **161** und (*R,R*)-TMCDa **163** sowie des Abfangproduktes des monolithierten Phosphinsulfids mit Benzophenon **162**.

Strukturbezeichnung	(–)-Sparteïn-Addukt 161	(<i>R,R</i>)-TMCDa-Addukt 163	Abfangprodukt mit Benzophenon (162)
Summenformel	C ₂₁ H ₄₀ LiN ₂ PS	C ₂₂ H ₃₈ LiN ₂ PS	C ₁₉ H ₂₅ OPS
Formelmasse	390.52 g·mol ^{–1}	400.51 g·mol ^{–1}	332.42 g·mol ^{–1}
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	a = 11.5593(8) Å	a = 11.627(2) Å	a = 6.5667(6) Å
	b = 11.6886(8) Å	b = 12.466(3) Å	b = 15.2297(14) Å
	c = 33.860(2) Å	c = 14.454(3) Å	c = 18.5938(18) Å
Zellvolumen	4574.9(6) Å ³	2094.9(7) Å ³	1859.5(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.134 Mg·m ^{–3}	1.270 Mg·m ^{–3}	1.187 Mg·m ^{–3}
Absorptionskoeffizient	0.219 mm ^{–1}	0.241 mm ^{–1}	0.260 mm ^{–1}
F(000)	1712	872	712
Kristallgröße	0.50 x 0.40 x 0.30 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	1.20 bis 27.00°	2.16 bis 24.99°	1.73 bis 27.00°
Indexbereich	–14 < h < 14	–13 < h < 13	–8 < h < 8
	–14 < k < 14	–14 < k < 14	–19 < k < 19
	–43 < l < 43	–17 < l < 17	–23 < l < 23
Anzahl gemessener Reflexe	69378	39410	28850
Unabhängige Reflexe	9973 [<i>R</i> _{int} = 0.0933]	3681 [<i>R</i> _{int} = 0.1016]	4066 [<i>R</i> _{int} = 0.0457]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	9973 / 0 / 485	3681 / 0 / 253	4066 / 0 / 207
Goodness-of-fit on F ²	1.065	1.071	1.066
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0469	<i>R</i> 1 = 0.0756	<i>R</i> 1 = 0.0350
	w <i>R</i> 2 = 0.1118	w <i>R</i> 2 = 0.2175	w <i>R</i> 2 = 0.0918
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0533	<i>R</i> 1 = 0.0798	<i>R</i> 1 = 0.0374
	w <i>R</i> 2 = 0.1187	w <i>R</i> 2 = 0.2223	w <i>R</i> 2 = 0.0940
Absoluter Strukturparameter	0.04(6)	0.07(17)	0.01(8)
Restelektronendichte	0.380 und –0.306 e·Å ^{–3}	1.040 und –0.388 e·Å ^{–3}	0.370 und –0.195 e·Å ^{–3}

Die Möglichkeit zum Erhalt des thermodynamisch stabileren Phosphinsulfids wirkt natürlich die Frage nach einem möglichen Mechanismus der Isomerisierung auf. Denkbar ist hierbei insbesondere der Verlauf über eine intermediäre fünffachkoordinierte Spezies, die schließlich durch Berry-Pseudo-Rotation zum stabilsten Produkt isomerisiert. Zur Bildung einer derartigen fünffachkoordinierten Phosphorverbindung sind mehrere Möglichkeiten denkbar. So könnte zum einen das Lösungsmittel selbst (Diethylether) an den Phosphor binden und damit die Inversion einleiten. Es ist aber auch vorzustellen, dass eine weitere Lithiumspezies am Phosphoratom angreift. Dies könnte überschüssiges Lithiumalkyl oder ein zweites Molekül des lithiierten Phosphinsulfids sein. Berechnungen belegen zwar die Stabilität einer derartigen fünffachkoordinierten Phosphorverbindung, jedoch wurden aus zeitlichen Gründen keine genaueren theoretischen Untersuchungen zum mechanistischen Ablauf der Isomerisierung durchgeführt.

Deprotonierung des prochiralen Phosphinoborans

Auf eine mögliche thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Reaktionsführung wie im Falle des lithiierten Phosphinsulfids wurde im nächsten Schritt auch die Lithiierung des prochiralen Phosphinoborans **76** untersucht. In analoger Weise wurde Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoboran bei -100°C mit *tert*-Butyllithium und (–)-Sparteinein (**8**) zur Reaktion gebracht. Nach Reduktion des Lösungsmittels und Aufwärmen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle der monomeren lithiierten Verbindung bei erneutem Abkühlen auf -78°C . Eine analoge Lithiierung wurde mit (*R,R*)-TMCDA (**9**) durchgeführt, jedoch ohne Aufwärmen der gebildeten Kristalle (Schema 4.59). Abb. 4.80 zeigt die Molekülstrukturen beider monolithiierten Phosphinoborane mit (*R,R*)-TMCDA (**165**) und (–)-Sparteinein (**164**), Tabelle 4.26 enthält nähere Angaben zu den Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Das lithiierte (–)-Sparteinein-Addukt **164** wurde hierbei ebenfalls wiederholt kristallographisch untersucht.



Schema 4.59 Darstellung des monolithiierten Phosphinoborans mit (–)-Sparteinein (**164**) und (*R,R*)-TMCDA (**165**).

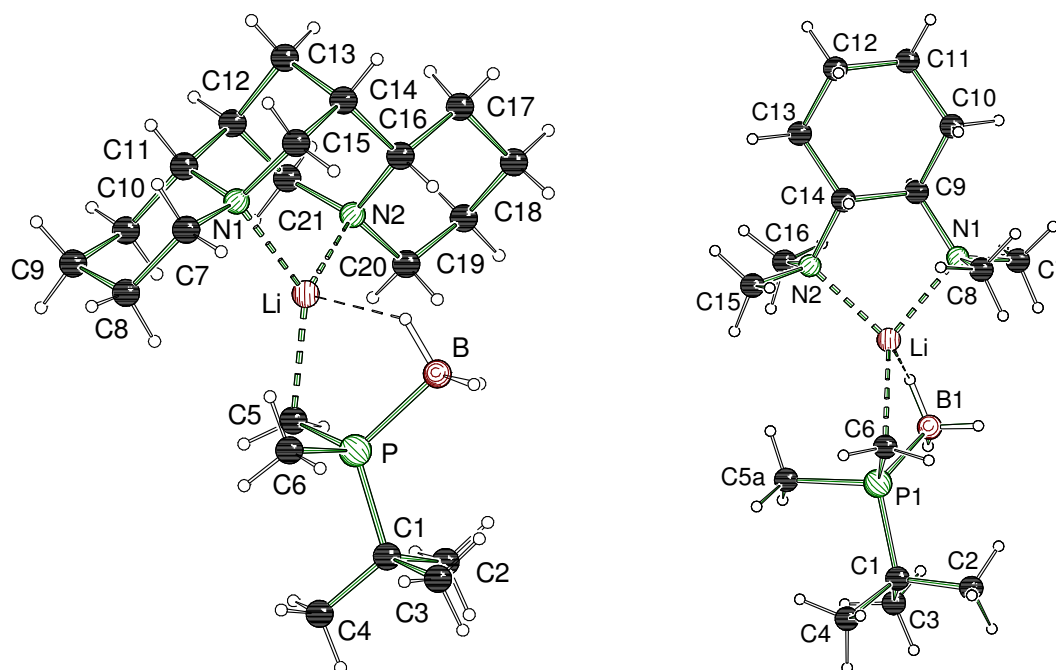


Abb. 4.80 Molekülstrukturen und Nummerierungsschemen des monolithiierten Phosphinoborans mit (–)-Sparteine (**164**) (links) und (*R,R*)-TMCDA (**165**) (Hauptisomer, rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (–)-**Sparteine**: C(1)–P 1.859(2), C(5)–P 1.730(3), C(6)–P 1.834(3), C(5)–Li 2.121(5), Li–N(2) 2.037(5), Li–N(1) 2.075(4), Li–P 2.910(4), Li–H(100) 2.20(3); N(2)–Li–N(1) 89.49(16), N(2)–Li–C(5) 125.5(2), N(1)–Li–C(5) 137.1(2), N(2)–Li–P 134.30(19), N(1)–Li–P 132.90(19), C(5)–Li–P 36.09(10), **TMCDA**: Li–N(1) 2.064(5), Li–N(2) 2.075(5), Li–P(1) 2.853(4), Li–P(2) 2.903(7), C(6)–Li 2.221(6), C(5A)–P(1) 1.838(4), C(5B)–P(2) 1.74(2), C(1)–P(2) 1.814(7), C(1)–P(1) 1.860(3); P(1)–C(6)–Li 91.0(2), N(1)–Li–N(2) 86.07(18), N(1)–Li–C(6) 133.2(3), N(2)–Li–C(6) 125.3(3).

Das (–)-Sparteine- (**164**) wie auch das (*R,R*)-TMCDA-Addukt (**165**) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Beide Verbindungen bilden eine monomere Molekülstruktur, in der das Lithiumatom eine Vierfachkoordination aufweist. Dabei bildet es Kontakte zu den beiden Stickstoffatomen des Liganden, zu dem metallierten Kohlenstoffzentrum sowie einem Wasserstoffatom der Boranfunktion aus. Die Li–C- und Li–N-Abstände des (–)-Sparteine-Adduktes **164** liegen im Bereich bekannter monomerer bzw. dimerer Alkyl-Lithiumverbindungen. Während das (–)-Sparteine-Addukt nur eines der beiden möglichen Diastereomere enthält, besteht das (*R,R*)-TMCDA-Addukt **165** aus beiden Diastereomeren im Verhältnis 85:15. Im Fall von (–)-Sparteine **164** liegt dabei das *R*-konfigurierte Phosphinoborane vor und damit das entgegengesetzte Isomer zu dem in der Literatur beschriebenen Hauptisomer **166** der Abfangreaktion. Im Gegensatz dazu zeigt das Hauptisomer der (*R,R*)-TMCDA gesteuerten Synthese *S*-Konfiguration des Phosphinoborans (Schema 4.59).

Hierbei ist zu erwähnen, dass die Boranfunktion und das metallierte Kohlenstoffzentrum in **164** und **165** kristallographisch eindeutig zugewiesen werden konnten. Bei Austausch beider Gruppen kam es zu einer deutlichen Verschlechterung der kristallographischen *R*-Werte. Die Elektronendichten wurden durch dieses Modell wesentlich schlechter wiedergegeben, was auch insbesondere an den Ellipsoiden zu erkennen war. Zudem konnten alle Wasserstoffatome dieser beiden Gruppen frei verfeinert werden, d.h. für die Boranfunktion konnten eindeutig drei, für die CH₂-Einheit zwei Wasserstoffatome gefunden werden. Darüber hinaus ergab auch nur die vorgenommene Zuordnung sinnvolle P–B- bzw. P–C-Abstände für die Molekülstruktur. Das Beobachten der entgegengesetzten Konfiguration aufgrund falscher Zuordnung der einzelnen Gruppen während der Strukturbestimmung kann folglich ausgeschlossen werden.

Aufgrund dieser widersprüchlichen Ergebnisse der Kristallisationsversuche bezüglich der absoluten Konfiguration des lithiierten Phosphinoborans zum Abfangprodukt, wurde auch hier analog zum Phosphinsulfid in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *Peter O'Brien* nochmals die absolute Konfiguration der Abfangprodukte des lithiierten Phosphinoborans mit Benzophenon **166** kristallographisch untersucht. Hierbei wurde die Lithiierung nach Literaturvorschrift ohne Kristallisation des lithiierten Intermediates und bei ausschließlich tiefen Temperaturen durchgeführt.^[114] Die dreimalige kristallographische Untersuchung ergab hierbei in allen Fällen *S*-Konfiguration des Phosphinoborans **166**, d.h. die entgegengesetzte Konfiguration zur lithiierten Zwischenstufe mit (–)-Sparteïn [Flack-Parameter 0.02(9)]. Abb. 4.81 zeigt die Molekülstruktur des Abfangproduktes von monolithiierten Phosphinoborane mit Benzophenon **166**, Tabelle 4.26 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

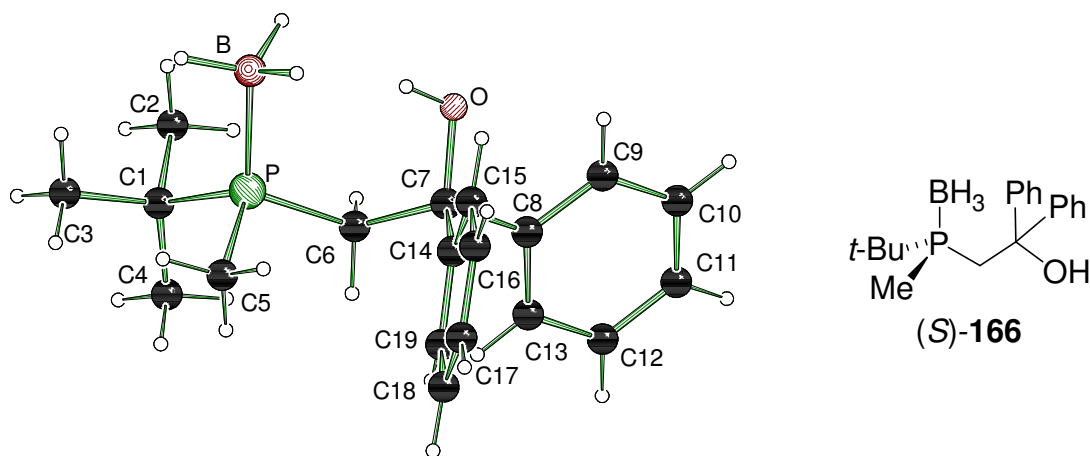


Abb. 4.81 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Abfangproduktes des monolithiierten Phosphinoborans mit Benzophenon **166** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79]

Tabelle 4.26 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von monolithiertem Phosphinoboran mit (–)-Sparteïn (**164**) und (*R,R*)-TMCDa (**165**).

Strukturbezeichnung	(–)-Sparteïn-Addukt (164)	(<i>R,R</i>)-TMCDa-Addukt (165)
Summenformel	C ₂₁ H ₄₃ BLiN ₂ P	C ₁₆ H ₃₉ BLiN ₂ P
Formelmasse	372.29 g·mol ^{–1}	308.21 g·mol ^{–1}
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Zelldimension	a = 9.4067(11) Å	a = 11.667(3) Å
	b = 13.9086(16) Å	b = 12.459(3) Å
	c = 17.8581(2) Å	c = 14.644(3) Å
Zellvolumen	2336.5(5) Å ³	2128.5(8) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.058 Mg·m ^{–3}	0.962 Mg·m ^{–3}
Absorptionskoeffizient	0.124 mm ^{–1}	0.125 mm ^{–1}
F(000)	824	688
Kristallgröße	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.50 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	1.86 bis 26.00°	2.23 bis 25.00°
Indexbereich	–11 < h < 11	–13 < h < 13
	–17 < k < 17	–14 < k < 14
	–22 < l < 22	–17 < l < 17
Anzahl gemessener Reflexe	38379	39036
Unabhängige Reflexe	4584 [<i>R</i> _{int} = 0.0628]	3738 [<i>R</i> _{int} = 0.0751]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4584 / 0 / 270	3738 / 0 / 228
Goodness-of-fit on F ²	1.061	1.092
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0506, w <i>R</i> 2 = 0.1185	<i>R</i> 1 = 0.0564, w <i>R</i> 2 = 0.1427
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0613, w <i>R</i> 2 = 0.1258	<i>R</i> 1 = 0.0649, w <i>R</i> 2 = 0.1498
Absoluter Strukturparameter	–0.09(12)	0.07(16)
Restelektronendichte	0.514 und –0.187 e·Å ^{–3}	0.260 und –0.178 e·Å ^{–3}

Analog zum Phosphinsulfid wurden auch für das Phosphinoboran **76** Abfangexperimente der Kristallisationsansätze mit Benzophenon zu **166** durchgeführt. Dabei bestätigte sich die beobachtete Selektivität der Röntgenstrukturanalyse des lithiierten Intermediates mit Enantiomerenüberschüsse von bis zu 84 % zugunsten des *R*-konfigurierten Produkts (Tabelle 4.27). Die geringe Selektivität im Fall von Ansatz 2 mit *s*-BuLi als Lithiumbase ist womöglich auf die schlechte Kristallisation dieser Kombination zurückzuführen.

Tabelle 4.27 Selektivitäten der Abfangreaktionen der Kristallisationsansätze des lithiierten Phosphino-borans mit Benzophenon zu **166**.

Ansatz	Phosphorverbindung	Lithiumalkyl	Ligand	e.r.*
1	Boran	<i>t</i> -BuLi	(–)-Sparteïn	8 : 92
2	Boran	<i>s</i> -BuLi	(–)-Sparteïn	49 : 51

* Enantiomerenreinheiten wurden über chirale HPLC im Arbeitskreis von *P. O'Brien* bestimmt.

Im Gegensatz zum Phosphinsulfid **156** zeigten jedoch temperaturabhängige Lithiierungsexperimente in der Arbeitsgruppe um *P. O'Brien* keine Instabilität der Konfiguration von **164** beim Aufwärmen der Lithiumspezies. Ob die beobachteten unterschiedlichen Konfigurationen nun auf eine analoge Reaktivität wie im Fall des Phosphinsulfids oder der Verwendung von *tert*-Butyllithium im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten *sec*- und *n*-Butyllithium zurückzuführen ist oder gar andere Ursachen besitzt, kann daher an dieser Stelle nicht mit Sicherheit festgelegt werden.

Quantenchemische Berechnungen sollten daher Aufschluss über eine mögliche kinetische und thermodynamische Reaktionsführungen auch im Fall des Phosphino-borans geben. Hierzu wurden zunächst die Reaktionsbarrieren für die asymmetrische Deprotonierung von Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoboran (**76**) mit Methyllithium zu den beiden enantiomeren Produkten berechnet. Für die Reaktionsbarrieren sind dabei insgesamt acht diastereomere Übergangszustände zu beachten, vier zu jedem Enantiomer von **164**. Abb. 4.82 zeigt die Übergangszustände zum *R*-konfigurierten, Abb. 4.83 die Übergangszustände zum *S*-konfigurierten Produkt, sowie deren relative Energien zueinander. Die Übergangszustände unterscheiden sich dabei zum einen in der Ausrichtung des (–)-Sparteïn-Liganden (z. B. *S*-3 und *S*-4) und zum anderen in der Stellung des abstrahierten Wasserstoffatoms (z. B. *S*-1 und *S*-3). Theoretisch ist noch eine weitere Stellung des abstrahierten Wasserstoffatoms möglich, jedoch ist diese aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen dem Liganden und dem *tert*-Butylsubstituenten energetisch zu ungünstig und wurde daher nicht genauer untersucht.

Wie den beiden Abbildungen zu entnehmen ist, zeigen die quantenchemischen Berechnungen mit Methyllithium eine Bevorzugung der Lithiierung des Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoborans (**76**) zu dem *S*-konfigurierten lithiierten Produkt. Hierbei weist **S-2** eine um $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigere Reaktionsbarriere auf als der günstigste Übergangszustand zum *R*-konfigurierten Produkt (**R-2**). Dieser Unterschied ist jedoch zu gering, um die hohen Selektivitäten zu bestätigen, die im Experiment für *tert*-Butyllithium beobachtet werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass in den

theoretischen Berechnungen das sterisch anspruchslose Methyllithium als Lithiumbase verwendet und keinerlei Einflüsse durch Dispersion berücksichtigt wurden, was möglicherweise zu größeren Energieunterschieden führen könnte. Insbesondere der sterische Anspruch des Lithiumalkyls wird einen entscheidenden Einfluss auf die jeweiligen Übergangszustände besitzen, so dass die Berechnungen mit Methyllithium die experimentellen Beobachtungen mit *tert*- bzw. *sec*-Butyllithium nicht exakt wiedergeben.

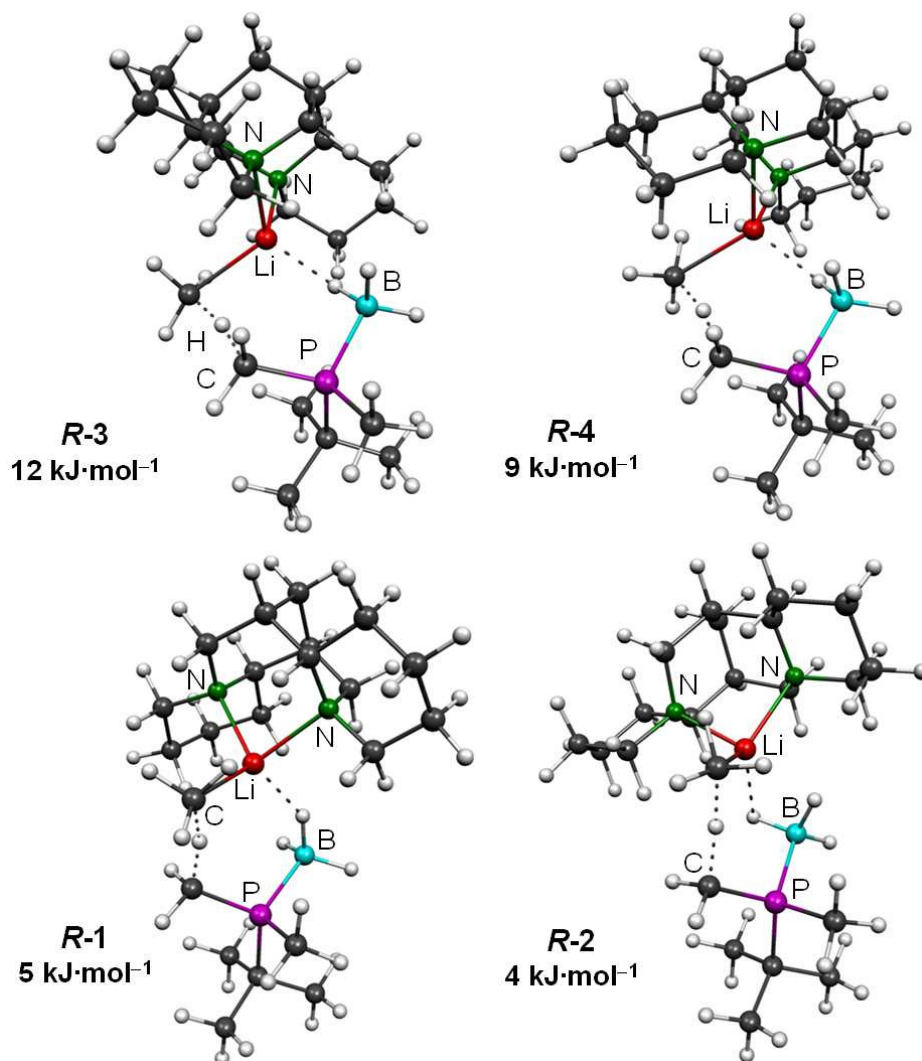


Abb. 4.82 Übergangszustände zum *R*-konfigurierten, lithiierten Phosphinoboran **164** mit Methyllithium als Deprotonierungsreagenz; B3LYP/6-31+G(d).

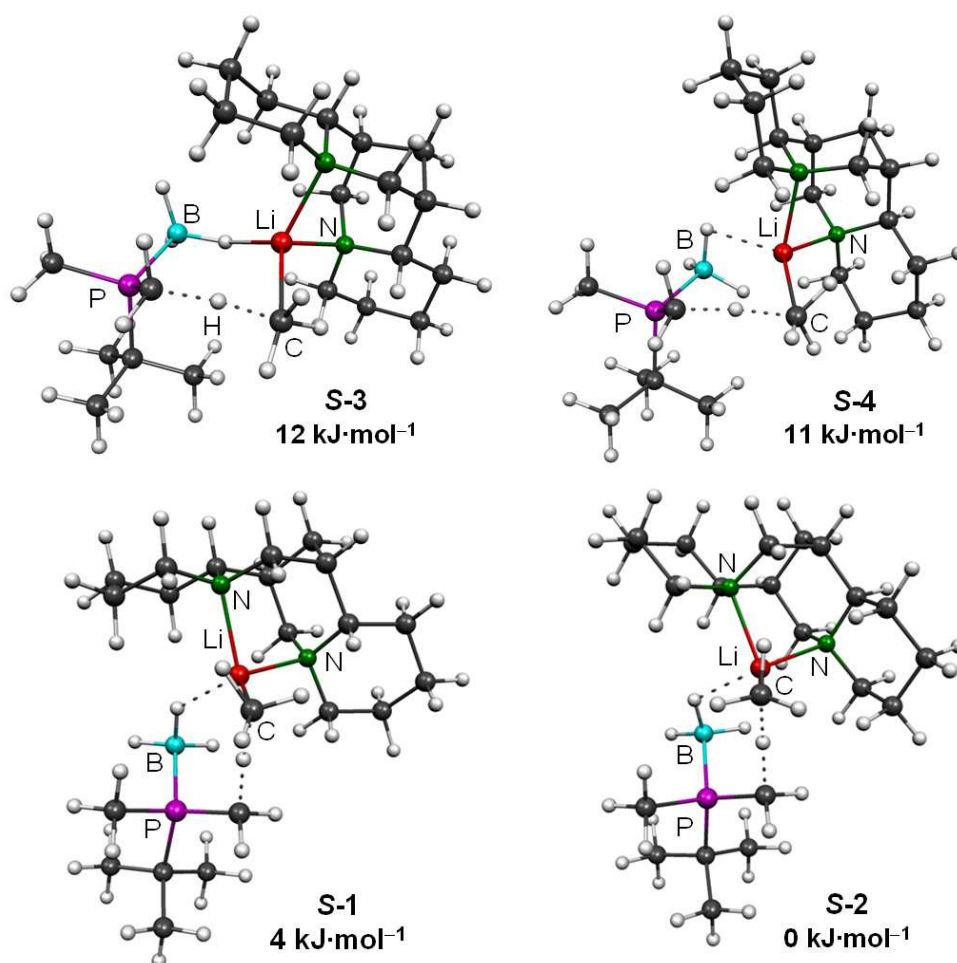


Abb. 4.83 Übergangszustände zum *S*-konfigurierten, lithiierten Phosphinoboran **164** mit Methyllithium als Deprotonierungsreagenz; B3LYP/6-31+G(d).

Um die Thermodynamik der asymmetrischen Deprotonierung abschätzen zu können, wurden alle Produkte **164** der asymmetrischen Deprotonierung, sowie alle möglichen Diastereomere durch Koordination des (–)-Sparteïn-Liganden und deren Konformere energetisch optimiert. Abb. 4.84 und Abb. 4.85 zeigen die optimierten Strukturen des lithiierten Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoborans **164**, sowie ihre relativen Energieunterschiede. Interessanterweise ergibt sich hierbei die Begünstigung der *R*-konfigurierten Lithiumspezies, d.h. jener Konfiguration, die auch in der Molekülstruktur des (–)-Sparteïnadduktes beobachtet wurde (Abb. 4.80). Die Begünstigung ist jedoch mit $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ relative gering. Dennoch lässt sich festhalten, dass das günstigste Isomer (**Pro-*R*-2**) dieselbe Konfiguration und Konformation wie die Molekülstruktur des (–)-Sparteïnadduktes **164** besitzt.

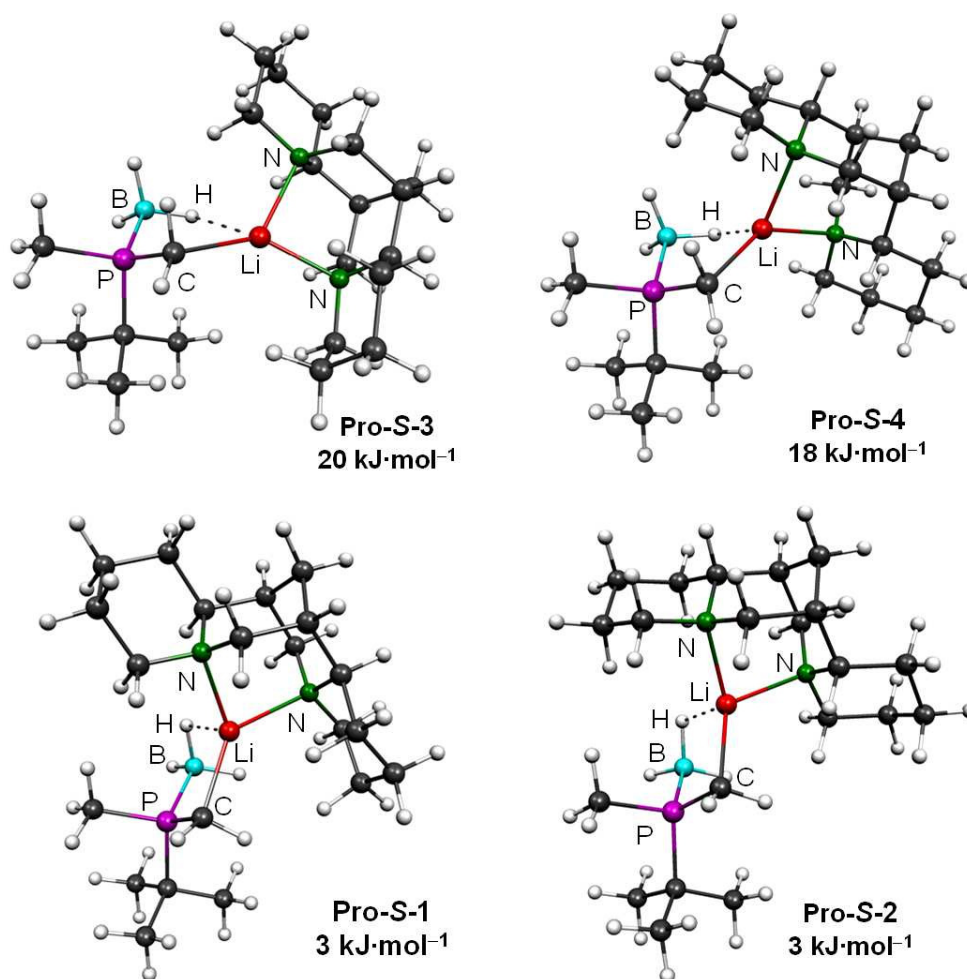


Abb. 4.84 Konformere des S-konfigurierten, lithiierten Phosphinoborans 164.

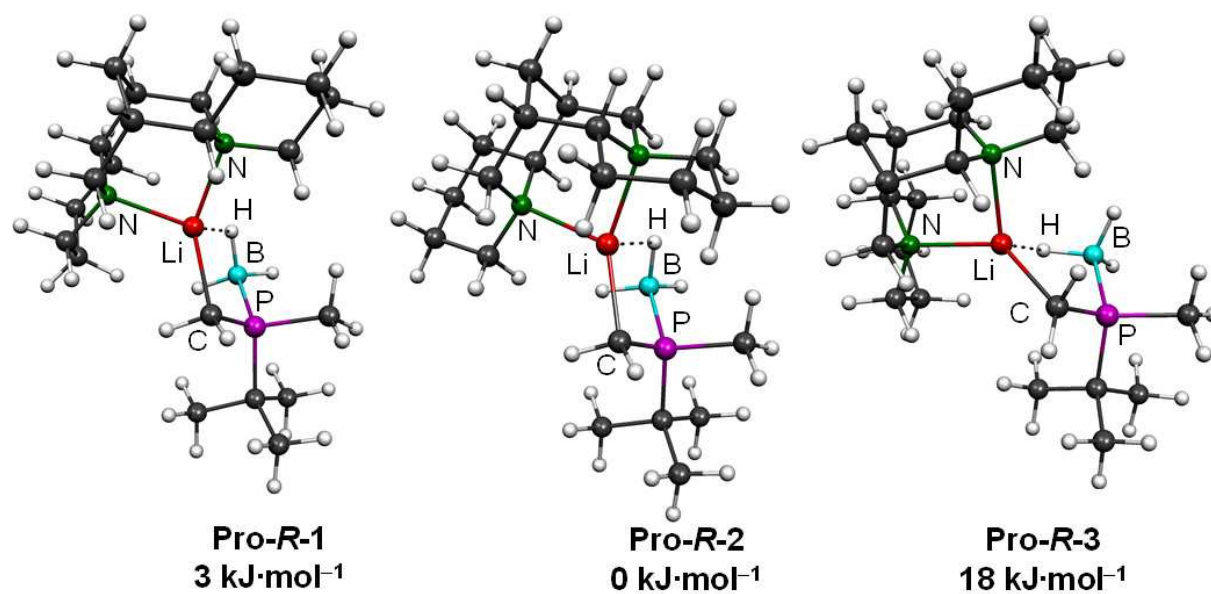
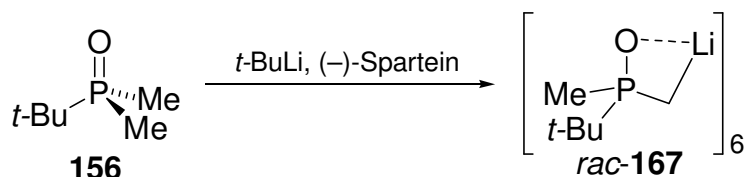


Abb. 4.85 Konformere des R-konfigurierten, lithiierten Phosphinoborans 164.

Insgesamt zeigen die Rechnungen zwar eine energetische Begünstigung des entgegengesetzten Enantiomers im Produkt als bei den Übergangszuständen mit Methyllithium, jedoch sind die Energieunterschiede hierbei zu gering um eine entscheidende Aussage über den genauen Verlauf der Reaktion und die widersprüchlichen Konfigurationen zu erklären. Zudem bleibt auch hier die Frage nach einem möglichen Isomerisierungsmechanismus völlig offen.

Deprotonierung des prochiralen Phosphinoxids

Bei der Untersuchung der Deprotonierung des Phosphinoxids **157** konnte keine analoge Struktur zu dem Phosphinoboran **76** bzw. Phosphinsulfid **156** isoliert werden. Stattdessen bildete sich aus einer Lösung des Phosphinoxids mit *tert*-Butyllithium und (*R,R*)-TMCDA nach Aufwärmen ein Aggregat der lithiierten Phosphorverbindung **167** ohne koordinierenden Liganden (Schema 4.60). Abb. 4.86 zeigt die Molekülstruktur des monolithiierten Phosphinoxids, Tabelle 4.28 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.60 Monolithiierung des Phosphinoxids **167**.

Das lithiierte Phosphinoxid **167** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem, in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die hochsymmetrische Verbindung enthält nur ein Sechstel des Moleküls in der asymmetrischen Einheit, aus dem durch C_3 -Symmetrie und Inversion das Molekül erzeugt wird. Zentrales Strukturmotiv bildet dabei ein Prisma mit sechseckiger Grundfläche, das abwechselnd aus Sauerstoff- und Lithiumatome aufgebaut ist. Die Li–O-Abstände in den Sechsringen betragen 1.903(5) und 2.221(5) Å, jene zwischen den beiden Sechsringen 2.194(5) Å. Die Li–C-Abstände liegen mit 2.206(5) Å im Bereich bekannter oligomerer Lithiumalkyle.^[7] Interessanterweise liegen in der Molekülstruktur beide Enantiomere von **167** in einem racemischen Gemisch vor, was die geringen Selektivitäten der asymmetrischen Deprotonierung des Phosphinoxids **156** widerspiegelt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Berechnungen, die der Sauerstoffverbindung im Vergleich zum Phosphinoboran und Phosphinsulfid die höchste Reaktivität gegenüber der Lithiierung bescheinigt. Zudem wird das starke Koordinationsvermögen der Sauerstofffunktion bestätigt. Diese ist hierbei sogar in der Lage den zweizähligen Stickstoffliganden (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] zu verdrängen, obgleich dieser in zahlreichen Kristallisationsexperimenten ein

sehr großes Koordinationsvermögen gezeigt hatte. Diese Befunde bestätigen folglich die Deprotonierungsexperimente im Arbeitskreis von *P. O'Brien* sowie die quantenchemischen Rechnungen zu den Reaktivitätsunterschieden der verschiedenen Phosphorverbindungen (vgl. Kapitel 4.5.1).

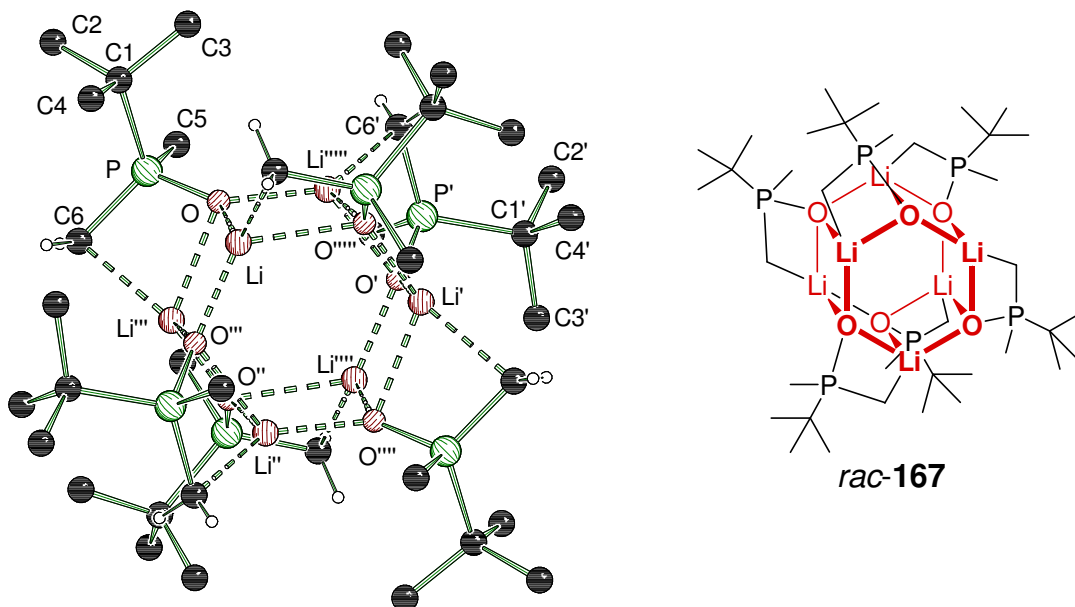


Abb. 4.86 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des monolithiierten Phosphinoxids *rac*-**167** im Kristall (links) (Schakal-Darstellung)^[79] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts) (Symmetrioperationen: $x-y+2/3$, $x+1/3$, $-z+1/3$; $y-1/3$, $-x+y+1/3$, $-z+1/3$; $-x+y$, $-x+1$, z ; $-y+1$, $x-y+1$, z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li–O''' 1.903(5), Li–O 1.943(5), Li–C(6) 2.206(5), Li–O''''' 2.221(5), Li–P 2.672(4); O–Li–O''' 101.2(2), O'''–Li–C(6)''''' 133.1(2), O–Li–C(6)''''' 124.0(2), O'''''–Li–O''''' 121.2(2), O–Li–O''''' 90.82(18), C(6)–Li'''–O 74.02(16).

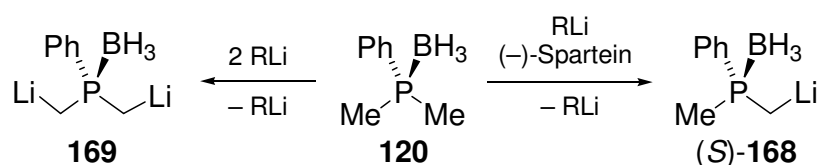
Tabelle 4.28 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des monolithiierten Phosphinoxids **167** und des Abfangproduktes des Phosphinoborans mit Benzophenon **166**.

Strukturbezeichnung	Abfangprodukt mit Benzophenon 166	Lithiiertes Phosphinoxid <i>rac</i> - 167
Summenformel	C ₁₉ H ₂₈ BOP	C ₃₆ H ₈₄ Li ₆ O ₆ P ₆
Formelmasse	314.19 g·mol ⁻¹	840.49 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>R</i> $\bar{3}$ (148)
Zelldimension	$a = 6.7892(14)$ Å	$a = 12.5905(18)$ Å
	$b = 15.368(3)$ Å	$b = 12.590$ Å
	$c = 18.909(4)$ Å	$c = 28.117(4)$ Å
		$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	1972.9(7) Å ³	3860.0(8) Å ³

Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 3
berechnete Dichte	1.058 Mg·m ⁻³	1.085 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.139 mm ⁻¹	0.244 mm ⁻¹
F(000)	680	1368
Kristallgröße	0.80 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³
Messbereich θ	2.53 bis 27.00°	2.00 bis 25.99°
Indexbereich	-8<h<8 -19<k<19 -24<l<15	-15<h<15 -15<k<14 -34<l<34
Anzahl gemessener Reflexe	8389	11066
Unabhängige Reflexe	4017 [$R_{\text{int}} = 0.0330$]	1697 [$R_{\text{int}} = 0.0706$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4017 / 0 / 227	1697 / 0 / 138
Goodness-of-fit on F^2	1.000	1.033
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0366$, $wR2 = 0.0809$	$R1 = 0.0483$, $wR2 = 0.1291$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0572$, $wR2 = 0.0871$	$R1 = 0.0659$, $wR2 = 0.1384$
Absoluter Strukturparameter	0.02(9)	—
Restelektronendichte	0.129 und -0.141 e·Å ⁻³	0.945 und -0.400 e·Å ⁻³

4.5.3 Dilithiierung prochiraler Dimethylphosphorverbindungen

Im Allgemeinen wird zu den beschriebenen asymmetrischen Deprotonierungen der Phosphorverbindungen ein Überschuss des eingesetzten Lithiumalkyls verwendet, um den Verlust der Base durch Zersetzungsreaktionen des Lösungsmittels oder Liganden zu kompensieren. Jedoch werden dabei mögliche Nebenreaktionen, wie die Dilithiierung oder die Bildung von Aggregaten, nicht berücksichtigt (Schema 4.61), obgleich bereits zwei Beispiele einer solchen Deprotonierung von zwei Methylgruppen in der Literatur bekannt sind.^[43e,115] Aus diesem Grund sollten ausgewählte Dimethylphosphorverbindungen neben der asymmetrischen Lithiierung auch auf eine mögliche Dilithiierung untersucht werden.



Schema 4.61 Dilithiierung (links) versus asymmetrische Deprotonierung (rechts) von Dimethylphenylphosphinoboran (**120**).

Dilithiierte Verbindungen sind generell nur durch Metall-Lithium-Austausch, Halogen-Lithium-Austausch und der reduktiven Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen zugänglich.^[116] Zur direkten Deprotonierung sind normalerweise erhöhte Temperaturen erforderlich, was diese Reaktion aufgrund von Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel oder dem Additiv stark einschränkt (Abb. 4.87).

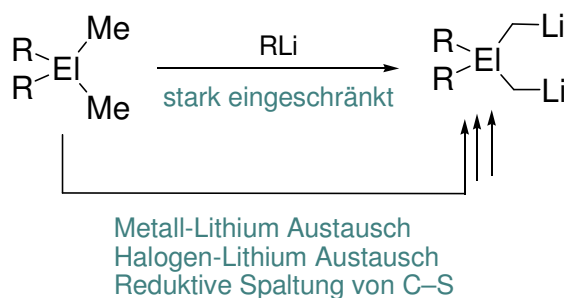
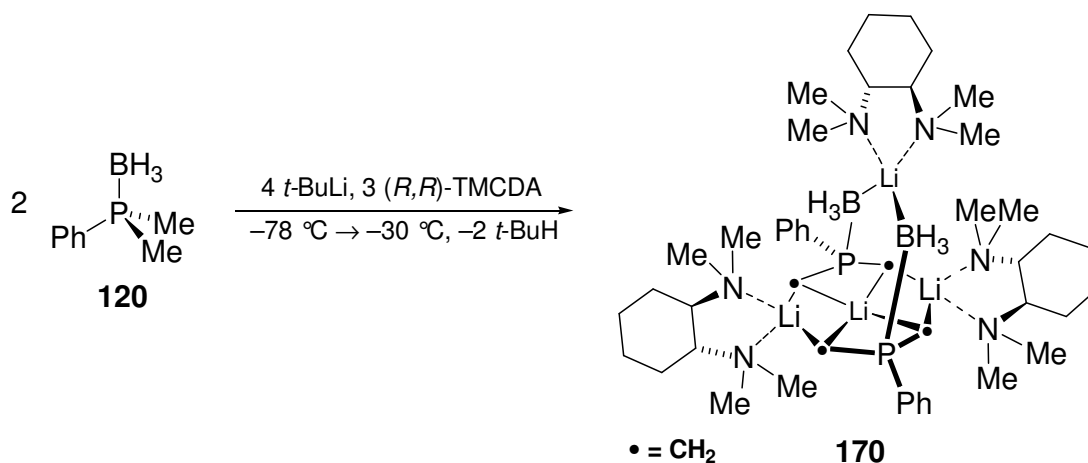


Abb. 4.87 Mögliche Darstellungswege von dilithiierten Verbindungen.

Bei der Untersuchung auf eine mögliche Dilithiierung erwies sich Dimethylphenylphosphinoboran **120** als sehr reaktiv gegenüber der Abstraktion eines Protons von beiden Methylgruppen des Moleküls. Dabei bildete sich beim Auftauen einer Lösung des Phosphinoborans in Diethylether/Pentan mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium und 1.5 Äquivalenten (*R,R*)-TMCD von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die dilithiierte Verbindung **170** (Schema 4.62). Abb. 4.88 zeigt die Molekülstruktur des dilithiierten Phosphinoborans **170** mit (*R,R*)-TMCD, Tabelle 4.29 enthält nähere Angaben zur

Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Eine analoge Dilithiierung wurde mit TMEDA als Lewis Base beobachtet, jedoch zeigten die erhaltenen Kristalle hierbei stets eine Fehlordnung des Liganden.



Schema 4.62 Darstellung des dilithiierten Phosphinoborans **169** mit (*R,R*)-TMEDA.

Das dilithiierte Phosphinoboran **170** kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von Pentan und Diethylether im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*1. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle der Verbindung. Diese bestehen aus zwei Molekülen des dilithiierten Phosphinoborans, an das drei Diaminligandmoleküle koordinieren. Hierbei bildet sich ein zentraler Li–C–P–Achtring aus, in dessen Mitte sich ein weiteres Lithiumatom befindet. Dieses weist Kontakte zu den vier lithiierten Kohlenstoffatomen auf. Die Lithiumatome des Achtringes werden zusätzlich von zwei (*R,R*)-TMEDA-Molekülen koordiniert. Das vierte Lithiumatom wird oberhalb des Li–C–P–Achtrings von den BH₃-Gruppen der beiden Phosphinoborane sowie durch ein weiteres Ligandmolekül koordiniert. Insgesamt besitzen somit alle vier Lithiumatome eine Koordinationszahl von vier. Die Li–C–Abstände variieren hierbei zwischen 2.190(7) und 2.414(8) Å und sind somit z.T. länger als bei oligomeren Lithiumalkylen.^[7] Auffallend ist die fast quadratisch-planare Koordination des Lithiumatoms Li2 im Zentrum des Li–C–P–Achtringes. Mit Winkeln von 172.4(4) und 166.6(4)° weichen diese deutlich von den üblicherweise ausgebildeten Tetraederwinkeln ab, die beispielsweise für die übrigen Lithiumatome (Li1, Li3 und Li4) in der Molekülstruktur von **170** beobachtet werden. Deutlich wird dies aber insbesondere durch die fast lineare Anordnung der Lithiumatome mit einem Winkel von 179.3(4)°. Die Li–N–Abstände liegen im Bereich von Lithiumalkylen mit vierfach koordinierten Lithiumatomen. Insgesamt stellt das dilithiierte Phosphinoboran **170** ein bisher noch unbekanntes Strukturmotiv lithiumorganischer Verbindungen dar.

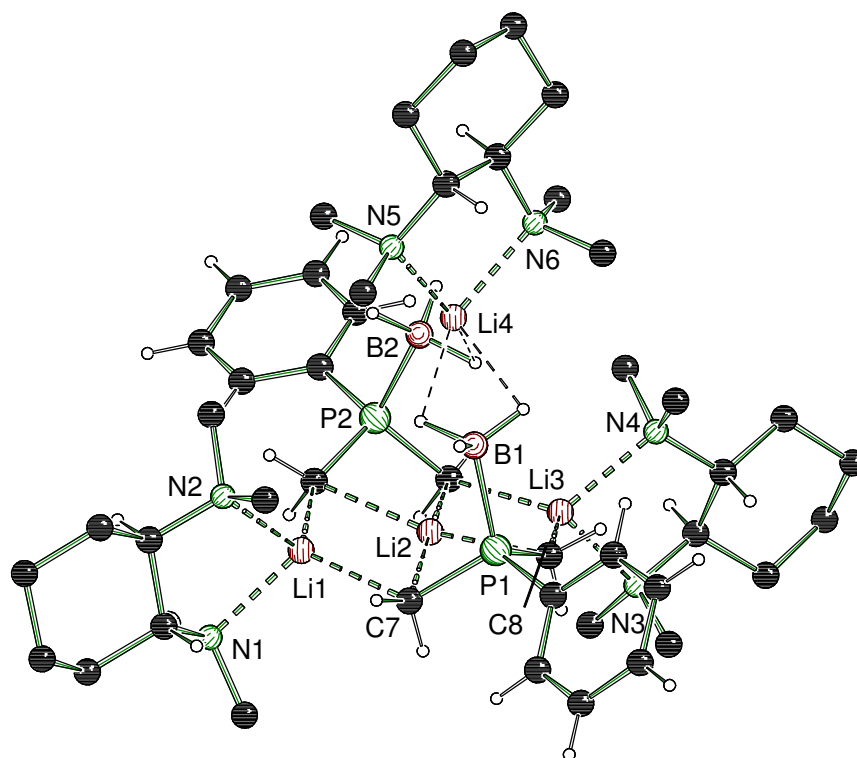
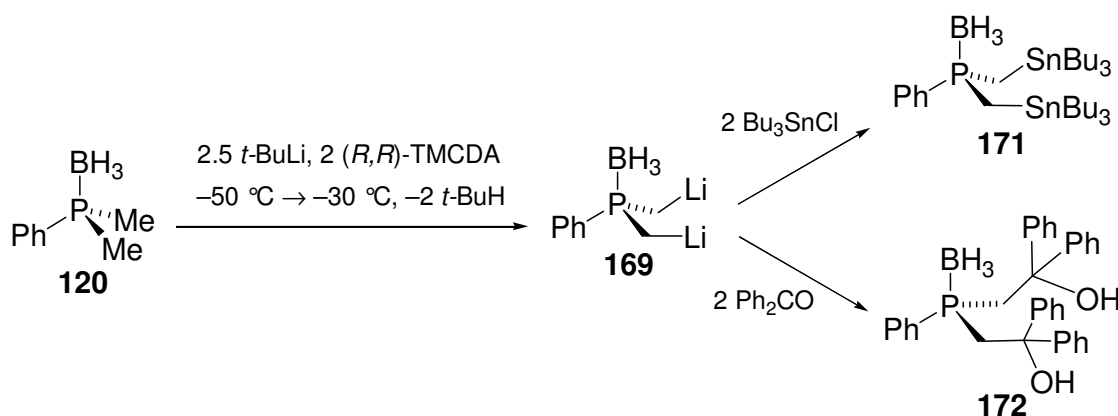


Abb. 4.88 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des dilithiierten Phosphinoborans **170** im Kristall (Schakal-Darstellung)^[79] (Die Wasserstoffe des Liganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **Molekül 1**: C(7)–Li(1) 2.213(8), C(7)–Li(2) 2.410(8), C(8)–Li(3) 2.250(8), C(8)–Li(2) 2.269(8), C(15)–Li(3) 2.234(8), C(15)–Li(2) 2.414(8), C(16)–Li(1) 2.227(8), C(16)–Li(2) 2.265(8), Li(1)–N(2) 2.161(7), Li(1)–N(1) 2.171(7), Li(1)–Li(2) 2.557(10), Li(2)–Li(3) 2.570(10), Li(3)–N(4) 2.160(8), Li(3)–N(3) 2.195(7), Li(4)–N(6) 2.150(7), Li(4)–N(5) 2.178(7), B(1)–Li(4) 2.479(7), B(2)–Li(4) 2.509(8), C(7)–P(1) 1.759(4), C(8)–P(1) 1.771(4), C(15)–P(2) 1.777(4), C(16)–P(2) 1.760(4); Li(1)–C(7)–Li(2) 67.0(3), Li(3)–C(15)–Li(2) 67.0(3), Li(1)–C(16)–Li(2) 69.4(3), Li(3)–C(8)–Li(2) 69.3(3), C(8)–Li(2)–C(15) 108.1(3), C(8)–Li(2)–C(7) 73.0(2), C(16)–Li(2)–C(8) 166.6(4), C(16)–Li(2)–C(15) 73.4(2), C(7)–Li(2)–C(15) 172.4(4), Li(1)–Li(2)–Li(3) 179.3(4). **Molekül 2**: C(53)–Li(7) 2.190(7), C(53)–Li(6) 2.397(8), C(54)–Li(6) 2.253(8), C(54)–Li(5) 2.254(7), C(61)–Li(5) 2.232(8), C(61)–Li(6) 2.421(8), C(62)–Li(6) 2.237(8), C(62)–Li(7) 2.241(7), Li(5)–N(7) 2.176(7), Li(5)–N(8) 2.184(8), Li(7)–N(10) 2.161(7), Li(7)–N(9) 2.191(7), Li(8)–N(11) 2.139(8), Li(8)–N(12) 2.150(7), Li(5)–Li(6) 2.590(9), Li(6)–Li(7) 2.549(9), B(3)–Li(8) 2.433(8), B(4)–Li(8) 2.508(8), C(47)–P(3) 1.858(4), C(53)–P(3) 1.759(4), C(55)–P(4) 1.860(4), C(61)–P(4) 1.760(4); Li(7)–C(53)–Li(6) 67.3(2), Li(6)–C(54)–Li(5) 70.2(3), Li(5)–C(61)–Li(6) 67.5(2), Li(6)–C(62)–Li(7) 69.4(3), C(61)–Li(5)–C(54) 114.5(3), C(62)–Li(6)–C(53) 107.7(3), C(54)–Li(6)–C(53) 73.8(2), C(62)–Li(6)–C(61) 73.6(3), C(54)–Li(6)–C(61) 107.6(3), C(53)–Li(6)–C(61) 170.2(4).

Tabelle 4.29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des dilithiierten Phosphinoborans **170** und dessen cyclischen Kupplungsproduktes **173** sowie des dilithiierten Phosphinsulfids **174**.

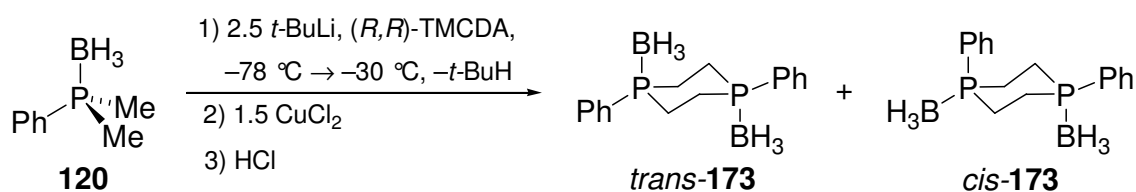
Strukturbezeichnung	Dilithiiertes Phosphinoboran 170	Kupplungsprodukt 173	Dilithiierte Schwefelverbindung 174
Summenformel	$C_{46}H_{90}B_2Li_4N_6P_2$	$C_{16}H_{24}B_2P_2$	$C_{42}H_{92}S_2Li_4N_6P_2$
Formelmasse	838.56 mol^{-1}	299.91 mol^{-1}	835.04 mol^{-1}
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Kubisch
Raumgruppe	$P1$ (1)	$P\bar{1}$ (2)	$P4_132$ (213)
Zelldimension	$a = 13.792(4) \text{ Å}$ $b = 14.275(5) \text{ Å}$ $c = 16.271(4) \text{ Å}$ $\alpha = 76.327(7)^\circ$ $\beta = 66.351(7)^\circ$ $\gamma = 65.941(5)$	$a = 6.811(2) \text{ Å}$ $b = 7.639(3) \text{ Å}$ $c = 9.182(3) \text{ Å}$ $\alpha = 99.298(5)^\circ$ $\beta = 109.621(5)^\circ$ $\gamma = 100.283(5)$	$a = 17.302(5) \text{ Å}$
Zellvolumen	$2669.3(15) \text{ Å}^3$	$429.9(2) \text{ Å}^3$	$5180(3) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 1$	$Z = 4$
berechnete Dichte	$1.043 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.159 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.071 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.116 mm^{-1}	0.240 mm^{-1}	0.197 mm^{-1}
F(000)	920	160	1840
Kristallgröße	$0.50 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.20 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.30 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	1.37 bis 25.00°	2.43 bis 26.99°	1.66 bis 25.95°
Indexbereich	$-16 < h < 16$ $-16 < k < 16$ $-19 < l < 19$	$-8 < h < 8$ $-9 < k < 9$ $-11 < l < 11$	$-21 < h < 4$ $-12 < k < 19$ $-8 < l < 20$
Anzahl gemessener Reflexe	56322	6210	7069
Unabhängige Reflexe	18625 [$R_{\text{int}} = 0.0522$]	1877 [$R_{\text{int}} = 0.0275$]	1708 [$R_{\text{int}} = 0.0526$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	18625 / 3 / 1217	1877 / 0 / 92	1708 / 0 / 106
Goodness-of-fit an F^2	1.035	1.018	1.167
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0603$ $wR2 = 0.1407$	$R1 = 0.0347$ $wR2 = 0.0924$	$R1 = 0.0638$ $wR2 = 0.1394$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0794$ $wR2 = 0.1555$	$R1 = 0.0365$ $wR2 = 0.0948$	$R1 = 0.0770$ $wR2 = 0.1462$
Absoluter Strukturparameter	$-0.01(7)$	–	$0.4(3)$
Restelektronendichte	$0.416 \text{ und } -0.203 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$0.360 \text{ und } -0.200 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$0.319 \text{ und } -0.172 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Das dilithiierte Phosphinoboran **169** kann in guten Ausbeuten mit Elektrophilen umgesetzt werden. So bildet sich mit Tributylzinnchlorid das distannylierte Abfangprodukt **171** in Ausbeuten von bis zu 80 % (Schema 4.63). Als Nebenprodukte konnten lediglich das Edukt und das Abfangprodukt der Monolithiierung beobachtet werden. Mit Benzophenon konnte auf analoge Weise der Dialkohol **172** dargestellt werden. Im Gegensatz dazu führten Abfangreaktionen mit Trimethylchlorsilan aufgrund von Ummetallierungsreaktionen zu Produktgemischen.



Schema 4.63 Darstellung des distannylierten Phosphinoborans **171** und des Dialkohols **172** durch Dilithiierung der Dimethylverbindung **120**.

Analog lässt sich auch eine Kupplung der dilithiierten Verbindung zu der cyclischen Verbindung **173** durchführen. Die Umsetzung des lithiierten Phosphinoborans **169** mit getrocknetem Kupfer(II)chlorid führt so zur Darstellung der beiden Isomere *cis*-**173** und *trans*-**173** im ungefähren Verhältnis 1:1, wobei letzteres aus einer Lösung in Essigsäureethylester bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Kristalle gewonnen werden kann (Schema 4.64). Das Konformer des *trans*-Produktes mit beiden Phenylringen in axialer Position konnte nicht spektroskopisch identifiziert werden. Abb. 4.89 zeigt die Molekülstruktur des Kupplungsproduktes von dilithiiertem Phosphinoboran **173**, Tabelle 4.29 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die Verbindung **173** wurde bereits in kristalliner Form von Y. Morisaki et al. dargestellt, jedoch über die Lithiierung der Diphosphorverbindung und schlechterer Qualität.^[117]



Schema 4.64 Kupplung des dilithiierten Phosphinoborans zur cyclischen Verbindung **173**.

Das cyclische Phosphinoborane **173** kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, das durch Inversion zur cyclischen Verbindung aufgebaut wird. Zentrales Strukturmotiv von **173** bildet der P–C–C–P–C–C-Sechsring, der eine Sesselkonformation einnimmt. Die P–C-Bindungs-längen betragen dabei 1.8238(15) und 1.8228(14) Å und sind somit leicht verlängert gegenüber der lithiierten Verbindung, was auf geringere ionische Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

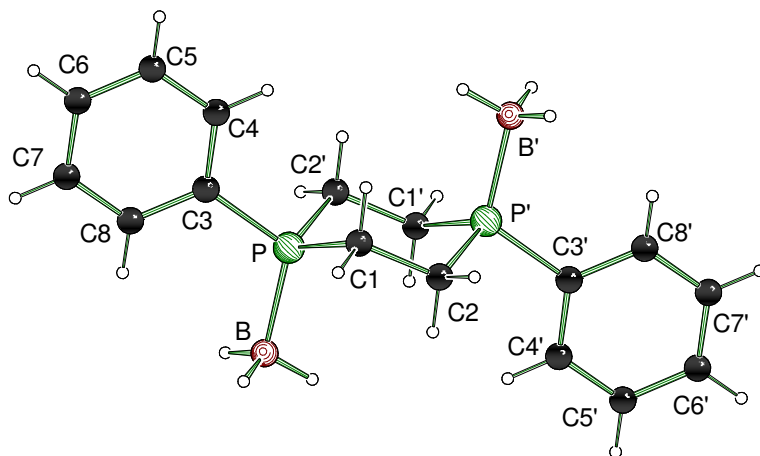


Abb. 4.89: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des cyclischen Phosphinoborans *trans*-**173** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (' entspricht der Symmetrieeoperation $-x+2, -y+1, -z+2$): P–B 1.9109(18), P–C(2') 1.8238(15), P–C(1) 1.8228(14), P–C(3) 1.8072(14); C(1)–P–C(2') 104.14(6), C(1)–P–B 112.48(8), C(3)–P–B 115.22(8), C(2')–P–B 113.06(8).

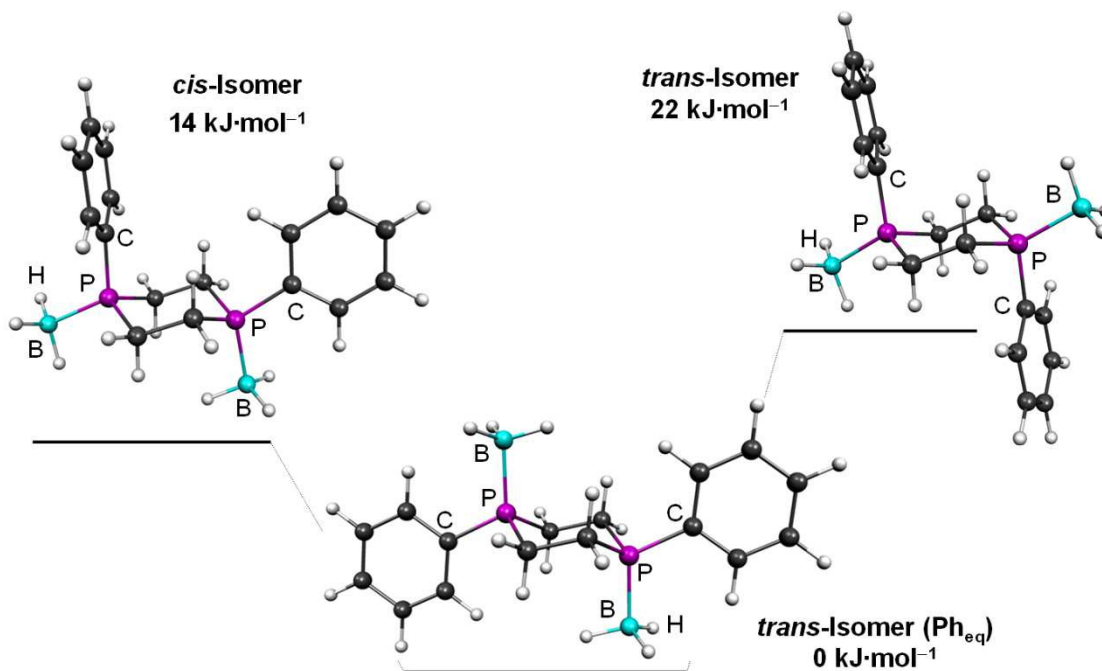


Abb. 4.90 Relative Energien der verschiedenen Isomere des cyclischen Phosphinoborans **173**; B3LYP/6-31+G(d).^[82]

Quantenchemische Berechnungen der möglichen *cis*- und *trans*-Isomere des Kupplungsproduktes **173** bestätigten die Begünstigung des *trans*-Diastereomers mit beiden Phenyl-Substituenten in äquatorialer Position. So zeigte dieses Isomer eine thermodynamische Begünstigung gegenüber dem *cis*-Isomer von $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und gegenüber dem *trans*-Isomer mit beiden Boraneinheiten in äquatorialer Position um $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abb. 4.90).

Um einen Einblick in die ablaufenden Prozesse der Dilithiierung zu erhalten wurden quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau durchgeführt.^[82] Hierbei sollten die Barrieren für die Mono- und Dilithiierung mit TMEDA als Lewis-Base und *tert*-Butyllithium bestimmt werden. Abb. 4.91 zeigt die Übergangszustände beider Deprotonierungsreaktionen. Für die Monolithiierung ergibt sich dabei eine Barriere von $61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, für die Dilithiierung eine Barriere von $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die ebenfalls geringe Barriere für die Abstraktion des zweiten Protons bestätigt somit den Verlauf der Reaktion auch bei tieferen Reaktionstemperaturen, wie im Experiment beobachtet wurde. Wie Abb. 4.91 zu entnehmen ist, werden beide Übergangszustände durch die Koordination des Lithiumatoms durch den Boranwasserstoff stabilisiert. Im Falle der Dilithiierung werden sogar zwei derartiger Kontakte ausgebildet, was schließlich in der relativ geringen Reaktionsbarriere resultiert.

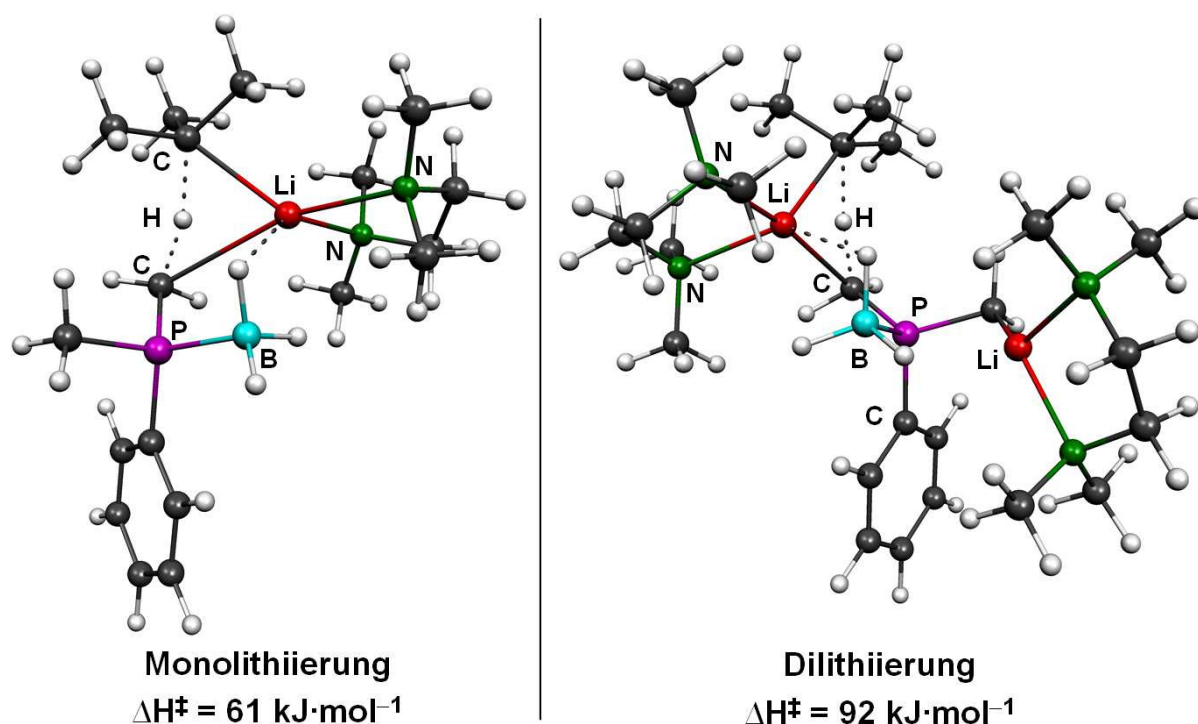
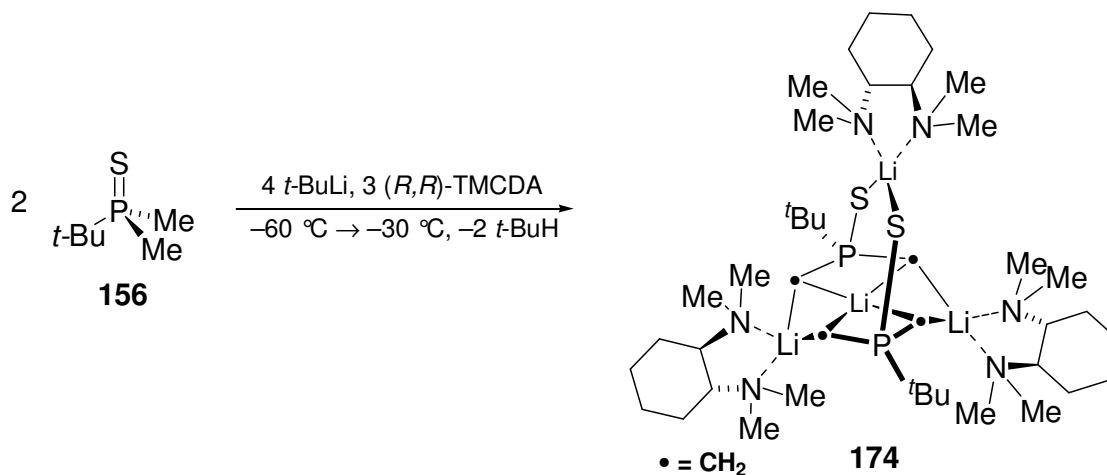


Abb. 4.91 Übergangszustände der Mono- und Dilithiierung des Phosphinoborans **x**; B3LYP/6-31+G(d).^[82]

Der energetische Unterschied von $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen Mono- und Dilithiierung des Dimethylphenylphosphinoborans **120** ist ausreichend groß, um eine selektive Mono-deprotonierung durch geeignete Wahl der Reaktionstemperatur durchführen zu können. Dies gewährleistet die Möglichkeit der asymmetrischen Deprotonierung bei sehr tiefen Temperaturen unter Ausschluss der Dilithiierung, die erst bei erhöhten Temperaturen stattfindet.

Phosphinsulfid

Eine analoge Dilithiierung wurde nicht nur für das Dimethylphenylphosphinoboran (**120**) festgestellt, sondern konnte auch an der *tert*-Butyl-substituierten Schwefelverbindung **156** durchgeführt werden. Bei der Lithiierung mit (*R,R*)-TMCDA als Liganden wurden dabei Kristalle mit analoger Zusammensetzung zum dilithiierten Phosphinoboran **170** erhalten. Die Deprotonierung erfolgte unter denselben Reaktionsbedingungen durch Aufwärmen einer Lösung des Phosphinsulfids **156** mit 2 Äquivalenten *t*-BuLi von -60°C auf -30°C (Schema 4.65). Abb. 4.92 zeigt die Molekülstruktur der dilithiierten Schwefelverbindung mit (*R,R*)-TMCDA **174**, Tabelle 4.29 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.65 Dilithiierung der Schwefelverbindung **156**.

Die dilithiierte Schwefelverbindung **174** kristallisiert im kubischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P4_132$. Der Aufbau der Molekülstruktur aus den einzelnen lithiierten Bausteinen entspricht jenem des dilithiierten Phosphinoborans mit zentralem Li–C–P–Achtring. Verbindung **174** weist jedoch eine Fehlordnung der lithiierten Kohlenstoffatome und Schwefelatome auf, so dass jede dieser Positionen zu gleichen Anteilen sowohl von einem Schwefel- als auch einem Kohlenstoffatom besetzt wird. Abb. 4.92 zeigt zur besseren Übersicht nur eine dieser Anordnungsmöglichkeiten.

Aufgrund der Fehlordnung ist **174** hochsymmetrisch. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein Sechstel der Molekülstruktur, die durch C_2 - und C_3 -Symmetrieelementen aufgebaut wird. Abb. 4.92 (rechts) veranschaulicht schematisch dieses Aufbauprinzip der Struktur aus der asymmetrischen Einheit (grün). Die C_2 -Achse verläuft hierbei durch die beiden Lithiumatome und führt so zum Aufbau des Cyclohexanrings und der zweiten Phosphoreinheit. Die C_3 -Achse durch die beiden Phosphoratome und dem zentralen Lithiumzentrum vervollständigt die Struktur durch den Aufbau der beiden weiteren (*R,R*)-TMCD-A-Einheiten, der *tert*-Butylgruppe und metallierten Zentren. Aufgrund dieser Symmetrie ist der zentrale Li–C–P-Achtring nicht planar, sondern deutlich abgewinkelt. Im Gegensatz zum Phosphinoboran **120** liegt somit keine lineare Anordnung der drei Lithiumatome vor, sondern entsprechend der C_3 -Symmetrie eine Abwinkelung von 120.0° . Die Li–C-Abstände betragen 2.293(16) und 2.393(17) Å und sind somit vergleichbar mit den Abständen des dilithiierten Phosphinoborans.

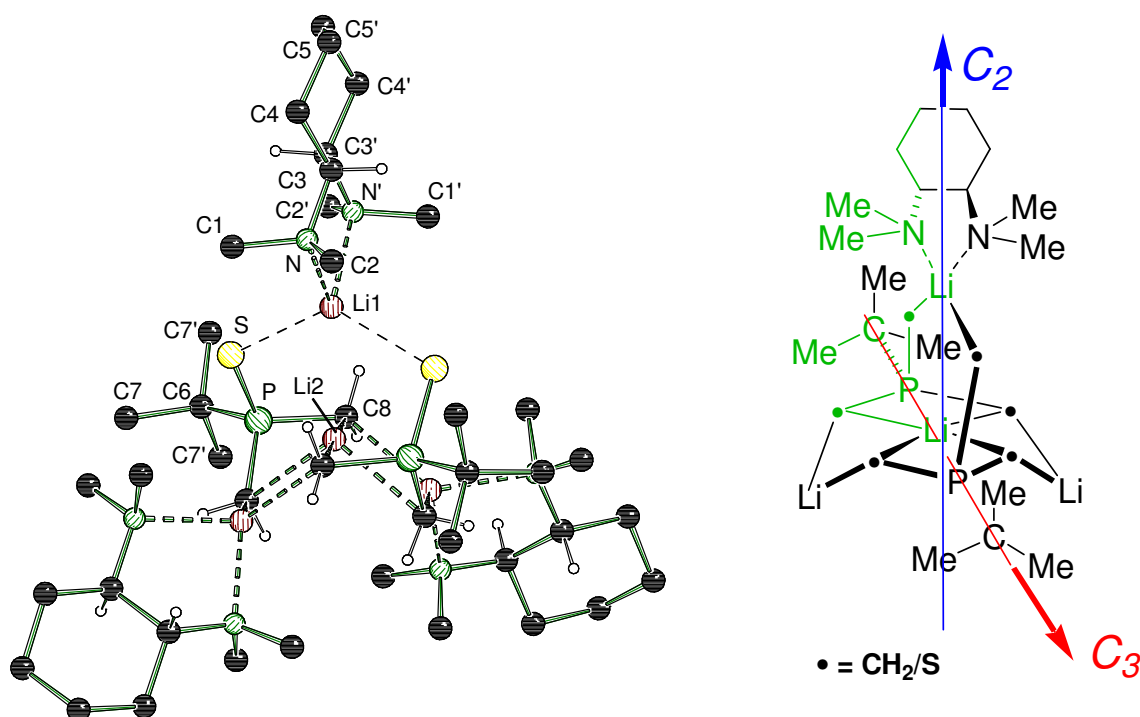


Abb. 4.92 (links) Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dilithiierten Schwefelverbindung **174** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Symmetrioperationen: $y-1/4, x+1/4, -z+1/4$; $-y+1, z+1/2, -x+1/2$; $-z+1/2, -x+1, y-1/2$; $z+1/4, -y+5/4, x-1/4$; $-x+3/4, -z+3/4, -y+3/4$): Li(1)–N 2.143(6), Li(1)–C(8) 2.293(16), Li(2)–C(8) 2.393(17), Li(1)–S 2.422(6), S–Li(2) 2.654(7); P–Li(2)–P' 180.0, P–Li(2)–Li(1) 90.0, C(8)–Li(1)–Li(2) 57.7(4), P–C(8)–Li(1) 126.3(8), P(1)–C(8)–Li(2) 71.6(5), Li(1)–Li(2)–Li(1)' 120.0. (rechts) Darstellung der Symmetrieelemente der Molekülstruktur der dilithiierten Schwefelverbindung.

Mit der Darstellung des dilithiierten Phosphinoborans **170** und Phosphinsulfids **174** konnte gezeigt werden, dass derartige Dimethylphosphorverbindungen aufgrund der Vorkoordination des Lithiumalkyls durch das Heteroatom am Phosphor bereitwillig eine Deprotonierung beider Methylgruppen eingehen. Hierbei ist zudem durch Einstellung der Reaktionstemperatur die selektive Durchführung der Mono- bzw. Dilithiierung möglich.

4.6 Weitere behandelte Themen und Kooperationsprojekte

Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse umfassen kurz weitere Resultate, die in Kooperationsprojekten während der Doktorarbeit erarbeitet wurden. Genauere Informationen finden sich in den entsprechenden Veröffentlichungen.

4.6.1 Elektronische Stabilisierungseffekte in Methyllithium-Strukturen

Aufgrund des überwiegend ionischen Charakters der Li–C-Bindung wird die Struktur- bildung lithiumorganischer Verbindungen überwiegend von elektrostatischen Wechselwirkungen geprägt. Hierbei geht man davon aus, dass jeweils die Struktur gebildet wird, in der sich am meisten entgegengesetzte Ladungen gegenüberstehen und dabei die sterische Abstoßung der Substituenten des Liganden und Lithium- organyls ein Minimum erreicht. Damit wird beispielsweise begründet, warum gerade trimere Strukturen gegenüber einer dimeren oder tetrameren Struktur stark benachteiligt wird und daher nur äußerst selten auftritt. Ferner wird angenommen, dass mit dem Aufbrechen der oligomeren Lithiumorganyle eine Zunahme der Reaktivität aufgrund der Ladungskonzentration auf weniger Atome einhergeht. Jedoch gibt es noch keine experimentellen Belege, die diese Annahme untermauern. Neben den überwiegend ionischen Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumkation und dem Carbanion, werden noch weitere Stabilisierungseffekte in Lithiumalkyl- strukturen diskutiert, allem voran eine Art von Lithium-argostische Wechsel- wirkungen. Im Experiment werden diese als Ursache für kurze Li–C β - und Li–H- Abstände aufgeführt. Bekannte Beispiele sind hierfür (*n*-BuLi) $_6$ and (*t*-BuLi) $_4$, mit ekliptischer Stellung der jeweiligen Alkylgruppe zum Lithiumatom.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *M. Kaupp* sollte daher die Frage nach derartigen agostischen Wechselwirkungen und der Reaktivitätssteigerung durch Deaggregation genauer untersucht werden. Hierfür wurde zunächst Methyllithium gewählt, da in diesem keine weiteren elektronischen Einflüsse durch Substituenten am Lithiumorganyl einwirken können. Grundlage der theoretischen Untersuchungen sollten strukturelle Studien weiterer Methyllithiumaddukte bilden.^[92]

Im Zusammenhang mit Untersuchungen des Koordinationsvermögens des cycli- schen Liganden, 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**) (vgl. Kapitel 4.2.2), konnten aus einer Lösung des Liganden mit Methyllithium in Diethylether/Pentan Kristalle des tetrameren (MeLi·Et $_2$ O) $_4$ (**175**) isoliert werden. Die Kristalle erwiesen sich beim Präparieren als äußerst reaktiv und zerfielen bereits am etwa –30 °C in ein

Pulver. Abb. 4.93 zeigt die Molekülstruktur des Tetramers, Tabelle 4.30 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die tetramere Diethyletherstruktur wurde bereits auf der Grundlage von NMR-Studien vorgeschlagen.^[118]

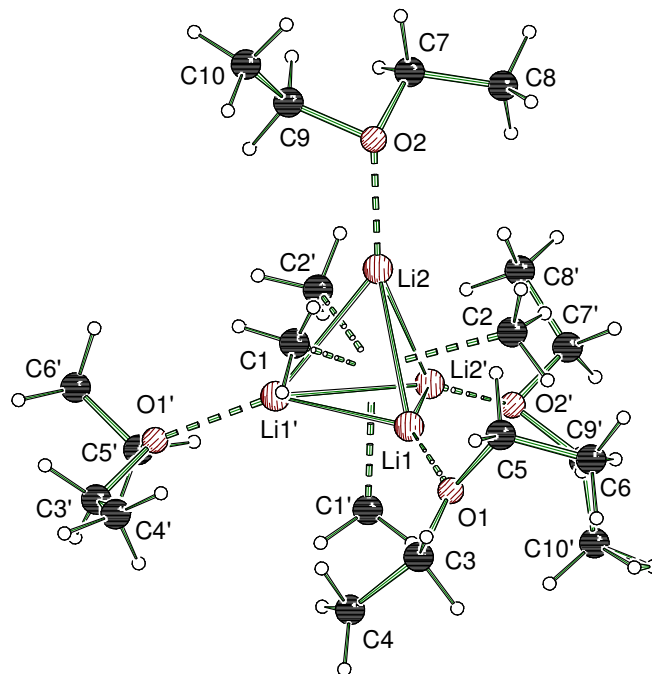


Abb. 4.93 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $(\text{MeLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_4$ (**175**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (' entspricht der Symmetrieoperation $-x, y, -z+3/2$): C(1)–Li(1') 2.249(5), C(1)–Li(1) 2.263(5), C(1)–Li(2) 2.264(5), C(2)–Li(2') 2.254(5), C(2)–Li(2) 2.265(5), C(2)–Li(1) 2.267(5), Li(1)–O(1) 2.006(4), Li(1)–Li(1') 2.525(7), Li(1)–Li(2') 2.565(5), Li(1)–Li(2) 2.584(5), Li(2)–O(2) 2.008(4), Li(2)–Li(2') 2.532(7), Li(2)–Li(1') 2.565(5); Li(1')–C(1)–Li(1) 68.06(17), Li(1')–C(1)–Li(2) 69.29(13), Li(1)–C(1)–Li(2) 69.63(14), Li(2')–C(2)–Li(2) 68.16(17), Li(2')–C(2)–Li(1) 69.14(13), Li(2)–C(2)–Li(1) 69.54(1), C(1')–Li(1)–C(2) 107.07(17), C(1)–Li(1)–C(2) 106.33(17), C(2')–Li(2)–C(1) 106.97(16), C(1)–Li(2)–C(2) 106.36(16), Li(2')–Li(2)–Li(1) 60.17(13), Li(1')–Li(2)–Li(1) 58.72(17), Li(2')–Li(2)–Li(1) 60.91(13), Li(1')–Li(1)–Li(2) 60.27(13), Li(2')–Li(1)–Li(2) 58.91(17), Li(1')–Li(1)–Li(2') 61.01(12).

$(\text{MeLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_4$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül des Tetramers, das den typischen Li_4 -Tetraeder als Grundkörper aufweist. Die Li–Li-Abstände des Tetraeders betragen dabei 2.525(7) und 2.565(5) Å mit Innenwinkeln von 58.72(17) bis 61.01(12)°. Typisch für tetramere lithiumorganische Verbindungen werden die Li_3 -Flächen von den Methanideinheiten μ_3 -überkappt. Die Lithiumatome besitzen dabei eine abgesättigte Koordinationssphäre durch zusätzliche Koordination der Diethylethermoleküle. Die Li–C-Abstände variieren dabei zwischen 2.249(5) und 2.267(5) Å und liegen somit im Bereich bekannter oligomerer Lithiumalkyle. Eine analoge tetramere Struktur bildet Methyllithium mit THF aus. Auch hier wird die Koordinationssphäre des Lithiums durch die Koordination des Ethers abgesättigt.

Hinsichtlich einer möglichen stabilisierenden agostischen Wechselwirkung zwischen dem Lithium und den Wasserstoffen der Methylgruppe in $(\text{MeLi} \cdot \text{Et}_2\text{O})_4$ ist zu erkennen, dass die Wasserstoffe eine Art Zwischenposition zwischen einer gestaffelten und einer ekliptischen Konformation einnehmen. Dabei wurden alle Methylwasserstoffe bei der Strukturverfeinerung von **175** direkt aus der Differenz-Fourier-Karte entnommen. Im Gegensatz dazu wurde für die dreidimensionale Grundstruktur des Methyllithium eine rein ekliptische Anordnung der Wasserstoffatome beschrieben.^[11]

Zur genaueren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften kleinerer Addukte wurde Methyllithium mit einer racemischen Mischung des Diamins TMCDa umgesetzt. Dabei bildeten sich bei -78°C farblose Kristalle der dimeren Verbindung $(\text{MeLi} \cdot \text{trans-TMCDa})_2$ (**176**). Abb. 4.94 zeigt die Molekülstruktur des Dimers, Tabelle 4.30 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

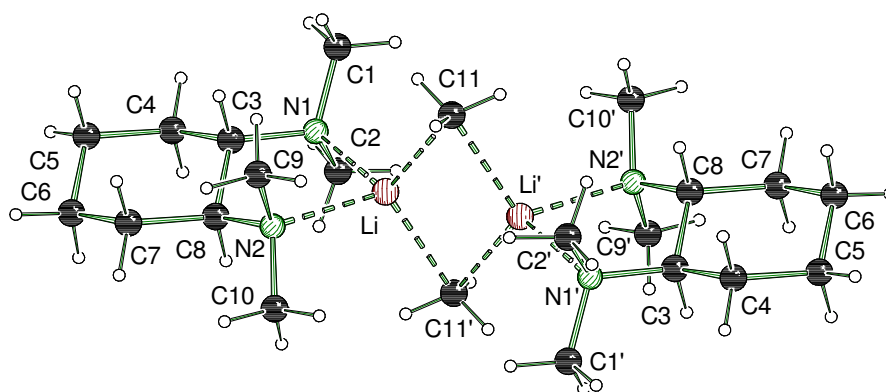


Abb. 4.94 Molekülstruktur und Nummerierungsschema $(\text{MeLi} \cdot \text{trans-TMCDa})_2$ (**176**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (‘ entspricht der Symmetrieoperation x, y, z): Li–C(11) 2.210(5), Li–C(11)’ 2.204(5), Li–N(1) 2.162(4), Li–N(2) 2.112(4), Li–Li’ 2.374(8); Li–C(11)–Li’ 65.08(18), N(2)–Li(1)–N(1) 83.35(15), N(2)–Li(1)–C(11) 112.99(19), N(1)–Li(1)–C(11) 115.9(2), N(2)–Li(1)–C(11)’ 112.2(2), N(1)–Li(1)–C(11)’ 113.5(2); C(11)–Li(1)–C(11)’ 114.92(18).

$(\text{MeLi} \cdot \text{trans-TMCDa})_2$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül des C_i -symmetrischen Dimers. Interessanterweise werden beide Enantiomere – (*R,R*)-TMCDa und (*S,S*)-TMCDa – in die Molekülstruktur eingebaut. Zentrales Strukturmotiv bildet der für dimere Lithiumalkyle typische Li–C–Li–C-Vierring, der aufgrund der Inversions-symmetrie des Moleküls keine Abweichung von der Planarität (Winkelsumme: 360°) zeigt. Die Li–C-Abstände betragen 2.210(5) und 2.204(5) Å, die Li–N-Abstände 2.162(4) und 2.112(4) Å und sind somit vergleichbar mit anderen Dimerstrukturen.^[7] Eine analoges Dimer zu **176** konnte bereits in Vorarbeiten im Rahmen der eigenen

Diplomarbeit mit dem enantiomerenreinen (*R,R*)-TMCDA isoliert werden, jedoch ohne die hier erhaltene C_i -Symmetrie.

Hinsichtlich möglicher Li–H-agostischer Wechselwirkungen sind im Gegensatz zu dieser Struktur alle Methylwasserstoffatome in $(\text{MeLi} \cdot \text{trans-TMCDA})_2$ gestaffelt zu den Lithiumatomen ausgerichtet. Die Wasserstoffatome konnten dabei bei der Strukturverfeinerung direkt aus der Differenz-Fourier-Karte entnommen werden. Derartige unterschiedliche Anordnungen der Wasserstoffatome wurden auch für die Methyllithiumdimere mit (–)-Sparteïn (**8**) und dem (+)-Sparteïn-Surrogat (**40**) beobachtet. Während das (–)-Sparteïn-Addukt jeweils ein ekliptisches Wasserstoffatom aufweist, sind im (+)-Sparteïn-Surrogat-Addukt alle Wasserstoffatome gestaffelt angeordnet. Abb. 4.95 zeigt einen Überblick über die bisher in der Literatur bekannten dimeren Methyllithiumaddukte in Hinblick auf die Anordnung der Methylwasserstoffatome und der zentralen Li–C–Li–C-Einheit.

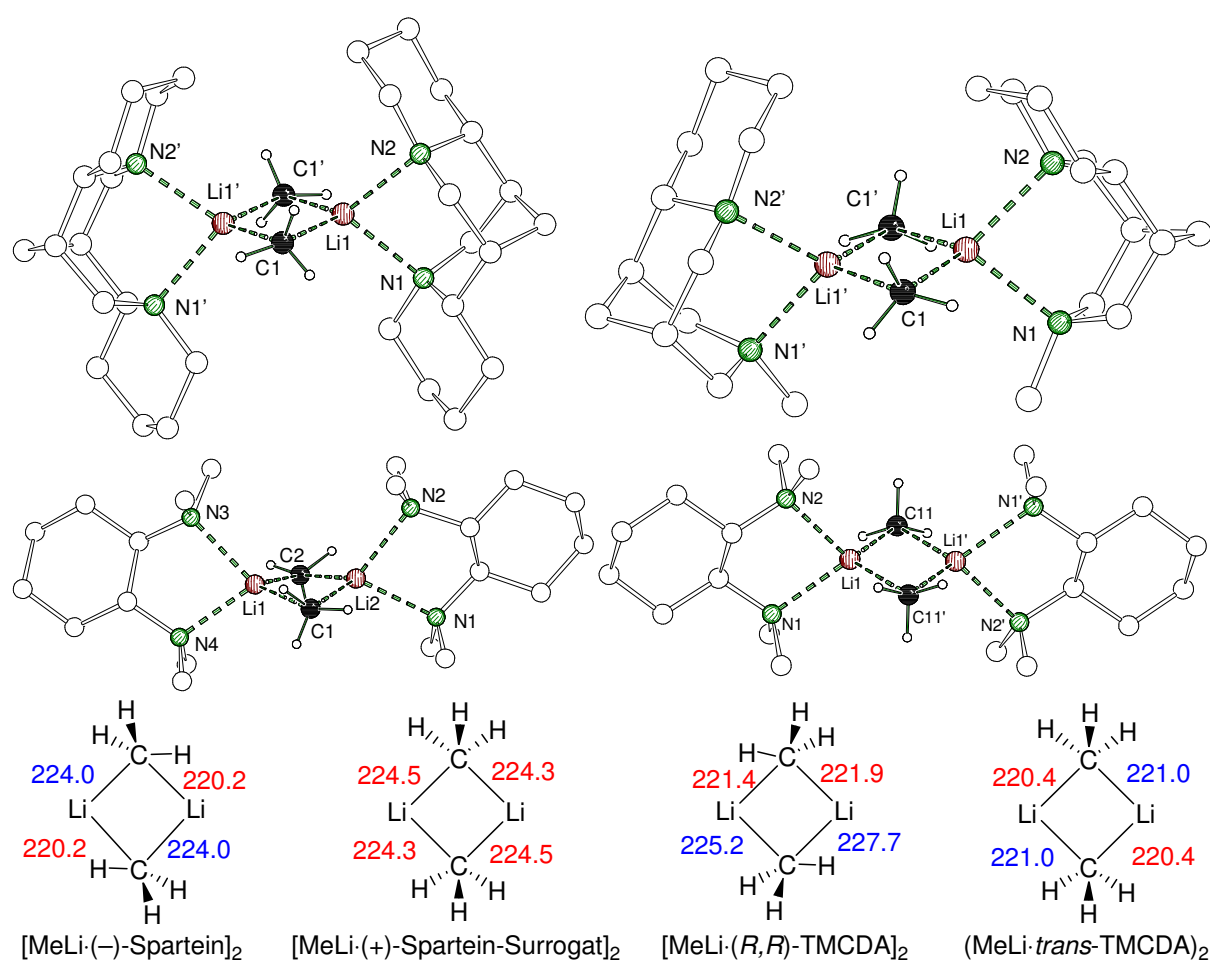


Abb. 4.95 Vergleich der Anordnung der Wasserstoffatome relativ zum Lithiumatom und der zentralen Li–C–Li–C-Einheit in dimeren Methyllithiumaddukten.

Tabelle 4.30 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der beiden Methyllithiumstrukturen **175** und **176**.

Strukturbezeichnung	(MeLi·Et ₂ O) ₄ (175)	(MeLi· <i>trans</i> -TMCD ₂) ₂ (176)
Summenformel	C ₂₀ H ₅₂ O ₄ Li ₄	C ₂₂ H ₅₀ N ₄ Li ₂
Formelmasse	384.38 g·mol ⁻¹	384.54 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (15)	P2 ₁ /c (14)
Zelldimension	a = 18.26(2) Å b = 11.030(15) Å c = 15.67(2) Å β = 112.86(2)°	a = 10.026(2) Å b = 8.0191(16) Å c = 16.440(3) Å β = 106.74(3)°
Zellvolumen	2908(7) Å ³	1265.7(4) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
berechnete Dichte	0.878 mg·m ⁻³	1.009 mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient μ	0.055 mm ⁻¹	0.058 mm ⁻¹
F(000)	864	432
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.10 mm ³	0.30 x 0.10 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	2.21 bis 25.00°	2.12 bis 24.99°
Indexbereich	-20<h<21 -12<k<13 -18<l<18	-9<h<11 -9<k<8 -19<l<19
Anzahl gemessener Reflexe	11043	6981
Unabhängige Reflexe	2563 [<i>R</i> _{int} = 0.0635]	2230 [<i>R</i> _{int} = 0.0615]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2563 / 0 / 212	2230 / 1 / 147
Goodness-of-fit an F ²	1.017	1.056
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0674, <i>wR</i> 2 = 0.1994	<i>R</i> 1 = 0.0747, <i>wR</i> 2 = 0.1777
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0985, <i>wR</i> 2 = 0.2240	<i>R</i> 1 = 0.0959, <i>wR</i> 2 = 0.1919
Restelektronendichte	0.202 und -0.158 e·Å ⁻³	0.271 und -0.194 e·Å ⁻³

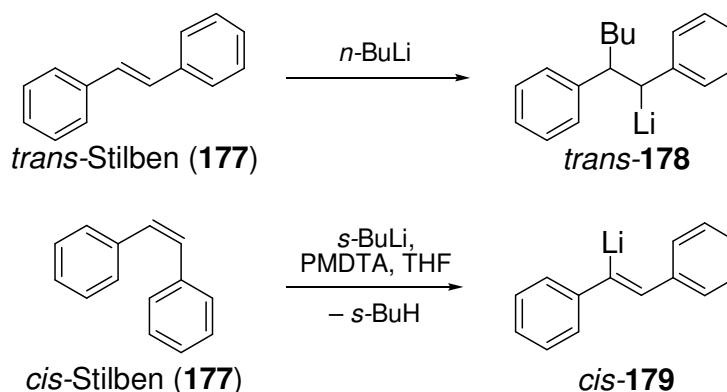
Quantenchemische Berechnungen sollten nun genauer untersuchen, inwiefern die Anordnung der Methylgruppen in den Methyllithiumstrukturen auf agostische Wechselwirkung zurückzuführen ist und inwieweit dies zu einer weiteren Stabilisierung führt. Zudem sollte anhand von NBO- und QTAIM-Studien die Reaktivitätszunahme durch Deaggregation und der damit verbundenen Ladungskonzentration belegt werden.^[92]

Die im Arbeitskreis von *M. Kaupp* durchgeführten Studien zeigten dabei nur eine geringe agostische Wechselwirkung zwischen den α -Wasserstoffatomen und den Lithiumatomen. Hierbei ergaben sich für unterschiedliche Methyllithiumaddukte – Monomer, Dimer, Tetramer sowie mit und ohne Lewis-Base – nach störungstheoretischen Analysen auf NBO-Basis eine Stabilisierung durch die ekliptische Anordnung von maximal $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zur gestaffelten Anordnung. Dieser Energiegewinn ist relativ gering, insbesondere vor dem Hintergrund konkurrierender sterischer Effekte.

Bei Untersuchung der Deaggregation und der damit einhergehenden Reaktivitätszunahme ergab sich interessanterweise keine Korrelation zwischen den NBO-Ladungen und dem Aggregationsgrad. Anhand der erhaltenen Werte konnte somit keine Ladungskonzentration bei Deaggregation der oligomeren Strukturen festgestellt werden, was häufig als Ursache für die hohe Reaktivität kleiner Addukte aufgeführt wird. Stattdessen zeigte bspw. $(\text{MeLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_4$ (**175**) ähnliche Ladungen am Kohlenstoff- (-1.446) und Lithiumatom (0.824) wie das dimere $(\text{MeLi}\cdot\text{trans-TMCDA})_2$ (**176**) mit -1.399 bzw. 0.829 . Diesen Berechnungen zufolge kann die Reaktivitätszunahme nicht auf eine zunehmende Ladungskonzentration zurückgeführt werden, sondern ist wahrscheinlich allein Ursache der freieren Zugänglichkeit der reaktiven Zentren in den deaggregierten Addukten.

4.6.2 Carbolithiierung versus Deprotonierung von *cis*-Stilben

In der Organolithiumchemie sind Alkene für ihre Reaktivität gegenüber Carbolithierungsreaktionen bekannt, die vielfach als Startreaktion zur folgenden anionischen Polymerisation dienen. Durch Stabilisierung der gebildeten lithiierten Intermediate, wie bspw. durch funktionelle Gruppen, lässt sich die anionische Polymerisation verhindern. So geht u.a. auch *trans*-Stilben (*trans*-**177**) eine Carbolithiierung mit *n*-Butyllithium zu der lithiierten Verbindung **178** ein.^[119] Untersuchungen der Arbeitsgruppe von D. F. O'Shea zeigten hingegen eine völlig andere Reaktivität für das *cis*-Isomer, *cis*-**177**. So wurde hier anstelle der Additionsreaktion eine selektive Deprotonierung von *cis*-Stilben beobachtet, das sofort in das entsprechende *trans*-Produkt (*trans*-**179**) isomerisiert (vgl. Schema 4.66).^[120] Auch funktionalisierte Stilbenderivate zeigten eine analoge Reaktivität unter Bevorzugung der Deprotonierungsreaktion und selektiver Bildung eines Regioisomers.^[120,121]



Schema 4.66 Carbolithiierung und Deprotonierung von *trans*- und *cis*-Stilben (**177**).

Diese unterschiedlichen Reaktivitäten von *cis*- und *trans*-Stilben (**177**) gegenüber Lithiumalkylen sowie die leichte *Z-E*-Isomerisierung des lithiierten Intermediats sollten daher genauer untersucht werden. Hierzu wurden quantenchemische Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau zur Deprotonierung und Carbolithiierung von *cis*- und *trans*-Stilben (**177**) durchgeführt mit Methyllithium und TMEDA (**5**) als Lewis-Base-Addukt. Dabei zeigten die Übergangszustände für *trans*-Stilben die erwartete, energetische Begünstigung der Addition um 13 kJ·mol⁻¹ gegenüber der Lithierungsreaktion. Für *cis*-Stilben ergaben sich hingegen entgegengesetzte energetische Verhältnisse. So besitzt hier die H-Abstraktion zu **179** eine um 6 kJ·mol⁻¹ niedrigere Reaktionsbarriere als die alternative Carbolithiierung. Die Ursache für diese unterschiedliche Reaktivität lässt sich deutlich an den beiden Übergangszuständen erkennen, die in Abb. 4.96 dargestellt sind. Für die Annäherung des MeLi-TMEDA-Adduktes zur Carbolithiierung ist so eine starke Verdrillung des *cis*-Stilbens nötig, so dass sich eine nahezu senkrechte Anordnung

beider Phenylringe zueinander ergibt. Dies führt schließlich zum Verlust der Resonanzenergie und daher zur energetischen Benachteiligung gegenüber der Deprotonierung.

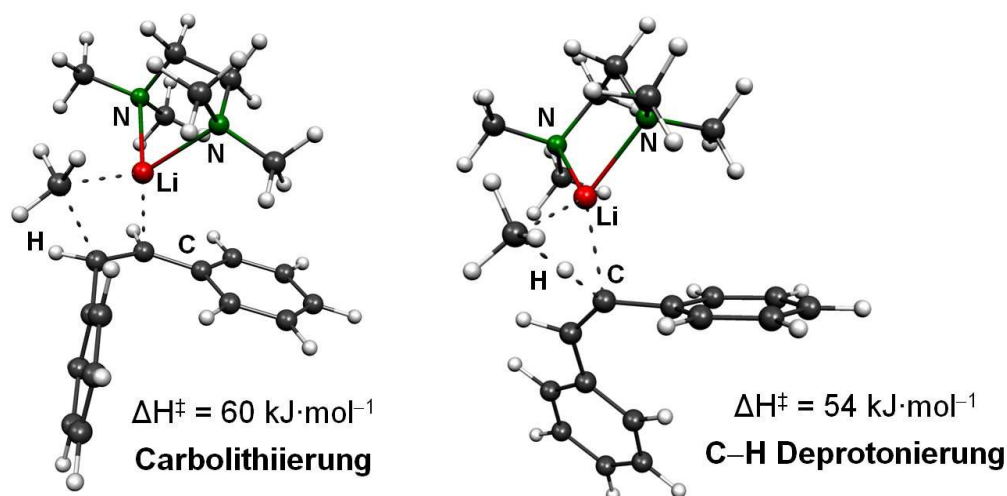


Abb. 4.96 Carbolithiierung versus Deprotonierung von *cis*-Stilben (*cis*-177) mit Methyllithium-TMEDA; B3LYP/6-31+G(d).

Die spontane Isomerisierung des durch die Lithiierung erhaltenen (*Z*)-1-Lithio-1,2-diphenylethen (*cis*-179) in das *trans*-Isomer lässt sich ebenfalls anhand quantenchemischer Berechnungen des entsprechenden Anions verstehen. So ergibt sich hierbei eine Begünstigung des *trans*-Anions um $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einer Isomerisierungsbarriere von gerade einmal $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die auch bei tiefen Temperaturen analog zum Experiment leicht überwunden werden kann (Abb. 4.97). Die energetische Benachteiligung des *cis*-Anions ist auf die sterische Abstoßung der beiden Phenylringe zurückzuführen. Die Berechnungen erklären somit die experimentell beobachteten Selektivitäten.

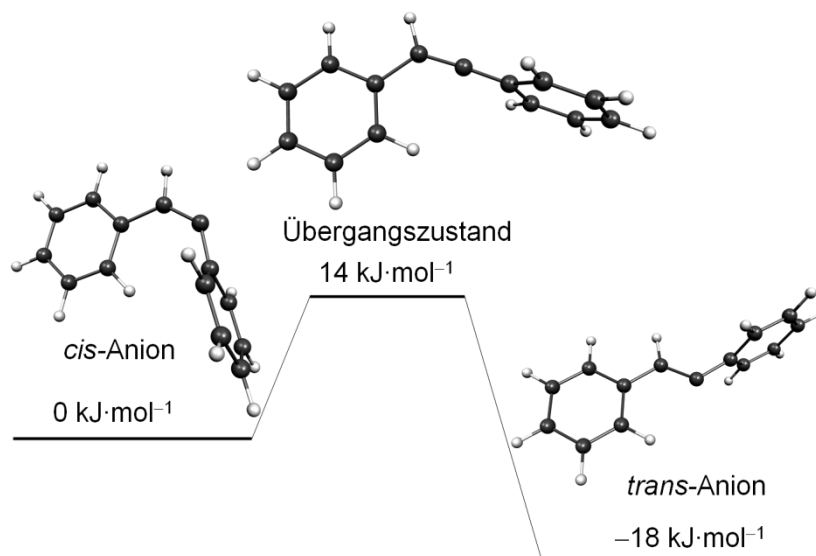
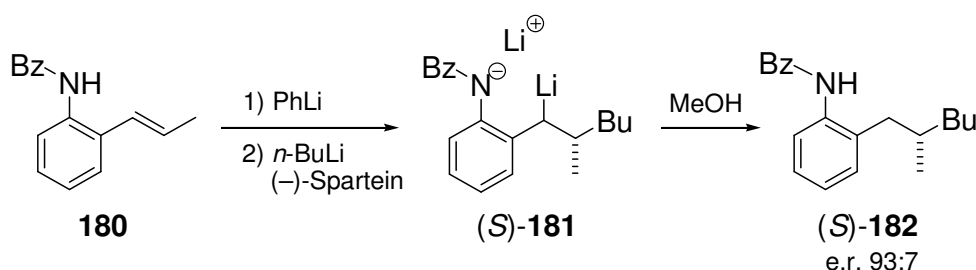


Abb. 4.97 Relative Energien der Isomerisierung des *cis*-Anions *cis*-179 von deprotoniertem Stilben zu dem *trans*-Isomer *trans*-179; B3LYP/6-31+G(d).

4.6.3 Asymmetrische Carbolithiierung

Die Addition von Lithiumalkylen an unterschiedlich substituierte Doppelbindungen führt zur Bildung eines neuen Stereozentrums. Entsprechend wurden analog zu den bekannten Deprotonierungsreaktionen asymmetrische Carbolithiierungsreaktionen mit chiralen Lithiumalkyladdukten entwickelt (vgl. Kapitel 2.3.4). Aufgrund der konkurrierenden anionischen Polymerisation sind bisher jedoch nur wenige Beispiele für diesen Reaktionstyp bekannt. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *D. F. O'Shea* sollte ein genauerer Einblick in derartige asymmetrische Carbolithiierungsreaktionen gewonnen werden. Vorhergehende Arbeiten hatten so bereits gezeigt, dass (*E*)-Benzyl-(2-propenylaryl)amin (**180**) eine selektive Addition mit *n*-Butyllithium und (–)-Sparteïn zu (*S*)-**181** mit Enantioselektivitäten von bis zu e.r. = 93:7 eingeht (Schema 4.67) unter intermediärer Bildung des entsprechenden Lithiumamids mit Phenyllithium.^[122]



Schema 4.67 Asymmetrische Carbolithiierung von *E*-Benzyl-(2-propenylaryl)amin (**180**) mit *n*-Butyllithium und (–)-Sparteïn.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und einem besseren Verständnis der beobachteten Selektivitäten sollte daher die intermediäre Lithiumspezies isoliert werden. Aus einer Mischung der Propenylverbindung **180** in Pentan/Diäthylether mit Phenyllithium konnte so das dimere Lithiumamid **183** isoliert werden, während mit *n*-Butyllithium und TMEDA in Pentan/Toluol die monomere Verbindung **184** isoliert werden konnte. Abb. 4.99 zeigt die Molekülstrukturen beider Lithiumamide, Tabelle 4.31 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Von der dimeren Verbindung **183** konnten lediglich Kristalle minderer Qualität erhalten werden, so dass auf eine genaue Diskussion der Bindungsverhält-

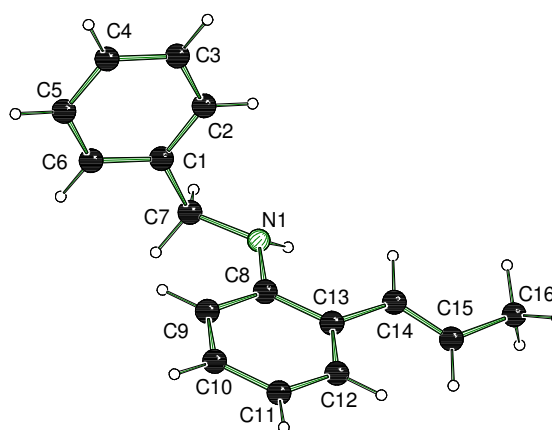


Abb. 4.98 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des freienamins (**180**) im Kristall (Schakal-Darstellung)^[79].

nisse verzichtet wird. Auch das freie Amin **180** konnte in kristalliner Form gewonnen (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$) werden (Abb. 4.98, Tabelle 4.31).

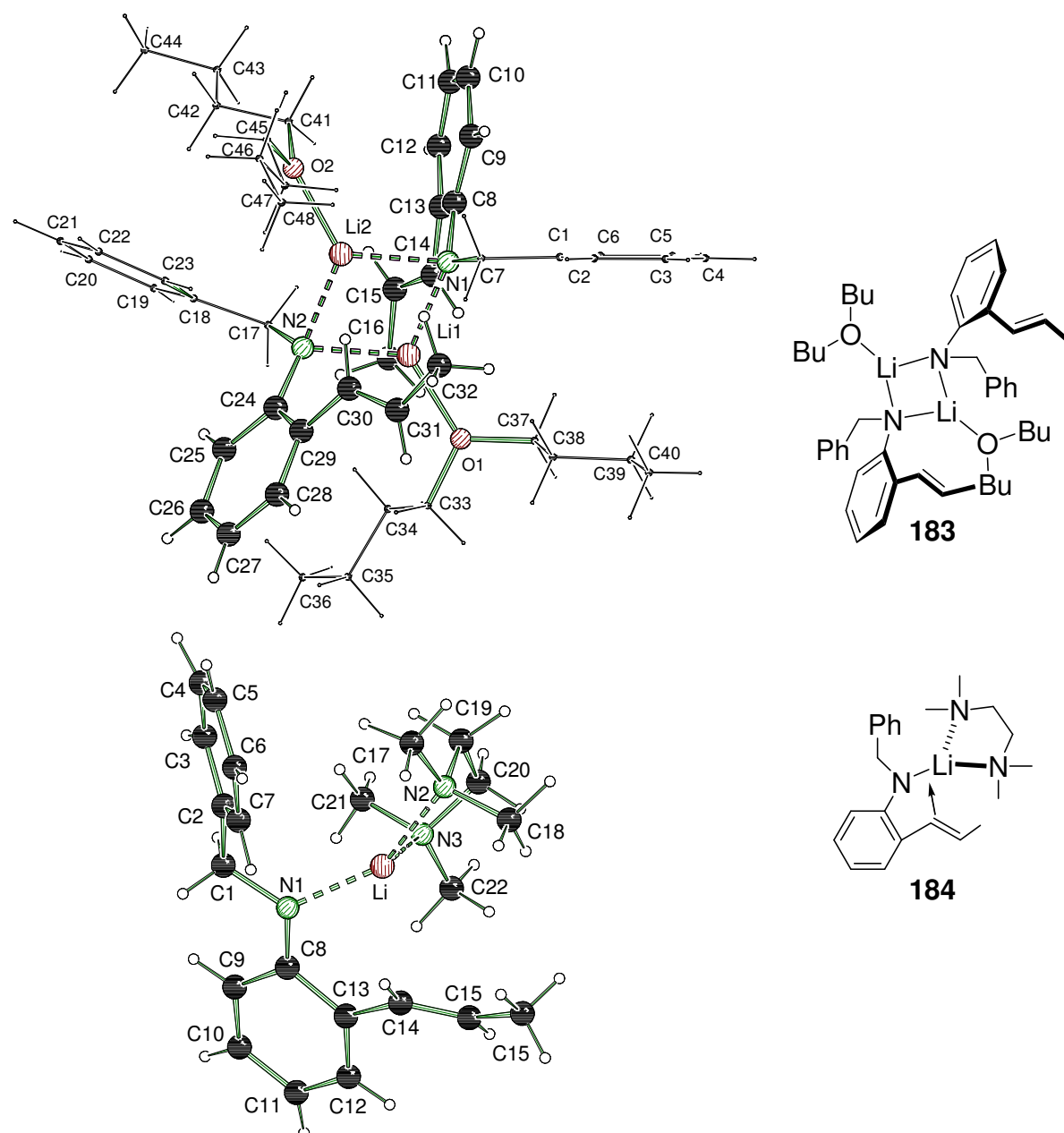


Abb. 4.99 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des dimeren (oben) und monomeren Lithium-amids **183** und **184** im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **Dimer 183**: Li(1)–N(1), 1.968(6); Li(1)–N(2), 2.047(5); Li(2)–N(2), 1.986(6); Li(2)–N(1), 2.085(5); Li(1)–O(1), 1.895(6); Li(2)–O(2), 1.889(6); N(1)–Li(1)–N(2), 107.0(3); N(1)–Li(1)–Li(2), 55.33(18); N(2)–Li(1)–Li(2), 51.76(18); N(2)–Li(2)–N(1), 104.9(2); N(2)–Li(2)–Li(1), 54.05(18); N(1)–Li(2)–Li(1), 50.95(17); Li(1)–N(1)–Li(2), 73.7(2); Li(2)–N(2)–Li(1), 74.2(2). **Monomer 184**: Li–N(1), 1.944(7); Li–N(3), 2.050(7); Li–N(2), 2.092(7); C(14)–Li, 2.602(7); N(1)–Li–N(3), 115.7(3); N(1)–Li–N(2), 143.8(4); N(3)–Li–N(2), 87.9(3). (rechts) Schematische Darstellungen beider Strukturen.

Tabelle 4.31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des freien Amins **180** und des dimeren und monomeren Lithiumamids **183** und **184**.

Strukturbezeichnung	Freies Amin 180	Dimeres Lithiumamid 183	Monomeres Lithiumamid 184
Summenformel	$C_{16}H_{17}N$	$C_{48}H_{68}Li_2N_2O_2$	$C_{22}H_{32}LiN_3$
Formelmasse	$223.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$718.92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$345.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$ (14)	$P\bar{1}$ (2)	$Pna2_1$ (33)
Zelldimension	$a = 5.0465(11) \text{ Å}$	$a = 11.716(6) \text{ Å}$	$a = 16.057(4) \text{ Å}$
	$b = 17.858(4) \text{ Å}$	$b = 15.187(8) \text{ Å}$	$b = 17.034(4) \text{ Å}$
	$c = 13.926(3) \text{ Å}$	$c = 15.675(8) \text{ Å}$	$c = 7.8083(19) \text{ Å}$
		$\alpha = 97.124(9)^\circ$	
	$\beta = 94.094(5)^\circ$	$\beta = 104.899(9)^\circ$	
		$\gamma = 101.040(8)^\circ$	
Zellvolumen	$1251.8(5) \text{ Å}^3$	$2601(2) \text{ Å}^3$	$2135.7(9) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro	$Z = 4$	$Z = 2$	$Z = 4$
berechnete Dichte	$1.185 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$0.918 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.074 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.068 mm^{-1}	0.054 mm^{-1}	0.063 mm^{-1}
F(000)	480	784	752
Kristallgröße	$0.30 \times 0.2 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Messbereich σ	1.86 bis 24.99°	1.39 bis 24.00°	1.74 bis 24.00°
Indexbereich	$-6 < h < 6$	$-13 < h < 13$	$-18 < h < 18$
	$-21 < k < 21$	$-17 < k < 17$	$-19 < k < 19$
	$16 < l < 16$	$0 < l < 17$	$-8 < l < 8$
Anzahl gemessener Reflexe	15436	8164	27864
Unabhängige Reflexe	2182 [$R_{\text{int}} = 0.07330$]	8164 [$R_{\text{int}} = 0.0000$]	3343 [$R_{\text{int}} = 0.0864$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	2182 / 0 / 159	8164 / 0 / 493	3343 / 1 / 363
Goodness-of-fit on F^2	1.015	1.001	1.061
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0488$	$R1 = 0.0682$	$R1 = 0.0646$
	$wR2 = 0.0953$	$wR2 = 0.1597$	$wR2 = 0.1792$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0741$	$R1 = 0.1300$	$R1 = 0.0659$
	$wR2 = 0.1038$	$wR2 = 0.1822$	$wR2 = 0.1803$
Restelektronendichte	0.161 und $-0.144 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.175 und $-0.175 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.197 und $-0.156 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Das dimere Addukt **183** kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur besteht aus zwei Molekülen des Lithiumamids, dessen Lithiumatome durch die beiden Ethermoleküle koordiniert werden. Zentrales Strukturmotiv bildet ein Li–N–Li–N-Vierring, in dem die Lithiumatome eine Dreifachkoordination aufweisen mit zwei Kontakten zu den metallierten Stickstoffatomen und einem zu dem Sauerstoffatom des Ethermoleküls. Die langen Li–C-Abstände weisen nicht auf eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumatom und der Doppelbindung hin. Das monomere Lithiumamid **184** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $Pna2_1$. Auch hier besitzt das Lithiumatom nur drei Kontakte, einen zum metallierten Stickstoffatom und zwei zu den Stickstoffatomen des Liganden. Auch hier ist keine Wechselwirkung zwischen dem Lithium und der C–C-Doppelbindung erkennbar. Der Li–C14 Abstand ist mit [2.602(7) Å] deutlich länger als typische Li–C-Kontakte. Die Li–N-Abstände variieren zwischen 1.944(7) und 2.092(7) Å und sind somit vergleichbar mit bekannten Lithiumamidstrukturen.^[99]

Berücksichtigt man die Carbolithiierung von *E*-benzyl-(2-propenylaryl)amin (**180**), so stellt das TMEDA-Addukt **184** ein potentielles Intermediat der Additionsreaktion dar. Aus der Struktur ist deutlich erkennen, dass aufgrund der Abschirmung durch die Amidfunktion lediglich eine Seite der Doppelbindung zugänglich ist für den Angriff eines weiteren Lithiumalkyls. Um weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurden DFT Studien auf dem M052X/6-31+G(d)-Niveau durchgeführt. Diese zeigten eine Barriere von lediglich 29 kJ·mol⁻¹ für die Addition eines MeLi-TMEDA-Adduktes an das Lithiumamid **184**. Die geringe Reaktionsbarriere bestätigt den Ablauf der Reaktion bereits bei sehr tiefen Temperaturen.

Betrachtet man die asymmetrische Carbolithiierung von **180** so kann auch hier das Lithiumamid **184** als entscheidendes Intermediat betrachtet werden, indem man hierbei TMEDA durch den chiralen Liganden, (–)-Sparteïn (**8**) ersetzt. Die Stereoselektivität der Addition wird dann durch das am Amid koordinierende (–)-Sparteïnmolekül **185** und durch die Orientierung der Propenyleinheit bestimmt. Interessanterweise kann man bereits im Edukt eine Vorzugsausrichtung beider Einheiten zueinander erkennen. Dabei sind insgesamt acht verschiedene Anordnungen von **185** möglich, die sich in der Orientierung der Amidfunktion – oberhalb bzw. unterhalb der Aromatenebene – der Ausrichtung der Doppelbindung zum Aromaten – *cis* oder *trans* zur Amidfunktion – und in der Ausrichtung des (–)-Sparteïnliganden relativ zu dieser unterscheiden. Wie die Berechnungen deutlich zeigen, sind die jeweiligen *trans*-Anordnungen der Doppelbindungen von **185** gegenüber den jeweiligen *cis*-Strukturen stark begünstigt, was auf eine zunehmende Abstoßung zwischen der Propenyleinheit und dem Liganden zurückzuführen ist. Daher ist

anzunehmen, dass auch die Additionsreaktion ausgehend von einer derartigen *trans*-Anordnung stattfindet. Dies deuten bereits die beobachteten Molekülstrukturen der beiden Lithiumamide sowie des freien Amins an, die alle eine *trans*-Anordnung der Propenyleinheit aufweisen.

Die vier günstigen *trans*-Ausgangsstrukturen der Deprotonierung sind in Abb. 4.100 dargestellt. Das energetisch [M052x/6-31+G(d)] günstigste *trans*-Isomer (*trans-R-1*) von **185** ist demnach um $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. um 2 und 4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber den anderen *trans*-Isomeren mit entgegengesetzter Anordnung des (–)-Sparteineliganden (*trans-R-2*) bzw. der Propenyleinheit (*trans-S-1*, *trans-S-2*) begünstigt. Diese Orientierung entspricht jedoch bei einem Angriff von der freien Seite der Doppelbindung der Bildung des *R*-Enantiomers und damit des entgegengesetzten Isomers des Experiments. Mit $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist der Energieunterschied zwischen den verschiedenen Orientierungen der Ausgangsverbindungen von **185** jedoch gering, so dass diese im Gleichgewicht mit einander vorliegen sollten. Die Selektivität der Additionsreaktion wird dann ausschließlich durch die Energieunterschiede der entsprechenden Übergangszustände bestimmt.

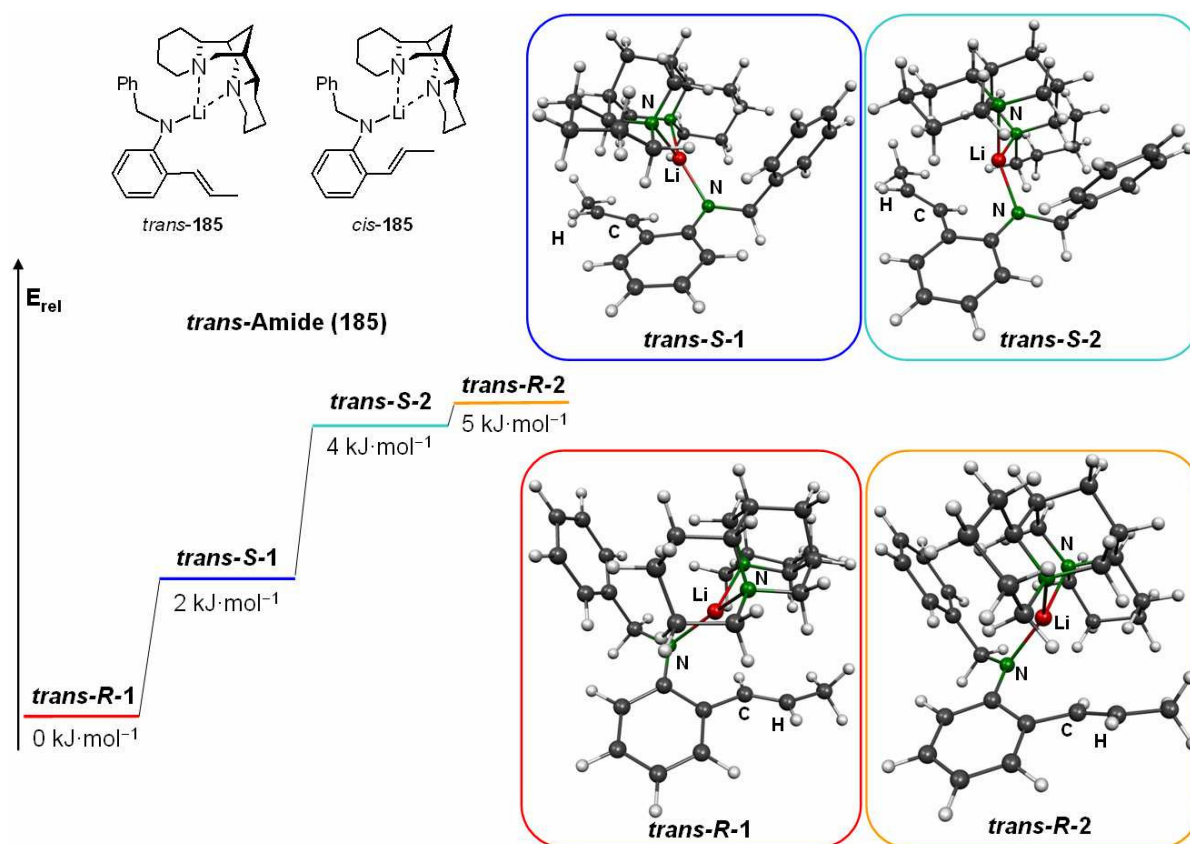
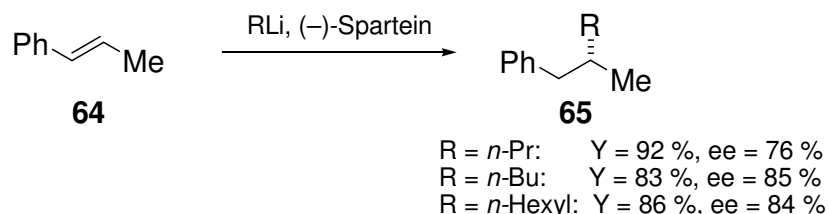


Abb. 4.100 *trans*-Ausgangsverbindungen des (–)-Sparteine-kordinierten Lithiumamids **185** und ihre relativen Energien, [M052X/6-31+G(d)].

Entsprechend zu den acht möglichen Ausgangsverbindungen von **185** sind für die Übergangszustände der Addition zu jeder dieser Strukturen jeweils zwei Übergangszustände möglich, die sich zusätzlich in der Orientierung des (–)-Sparte-in-Liganden des angreifenden Lithiumalkyls unterscheiden. Diese wurden zunächst auf dem M052x/6-31g-Niveau voroptimiert, wobei sich auch hier deutlich zeigte, dass die Übergangszustände mit *cis*-Anordnung deutlich ungünstiger waren und z.T. keine Lokalisierung aufgrund der sterischen Überfrachtung möglich war. Die diastereomeren Übergangszustände mit *trans*-Anordnung wiesen auf dem niedrigen Niveau jedoch kaum energetische Unterschiede auf. Um jedoch eine fundierte Aussage machen zu können, wären Berechnungen auf dem höheren Niveau erforderlich. Diese konnten jedoch aus zeitlichen Gründen und aufgrund des Rechenaufwandes wegen nicht mehr vollständig durchgeführt werden. Insgesamt liegt jedoch nahe, dass die Stereoselektivität der Reaktion durch die Amidfunktion entscheidend bestimmt wird.

Interessanterweise zeigten jedoch auch Untersuchungen von *S. Norsikian*, dass auch einfaches Methylstyrol (**64**) eine asymmetrischen Addition mit guten Selektivitäten eingeht (Schema 4.68).^[75] Entsprechend muss hier ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegen, da keinerlei Kontrolle von einer funktionellen Gruppe ausgehen kann.



Schema 4.68 Asymmetrische Carbolithierung von Methylstyrol (**64**) mit unterschiedlichen Lithiumalkylen und (–)-Sparteine.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und einem besseren Verständnis der beobachteten Selektivitäten wurden daher quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um einen genaueren Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen. Im Gegensatz zu den vielen asymmetrischen Deprotonierungs- und Additionsreaktionen kann im Fall der Carbolithierung an Methylstyrol (**64**) keine funktionelle Gruppe dirigierend in den Ablauf der Reaktion eingreifen. Für die Addition von EtLi·(–)-Sparteine an Methylstyrol sind insgesamt vier Übergangszustände möglich, die sich zum einen in der Orientierung des (–)-Sparteine-Liganden unterscheiden, zum anderen in der Ausrichtung des Methylstyrols (**64**). Letztere bestimmt schließlich, welches der beiden Enantiomere von **65** gebildet wird.

Abb. 4.101 zeigt die vier Übergangszustände sowie deren relativen Energien zu einander [M052X/6-31+G(d)]. Wie zu erkennen ist, zeigt die Bildung des *S*-Enantiomers eine um $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringere Reaktionsbarriere (**TS-S-1**) als der günstigste Übergangszustand zum *R*-Enantiomers (**TS-R-2**). Dies ist im Einklang mit den experimentellen Befunden, die ebenfalls die Bevorzugung des *S*-konfigurierten Produktes ergaben. Zudem spiegelt die Differenz der diastereomeren Übergangszustände gut die beobachteten Selektivitäten wieder. Die Unterschiede ergeben sich hierbei allein aus sterischen Gründen, die zu unterschiedlichen Abstoßungen zwischen dem (–)-Sparte-in-Liganden und dem Phenylsubstituenten bei der Annäherung des Lithiumalkyls führen.

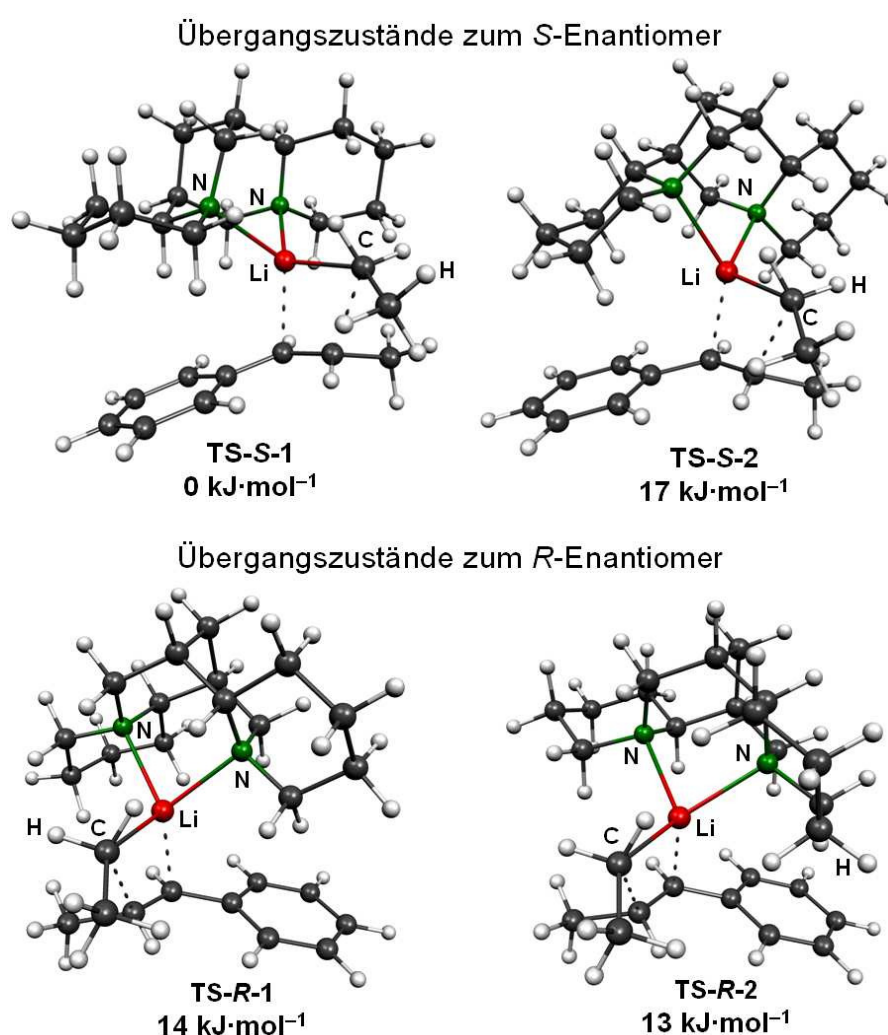


Abb. 4.101 Übergangszustände der asymmetrischen Addition von $\text{EtLi}\cdot(-)$ -Sparte-in an Methylstyrol (**64**) und deren relativen Energien zueinander ($\Delta\Delta H^\ddagger$); [M052x/6-31+G(d)].

Entsprechende Berechnungen mit *iso*-Propyllithium als Lithiumreagenz zeigten analoge Tendenzen, jedoch mit einer Begünstigung des *S*-Übergangszustandes von lediglich $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Interessanterweise scheint bei den Berechnungen die Berück-

sichtigung von Dispersionseffekten zur Wiedergabe der sterischen Effekte zwischen dem Phenylsubstituenten und dem Liganden von entscheidender Bedeutung zu sein. Bei einfachen DFT-Studien auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau zeigten sich so für Ethyllithium nur geringere Unterschiede zwischen den diastereomeren Übergangszustände ($\Delta\Delta H^\ddagger = 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), für *iso*-Propyllithium sogar keinerlei Bevorzugung. Tabelle 4.32 zeigt die relativen Energien der Übergangszustände mit beiden unterschiedlichen Methoden.

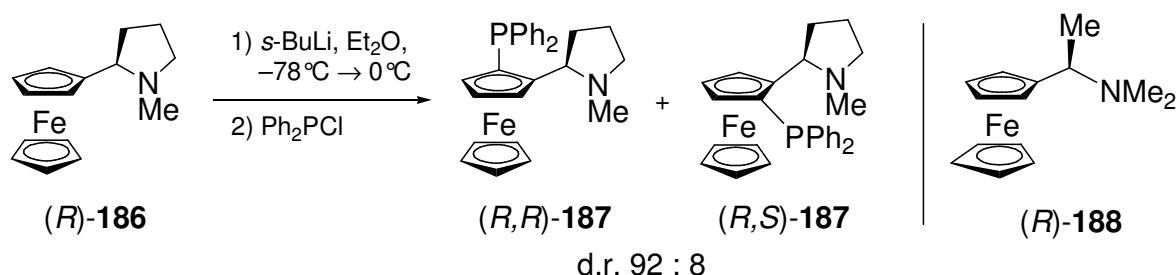
Tabelle 4.32 Relative Energien der diastereomeren Übergangszustände der Addition von EtLi und *i*-PrLi mit (–)-Sparteïn an Methylstyrol (**64**).

	M052X/6-31+G(d) [kJ·mol ⁻¹]	B3LYP/6-31+G(d) [kJ·mol ⁻¹]
EtLi-TS1	0	0
EtLi-TS2	17	13
EtLi-TS3	14	8
EtLi-TS4	13	3
<i>i</i> -PrLi-TS1	0	0
<i>i</i> -PrLi-TS2	15	8
<i>i</i> -PrLi-TS3	11	1
<i>i</i> -PrLi-TS4	8	0

Insgesamt zeigen so die Berechnungen die Bevorzugung des im Experiment gebildeten Enantiomers aufgrund von sterischer Abstoßung zwischen dem chiralen (–)-Sparteïn-Liganden und dem Phenylsubstituenten in den diastereomeren Übergangszuständen.

4.6.4 Asymmetrische Deprotonierung von (*R*)-Ferrocenpyrrolidin

Neben chiralen Phosphan- oder Stickstoffliganden haben sich in den letzten Jahren planar chirale Ferrocene als effiziente Liganden in der asymmetrischen Synthese erwiesen, wie bspw. in der allylischen Alkylierung.^[123] Derartige planar-chirale Ferrocenliganden lassen sich auf einfachem Wege über diastereoselektive Orthometallierung darstellen, wobei u.a. Amine, Sulfoxide, Acetale oder Oxazoline als dirigierende Gruppen eingesetzt werden können.^[124] In diesem Zusammenhang untersuchten *Patrick J. Guiry* und Mitarbeiter die asymmetrische Deprotonierung des chiralen (*R*)-Ferrocenpyrrolidins [(*R*)-**186**] und stellten dabei Diastereoselektivitäten von 84 % zu Gunsten des *R,R*-Produktes (**187**) fest (Schema 4.69, links). Eine analoge diastereoselektive Orthometallierung an dem nichtcyclischen (*R*)- α -Ferrocenylethyldimethylamin [(*R*)-**188**] zeigte hingegen Untersuchungen von *I. Ugi* zufolge die bevorzugte Bildung des entgegengesetzten Diastereomers (Schema 4.69, rechts).^[125]



Schema 4.69 (links) Diastereoselektive Deprotonierung von (*R*)-Ferrocenpyrrolidin [(*R*)-**186**]; (rechts) (*R*)- α -Ferrocenylethyldimethylamin [(*R*)-**188**].

In Zusammenarbeit mit *P. J. Guiry* sollte die Ursache für diese unterschiedliche Selektivität der Pyrrolidinverbindung (*R*)-**186** untersucht werden. Daher wurde zunächst die Struktur des Ausgangsmoleküls (*R*)-**186** aufgeklärt und anschließend quantenchemische Rechnungen zur Deprotonierung durchgeführt. Das Ferrocenderivat kristallisiert dabei im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂₁. Abb. 4.102 zeigt die Molekülstruktur von (*R*)-Ferrocenpyrrolidin (*R*)-**186**, Tabelle 4.33 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

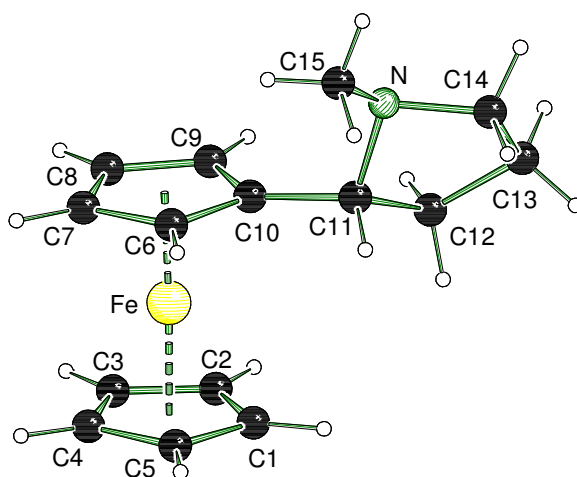


Abb. 4.102 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*R*)-Ferrocenpyrrolidin [(*R*)-**186**] im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79]

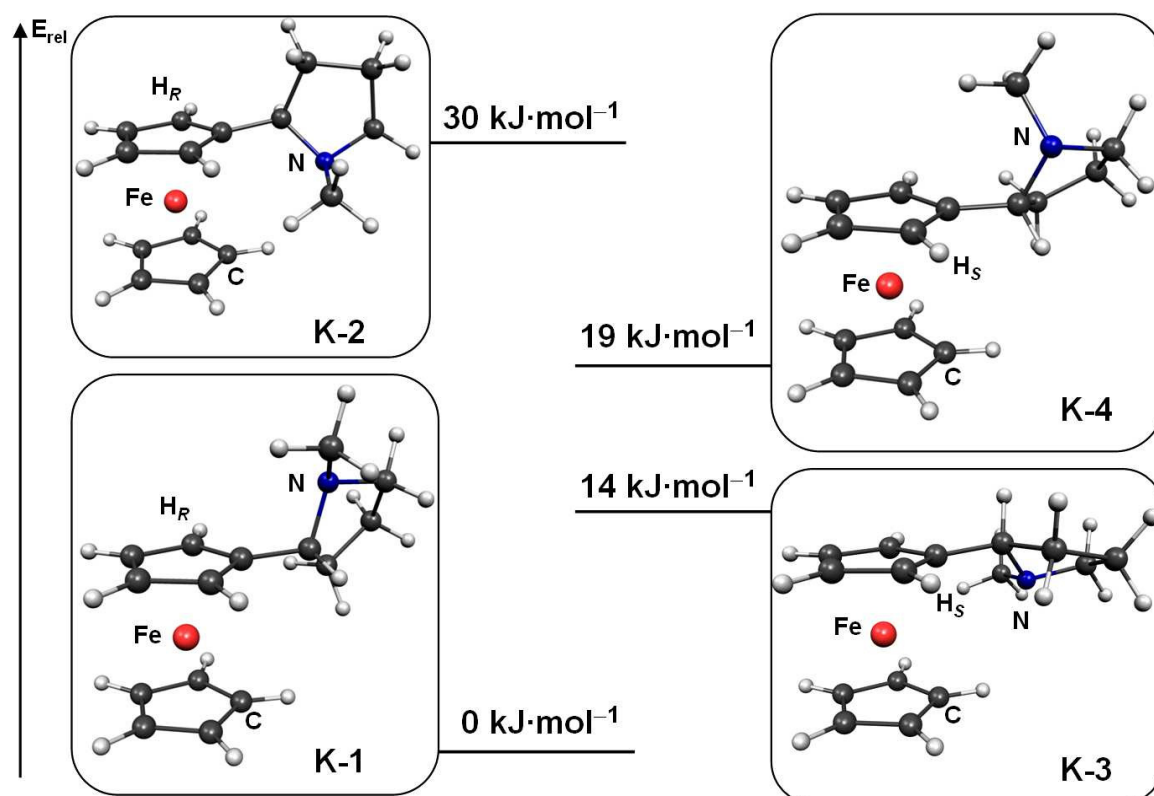


Abb. 4.103 Energie der unterschiedlichen Konformere von *(R)*-**186**, B3LYP/6-31+G(d).

Interessanterweise ordnet sich bereits im Kristall die Stickstofffunktion in Richtung des bevorzugt deprotonierten Wasserstoffatoms des Cyclopentadienylrings, was bereits auf eine mögliche Vorzugsrichtung hinweist. Zu genaueren Untersuchung wurden mittels DFT-Studien [B3LYP/6-31+G(d)] alle entsprechenden Konformere und Isomere von *(R)*-**186** berechnet, die sich in der Konfiguration des Stickstoffatoms unterscheiden. Wie aus Abb. 4.103 hervorgeht, ist hierbei das Konformer **K-1**, das auch im Kristall beobachtet wurde, mit 14 kJ·mol⁻¹ deutlich gegenüber den übrigen Konformeren begünstigt und somit die relevante Ausgangsstruktur für die anschließende Deprotonierung. Da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in diesem Konformer in Richtung des pro-*R*-Wasserstoffatoms zeigt, deutet dies bereits auf eine Vorkoordination mit anschließender Deprotonierung von dieser Seite hin.

Um einen weiteren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden die Übergangszustände der Deprotonierung berechnet. Dabei wurden Methyllithium und Dimethylether als Modellsystem für das im Experiment eingesetzte Lithierungsreagenz aus *sec*-Butyllithium um Diethylether verwendet. Darüber hinaus wurde ein monomerer Übergangszustand angenommen, in dem das Lithiumalkyl durch den Stickstoff des Pyrrolidinrings vorkoordiniert wird. Die beiden Ethermoleküle

vervollständigen dabei die Koordinationssphäre des Lithiums. Entsprechend der betrachteten Konformere und Isomere von (*R*)-**186** (Abb. 4.103) sind auch vier diastereomere Übergangszustände für die Lithiierung zu berücksichtigen: [(*R,R_p*,*R_N*), (*R,R_p*,*S_N*), (*R,S_p*,*R_N*), (*R,S_p*,*S_N*)]. Diese unterscheiden sich in dem zu deprotonierenden Wasserstoffatom (*R_p* oder *S_p*) und der Konfiguration des Stickstoffatoms (*S_N* oder *R_N*). Dabei sind die zwei Übergangszustände, in denen der Stickstoff in Richtung des unteren Cp-Rings weist [(*R,R_p*,*R_N*) und (*R,S_p*,*S_N*)], energetisch stark benachteiligt, da es hier zur sterischen Abstoßung zwischen der Lithiumeinheit und der *N*-Methylgruppe mit dem Cyclopentadienyling kommt (Abb. 4.104). Die Berechnungen zeigen dementsprechend keinen stationären Punkt für diese beiden Modellsysteme. Folglich sind nur die beiden Übergangszustände (*R,R*,*S_N*) und (*R,S*,*R_N*) relevant, in denen der Angriff des Lithiumalkyl von oben erfolgt. In diesen ist die sterische Abstoßung minimal.

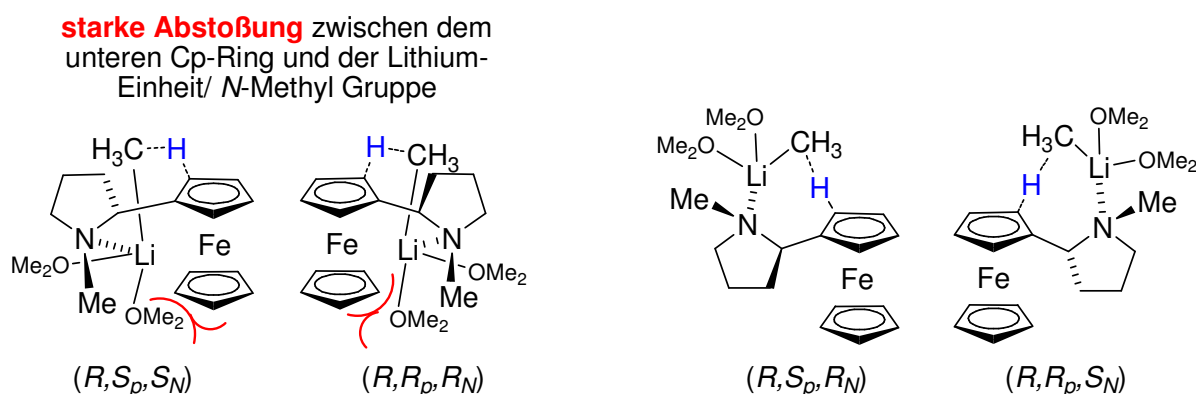


Abb. 4.104 Mögliche Übergangszustände der Lithiierung von (*R*)-**186**.

Abb. 4.105 zeigt die beiden relevanten Übergangszustände der diastereoselektiven Orthometallierung von (*R*)-**186**, (*R,R*,*S_N*)-TS und (*R,S*,*R_N*). Die beiden Ausgangsstrukturen (*R,R_N*)-GS und (*R,S_N*)-GS unterscheiden sich dabei in der Konfiguration des Stickstoffatoms mit einer energetischen Differenz von 9 kJ·mol⁻¹. Bei einer stabilen Stickstoffkonfiguration würde dieser Energieunterschied die Diastereoselektivität der Reaktion bestimmen. Dies ist jedoch aufgrund des leichten Lithiumaustausches sehr unwahrscheinlich. Folglich ist der Unterschied zwischen den Barrieren beider diastereotopen Reaktionswege entscheidendes Kriterium für die Höhe der Selektivitäten. Die Abstraktion des pro-*R*-Wasserstoffatoms zeigt so eine Barriere von lediglich 77 kJ·mol⁻¹, während die Deprotonierung zum *S_p*-Diastereomer 86 kJ·mol⁻¹ benötigt. Der energetische Unterschied von 18 kJ·mol⁻¹ verglichen mit der begünstigten Startstruktur (*R,S_N*)-GS bestätigt die im Experiment beobachtete Diastereoselektivität. Die Barriere ist zudem ausreichend niedrig, um auch bei tiefen Temperaturen überwunden zu werden.

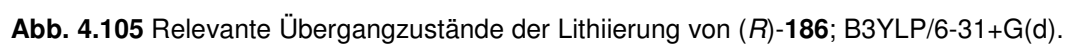
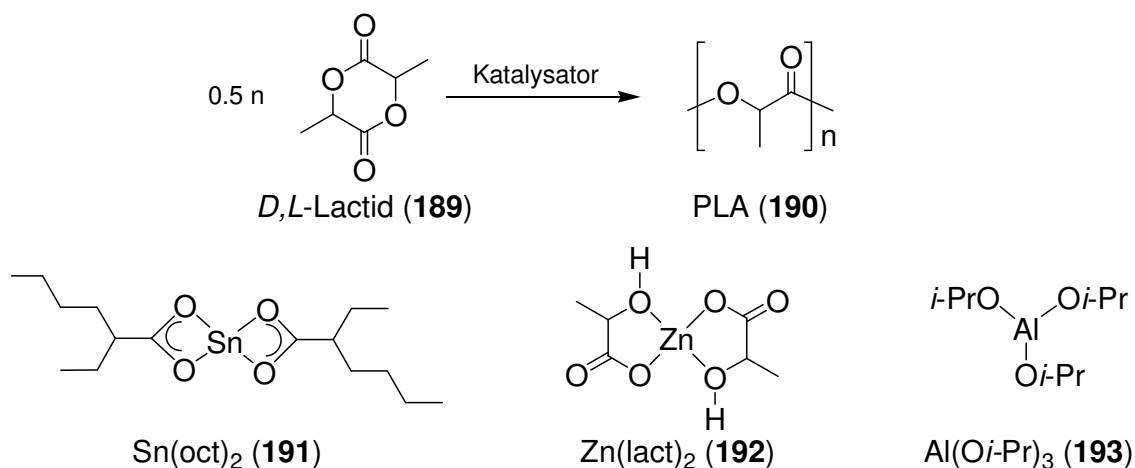


Abb. 4.105 Relevante Übergangszustände der Lithiierung von (*R*)-**186**; B3YLP/6-31+G(d).

4.6.5 Lactidpolymerisation mit Zink-Diamin-Komplexen

Im Zuge der Diskussion über Nachhaltigkeit und nachwachsenden Rohstoffen sowie zunehmenden Entsorgungsproblemen hat die Darstellung von biologisch abbaubaren Kunststoffen große Bedeutung gewonnen. Besonders Polylactide (PLA, **190**) haben sich dabei als sehr attraktive Polyester herauskristallisiert, die bereits zahlreiche Anwendungen gefunden haben, darunter als Verpackungsfolien für Nahrungsmittel oder biologisch abbaubaren Schrauben und Nähte in der Medizin. Grundstoff für die PLA-Produktion ist die Milchsäure, die jedoch großtechnisch nicht direkt durch Polykondensation zu PLA umgesetzt wird. Stattdessen wird industriell eine Alternativproduktion über das zyklische Dimer der Milchsäure, das Lactid (**189**) vorgenommen, das durch Ringöffnungspolymerisation in PLA überführt wird. Vorteil dieser Methode ist die mögliche Durchführung in der Schmelze und dem damit verbundenen Einsparen an Lösungsmittel und Vermeiden einer Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, das während der alternativen Kondensation gebildet wird.^[126] Für die Durchführung der Ringöffnungspolymerisation werden typischerweise Katalysatoren eingesetzt (Schema 4.70). Hierbei finden v.a. organometallische Verbindungen Verwendung, allem voran Zinn-bis(2-ethylhexanoat), bekannt als Zinnoktoat [$\text{Sn}(\text{oct})_2$, **191**]. Daneben werden aber auch häufig Aluminiumalkoxide wie **193** und im Vergleich zu Zinn nicht toxisches Zink(II)lactat (**192**) sowie neusten auch Zink(II)aminkomplexe als Katalysatoren eingesetzt.^[127]



Schema 4.70 Darstellung von Polylactid (PLA; **190**) durch katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid **189**.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *S. Herres-Pawlis* sollten eigene Zink(II)salz-Addukte mit einigen ausgewählten Stickstoffliganden auf der Basis von enantiomerenreinem (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] auf ihre katalytische Wirkung untersucht werden. Beim Einsatz chiraler Liganden ist zudem eine mögliche Bevorzugung einer Konfiguration im PLA möglich, was zu einer entscheidenden Steuerung der Polymereigenschaften beitragen kann.

Die Zink-Katalysatoren wurden dabei als kristalline Feststoffe dargestellt, um eine Beeinflussung von Verunreinigungen zu vermeiden. Neben den bereits vorgestellten $\text{ZnBr}_2 \cdot (\textit{R,R})\text{-TECDA}$ [(*R,R*)-**110**] (vgl. Abb. 4.35) und dem Addukt des Ethanolderivats von (*R,R*)-TMCDa mit ZnBr_2 (**131**) (Abb. 4.49) wurde zudem das entsprechende Zink(II)chloridaddukt von (*R,R*)-TMCDa (**194**) selbst und das Zink(II)bromidaddukt von einfachem TMEDA (**195**) dargestellt. Abb. 4.106 zeigt die Molekülstruktur des Zink(II)bromidadduktes **194**, Tabelle 4.33 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

$\text{ZnCl}_2 \cdot (\textit{R,R})\text{-TMCDa}$ (**194**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre des Zinkatoms aufweisen analog zu dem Zink(II)bromid-Addukt (**133**) von (*R,R*)-TMCDa (Abb. 4.53). Auch hier weichen die Winkel [87.59(11) bis 116.46(4)°] vom idealen Tetraederwinkel ab, wobei der kleinste Winkel zu den beiden Stickstoffatomen des Liganden aufgespannt wird. Das Vorliegen des Komplexes in Lösung zeigt sich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, die sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen zeigen. Für freies TMCDa ergibt sich für diese Einheit lediglich ein Signal.

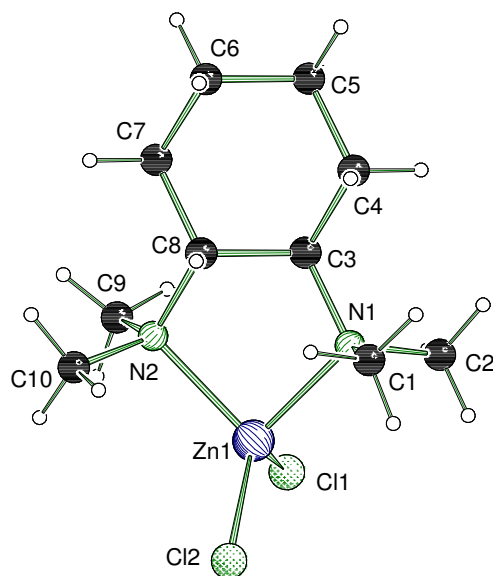


Abb. 4.106 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $\text{ZnCl}_2 \cdot (\textit{R,R})\text{-TMCDa}$ (**194**) im Kristall (Schakal-Darstellung).^[79]

Tabelle 4.33 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{ZnCl}_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD}$ (**194**) und (R) -Ferrocenpyrrolidin [(*R*)-**186**].

Strukturbezeichnung	$\text{ZnCl}_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD}$ (194)	(R) -Ferrocenpyrrolidin [(<i>R</i>)- 186]
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{FeN}$
Formelmasse	$306.57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$269.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	193(2) K	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$ (4)	$P2_12_12_1$ (19)
Zelldimension	$a = 8.1741(3) \text{ Å}$	$a = 7.6006(7) \text{ Å}$
	$b = 14.0537(5) \text{ Å}$	$b = 12.3168(11) \text{ Å}$
	$c = 12.8115(5) \text{ Å}$	$c = 13.6506(12) \text{ Å}$
	$\beta = 107.699(5)^\circ$	
Zellvolumen	$1402.08(9) \text{ Å}^3$	$1277.9(2) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 4$
berechnete Dichte	0.726 Mg/m^3	1.399 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient μ	1.053 mm^{-1}	1.156 mm^{-1}
$F(000)$	320	568
Kristallgröße	$0.60 \times 0.50 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	2.21 bis 25.00°	2.23 bis 26.98°
Indexbereich	$-9 < h < 9$	$-9 < h < 9$
	$-16 < k < 16$	$-15 < k < 15$
	$-14 < l < 15$	$-17 < l < 17$
Anzahl gemessener Reflexe	13331	15553
Unabhängige Reflexe	4790 [$R_{\text{int}} = 0.0214$]	2787 [$R_{\text{int}} = 0.0490$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4790 / 1 / 279	2787 / 0 / 155
Goodness-of-fit an F^2	1.033	1.056
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0219$, $wR2 = 0.0457$	$R1 = 0.0382$, $wR2 = 0.0908$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0245$, $wR2 = 0.0460$	$R1 = 0.0404$, $wR2 = 0.0920$
Absoluter Strukturparameter	$-0.002(10)$	$-0.01(2)$
Restelektronendichte	0.373 und $-0.216 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.506 und $-0.369 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Erste Untersuchungen der Zinkaddukte (Abb. 4.107) auf ihre katalytische Wirkung in der Lactidpolymerisation im Arbeitskreis um *S. Herres-Pawlis* zeigten keine Umsetzung in der Schmelze bei Verwendung des einfachen TEMDA-Liganden **195** (vgl. Tabelle 4.34). Im Gegensatz dazu konnten mit den chiralen Analoga Umsetzungen erreicht werden, die eine Steigerung der katalytischen Wirkung vom TMCD-Addukt **194** zum Ethylsubstituierten Komplex zeigten. Bei Einsatz des

Zinkinitiators im Verhältnis 1:500 zum Lactid und einer Reaktionstemperatur von 150 °C ergaben sich so für $\text{ZnCl}_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD}$ (**194**) lediglich Ausbeuten von 27 % und Molmassen des PLA von $38000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hingegen konnten mit $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ (**110**) Umsetzungen von bis zu 92 % mit Molmassen des Polymers bis zu $133000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht werden. Mit dem Standardkatalysator, Zinnoktoat (**191**), konnten unter entsprechenden Bedingungen zwar vollständige Umsetzungen erreicht werden, jedoch mit geringeren Molmassen ($47000\text{-}80000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).^[127]

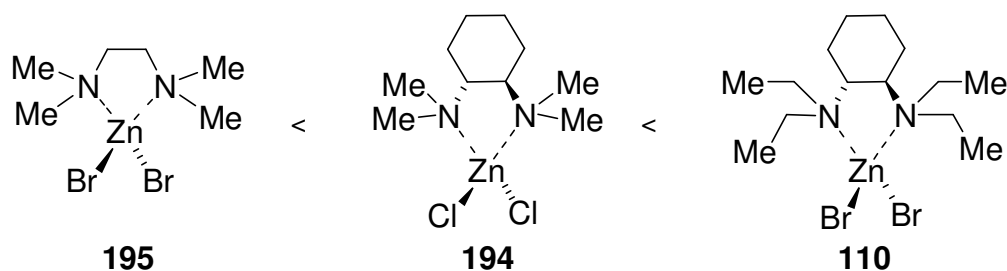


Abb. 4.107 Katalytische Wirkung von Diamin-Zinkkomplexen in der Ringöffnungspolymerisation zu PLA (**190**).

Tabelle 4.34 Ergebnisse der Zink(II)bromidaddukt katalysierten Lactidpolymerisation.

Katalysator	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]	Molmasse [g·mol ⁻¹]
$\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$	150	24	0	-
$\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$	150	48	0	-
$\text{ZnCl}_2 \cdot (R,R)\text{-TMCD}$	150	48	27	38000
$\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$	150	24	92	133000
$\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$	150	48	91	113000
SnOct_2	150	24	98	47000
SnOct_2	150	48	93	37000
SnOct_2	130	24	100	80000

Diese ersten Resultate zeigen folglich ein vielversprechendes Potential der Zinkkomplexe für die Katalyse der Lactidpolymerisation. Inwieweit zudem eine Beeinflussung der Taktizität aufgrund der Stereoinformation möglich ist, muss jedoch noch untersucht werden.

5 Zusammenfassung und Summary

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt neue entscheidende Einblicke in die Struktur-Reaktivitätsbeziehung bedeutender lithiumorganischer Verbindungen und ihrer Lewis-Baseaddukte auf der Basis experimenteller und struktureller Untersuchungen sowie quantenchemischer Studien. Hierbei stand vor allem die Isolierung von Zwischenstufen im Mittelpunkt, um direkte Aussagen über reaktive Spezies, Reaktionsmechanismen und Selektivitäten zu gewinnen. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf folgende vier Bereiche:

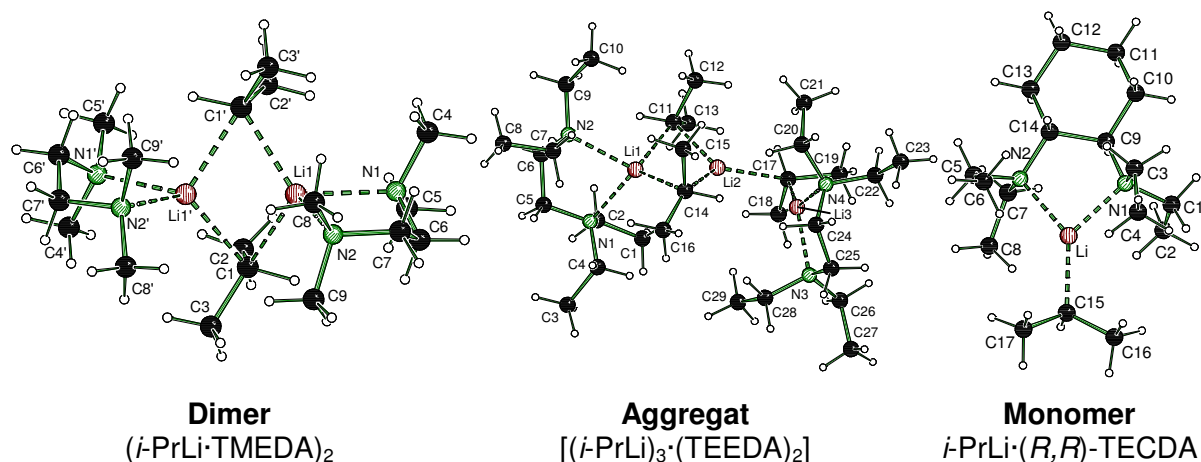
- Strukturbildungsprinzipien lithiumorganischer Verbindungen und deren **Struktur-Reaktivitätsbeziehung**.
- Untersuchung der **direkten Deprotonierung von tertiären Aminen**: Einblicke in den Reaktionsverlauf und auftretende Selektivitäten.
- **α -lithiiertes (*R,R*)-TMCDa als vielseitiger Synthesebaustein**: Darstellung neuer, chiraler Ligandsysteme und (Aminomethyl)-funktionalisierter Silane
- Asymmetrische **Deprotonierung und Dilithiierung** von prochiralen Phosphorverbindungen

Strukturbildungsprinzipien lithiumorganischer Verbindungen und deren Struktur-Reaktivitätsbeziehung

Aufgrund der engen Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität lithiumorganischer Verbindungen ist die Kenntnis der Molekülstruktur vielfach Voraussetzung für das Verständnis ihres Reaktionsverhaltens. Zur gezielten Steuerung und Aktivierung der Lithiumorganyle werden häufig Stickstoffliganden als Additive zugegeben, die zum einen die oligomeren Strukturen aufbrechen und zum anderen selektive Reaktionsführungen – wie asymmetrische Additions- und Deprotonierungsreaktionen – ermöglichen. Mit der Isolierung und strukturellen **Charakterisierung von insgesamt 34 lithiumorganischen Verbindungen** im Rahmen dieser Arbeit konnte ein entscheidender Beitrag zum besseren Verständnis der Strukturprinzipien und der damit zusammenhängenden Reaktivitäten dieser Verbindungen gemacht werden. Dabei konnten zudem 6 einfache monomere Alkylolithiumaddukte, die lange Zeit als

äußerst schwierig zu stabilisieren galten – bis 2007 konnte lediglich ein einfaches monomeres Alkylolithiumaddukt isoliert werden – sowie weitere, bisher unbekannte Struktur motive isoliert und aufgeklärt werden.

Sehr anschaulich konnte so der **Deaggregationsprozess am Beispiel von *iso*-Propyllithium** dargestellt werden.^[98] Dieses bildet mit TMEDA (**5**) eine symmetrische, dimere Molekülstruktur $(i\text{-PrLi}\cdot\text{TMEDA})_2$ (**100**), mit dem für Dimere typischen Li–C–Li–C-Vierring. Bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Ethyl-substituierten Liganden TEEDA, bildet sich das Aggregat $[(i\text{-PrLi})_3\cdot(\text{TEEDA})_2]$ (**106**), das formell als *iso*-Propyllithium-Dimer betrachtet werden kann, in das ein weiteres *i*-PrLi-Molekül einschleibt. Eine weitere Ligandvergrößerung durch Ersetzen der Ethylenbrücke durch den Cyclohexanring resultierte schließlich in der Ausbildung des ersten *i*-PrLi-Monomers, $i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TECDA}$ (**111**). Die axialen Wasserstoffatome des Rings verhindern dabei die Dimerisierung bzw. die Ausbildung eines Aggregates. Durch schrittweises Vergrößern des sterischen Anspruchs der Lewis-Base konnte so der Übergang von der dimeren Struktur, über ein unsymmetrisches Aggregat zum Monomer nachgewiesen werden.



**Zunahme des sterischen Anspruchs des Liganden
Deaggregation vom Dimer zum Monomer**

Abb. 5.1 Deaggregation von *iso*-Propyllithium durch Variation des Stickstoffliganden: Übergang von dimerem $(i\text{-PrLi}\cdot\text{TMEDA})_2$ (**100**) (links) zum unsymmetrischen Aggregat $[(i\text{-PrLi})_3\cdot(\text{TEEDA})_2]$ (**106**) (Mitte) und monomerem $i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TECDA}$ (**111**) (rechts).

Einen direkten Einblick in die Struktur-Reaktivitätsbeziehung erlaubte die strukturelle Untersuchung der *tert*-Butyllithiumaddukte von (R,R) -DPCH (**116**) und (R,R) -DPyCH (**46**) (Abb. 5.2). Beide Liganden zeigten trotz ihrer formellen Ähnlichkeit eine sehr unterschiedliche Übertragung von Stereoinformation in der asymmetrischen Deprotonierung, wobei der Pyrrolidinligand deutlich bessere Enantioselektivitäten lieferte.

Durch Isolieren und Charakterisieren der beiden monomeren $t\text{-BuLi}$ -Addukte, $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-DPCH}$ (**124**) und $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-DPyCH}$ (**125**), konnte gezeigt werden, dass im DPyCH-Addukt eine deutliche Abwinklung des Liganden zum Lithiumalkyl zu beobachten ist. Dadurch werden beide Molekülseiten sehr unterschiedlich durch den Liganden abgeschirmt, so dass eine Seite frei zugänglich für den Angriff eines Substrates bleibt, was Hinweis auf eine mögliche Vorzugsangriffsrichtung gibt. Im DPCH-Addukt **124** ist hingegen kaum eine **Differenzierung beider Seiten** des Moleküls und dadurch keine bevorzugte Orientierung eines Substrates zu beobachten (Abb. 5.3).

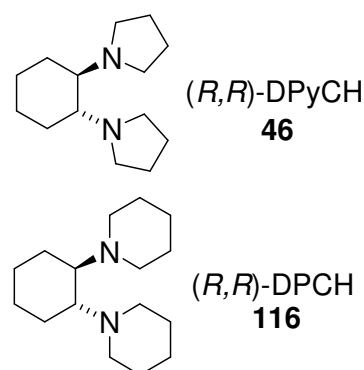


Abb. 5.2 (R,R)-DPCH (**116**) und (R,R)-DPyCH (**46**).

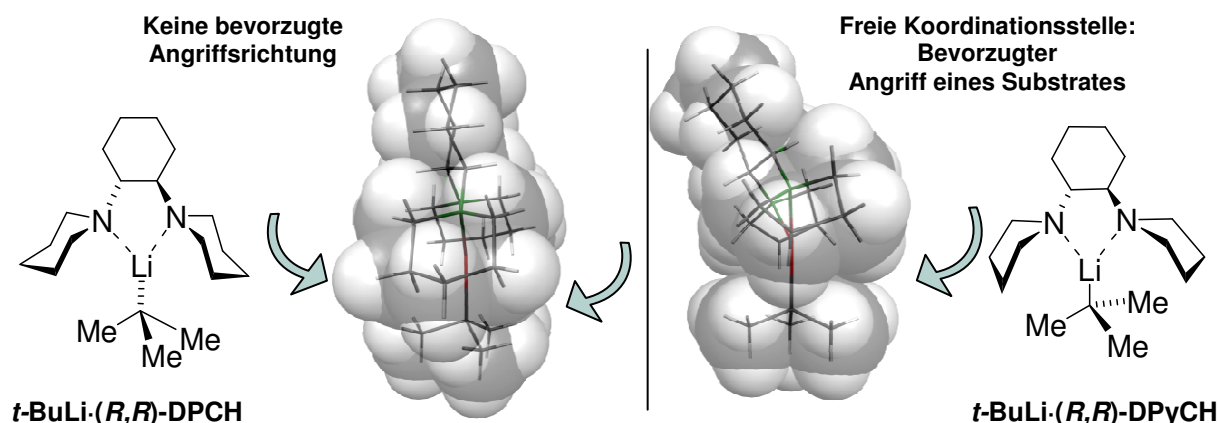


Abb. 5.3 (links) $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-DPCH}$ (**124**) und (rechts) $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-DPyCH}$ (**125**): (Mitte) Kalottenmodell beider Molekülstrukturen.

Ähnliche Unterschiede wurden auch zwischen $t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}$ (**81**) und $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDAs}$ (**80**) beobachtet. Während mit dem C_2 -symmetrischen Ligand beide Molekülseiten nahezu gleichmäßig koordiniert werden, weist $(-)\text{-Sparteine}$ eine deutlich weniger abgeschirmte Seite auf, was auch hier als Erklärung für die bessere asymmetrische Induktion von $(-)\text{-Sparteine}$ (**8**) gegenüber $(R,R)\text{-TMCDAs}$ [(R,R)-**9**] aufgeführt werden kann.

Einen weiteren Beitrag zur Struktur-Reaktivitätsbeziehung lieferten die Untersuchungen der **Deprotonierung von Benzol** mit Kombinationen aus $n\text{-Butyllithium}$ und $(R,R)\text{-TMCDAs}$ [(R,R)-**9**], insbesondere bzgl. der Frage nach der reaktiven Spezies.^[95] Da auch mit substöchiometrischen Mengen des Liganden eine Deprotonierung zu beobachten war, wurden konzentrationsabhängige Strukturuntersuchungen durchgeführt. Während ein 1:1-Gemisch die dimere Struktur [$n\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-$

TMCDA]₂ (**84**) lieferte, konnte aus einem 2:1-Gemisch eine **Leiterstruktur** mit der Zusammensetzung [(*n*-BuLi)₂·(*R,R*)-TMCDA]₂ (**85a**) isoliert werden. Bei der Verwendung eines racemischen Gemisches des Liganden (*trans*-**9**) bildete sich eine analoge, isomere Struktur (**85b**) aus den *like*-Produkten, [(*n*-BuLi)₂·(*R,R*)-TMCDA]₂ und [(*n*-BuLi)₂·(*S,S*)-TMCDA]₂, jedoch mit anderer Anordnung der zentralen Li–C-Vierringe (Abb. 5.4). Die Leiteranordnung ist ein sehr seltenes Strukturmotiv lithiumorganischer Verbindungen und stellt einen Übergang zwischen der hexameren *n*-BuLi-Grundstruktur und dem Dimer **84** dar.

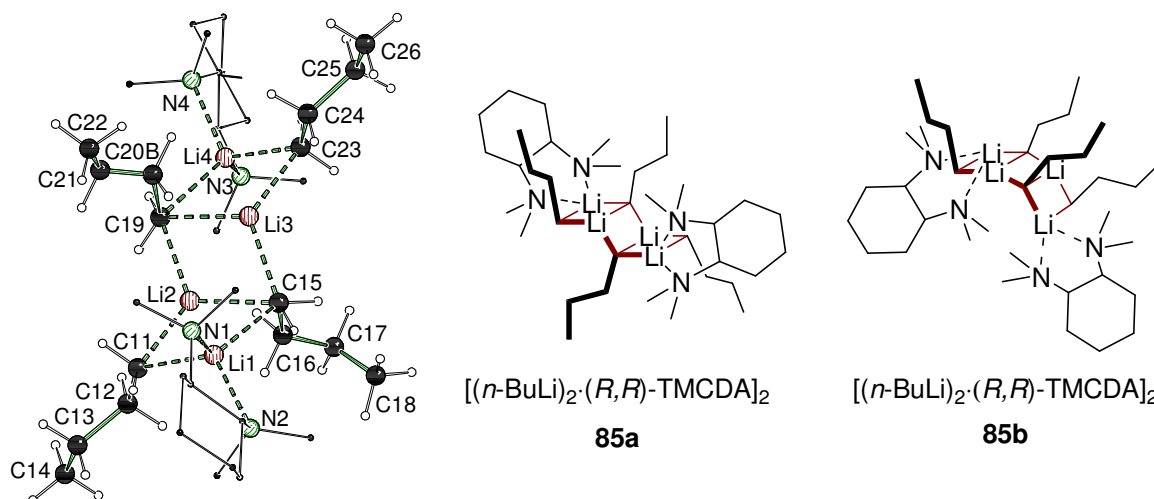


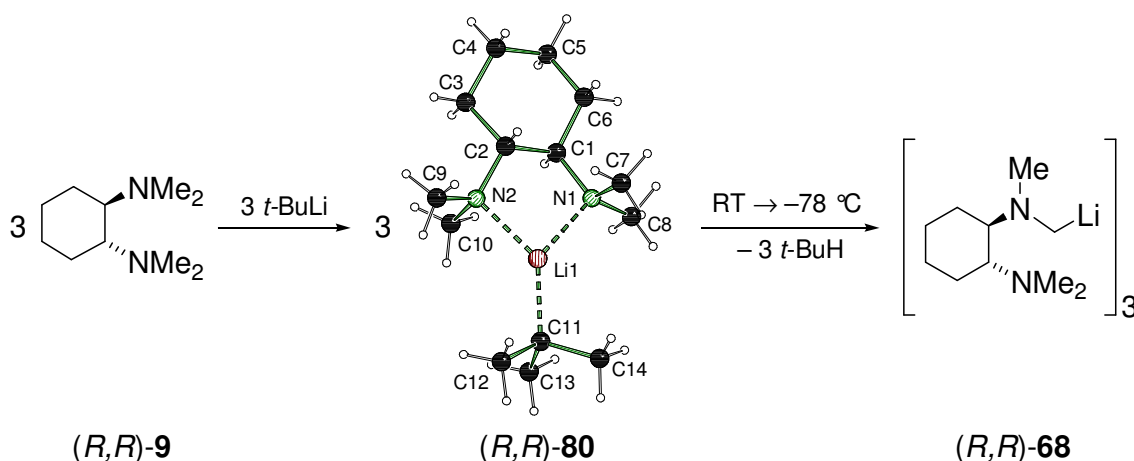
Abb. 5.4 (links) Molekülstruktur der Leiterstruktur [(*n*-BuLi)₂·(*R,R*)-TMCDA]₂ (**85a**) aus dem enantiomerenreinen Liganden, (rechts) schematische Darstellung beider Isomere **85a** und **85b** von [(*n*-BuLi)₂·(*R,R*)-TMCDA]₂.

Anschließende DFT-Studien zeigten, dass der Verlauf der Deprotonierung von Benzol über verschiedene Addukte des Lithiumalkyls mit dem Liganden und Benzol möglich ist. So zeigten Mechanismen über monomere und dimere Zwischenstufen ähnliche Energien. Jedoch ist auch bei substöchiometrischen Mengen ein Leiterstruktur-basierter Mechanismus denkbar.^[95]

Selektive, direkte Deprotonierung von tertiären Aminen

α-Lithiierte Amine stellen aufgrund einer möglichen einfachen Einführung einer Stickstofffunktion interessante Synthesebausteine in zahlreichen Bereichen der Chemie dar. Vorhergehende Untersuchungen zeigten bereits eine potentielle Aktivierung von Aminen gegenüber einer direkten Lithiierung durch Einführung einer weiteren Stickstofffunktion. Aus diesem Grund sollte der Verlauf derartiger direkter Deprotonierungsreaktionen tertiärer Amine genauer untersucht und Selektivitäten

verstanden werden. Als erstes Beispiel konnte dabei gezeigt werden, dass der **chirale Ligand (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-9]** unter milden Reaktionsbedingungen eine selektive Lithiierung seiner Methylgruppe eingeht.^[26f] Die Deprotonierung erfolgt dabei über das vorkoordinierte Intermediat, *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-80], das isoliert und als eines der bis dahin wenigen monomeren Alkylolithiumverbindungen strukturell charakterisiert werden konnte (Schema 5.1). Aufgrund dieser Vorkoordination entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects (CIPE) kommen sich das α -Wasserstoffatom und das carbanionische Zentrum räumlich nahe, wodurch die Reaktionsbarriere herabgesetzt – DFT-Studien zeigen eine Barriere von $98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ – und die Lithiierung bei Raumtemperatur ermöglicht wird. Neben *tert*-Butyllithium zeigten auch *sec*- und *n*-Butyllithium sowie *iso*-Propyllithium eine derartige direkte Deprotonierung.



Schema 5.1 Direkte α -Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-9] über monomeres *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA (**80**).^[26f]

Das α -lithiierte Amin [(*R,R*)-68] konnte als trimere Verbindung isoliert werden, während das racemische Gemisch (*trans*-9), das unter gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls eine α -Lithiierung eingeht, eine tetramere Struktur (*trans*-68)₄ bestehend aus beiden Isomeren, (*R,R*)- und (*S,S*)-TMCDA, bildete. Ein Versuch der Dilithiierung mit einem Überschuss an Lithiumreagenz führte nicht zur weiteren Deprotonierung, sondern zur Ausbildungen eines gemischten Aggregates [(*R,R*)-83], bestehend aus dem zweiten Äquivalent *tert*-Butyllithium und α -lithiiertem (*R,R*)-TMCDA (Abb. 5.5).

Im Gegensatz zu TMCDA (**9**) konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen keine direkte Deprotonierung von *N,N'*-Dimethylpiperazin (**67**) erreicht werden. Strukturuntersuchungen und quantenchemische Rechnungen zeigten dabei, dass für dieses Amin kleine Addukte und Übergangszustände nur schlecht stabilisiert werden. Übergangszustände über dimere oder unsymmetrische Aggregate erwiesen sich ebenfalls

als energetisch zu hoch. Die Molekülstrukturen wiesen zudem auf keine räumliche Nähe der reaktiven Gruppen hin, was somit das Ausbleiben einer direkten Deprotonierung erklärt. Dies belegt, dass für eine direkte Deprotonierung von tertiären Methylaminen nicht nur die **Vorkoordination des Amins an das Lithiumalkyl** gegeben sein muss, sondern auch die **räumliche Nähe zwischen den reaktiven Gruppen**. Nur das Vorhandensein beider Kriterien führt zu einem ausreichenden Herabsetzen der Reaktionsbarriere und einer möglichen Deprotonierung unter milden Reaktionsbedingungen.

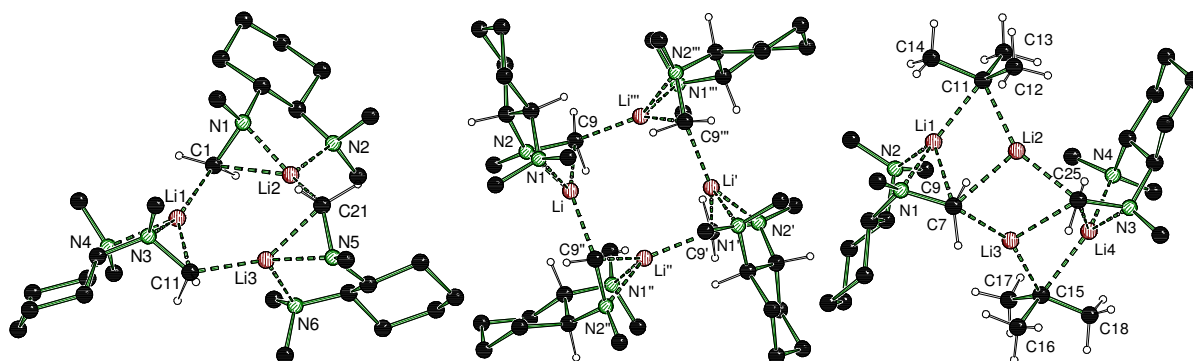


Abb. 5.5 Molekülstrukturen von (links) trimerem, α -lithiierten (R,R) -TMEDA [(R,R)-**68**], (Mitte) tetramerem, α -lithiierten *trans*-TMEDA (*trans*-**68**)₄ und (rechts) dem gemischten Aggregat [(R,R)-**83**] aus *t*-BuLi und α -lithiiertem (R,R) -TMEDA.

Entsprechend konnte anhand des Triazacyclohexans **66**, das eine **selektive Deprotonierung seiner Methylenbrücke** und nicht seiner Methylgruppe eingeht (N. W. Mitzel et al.)^[88] gezeigt werden, dass die räumliche Nähe in vorkoordinierten Addukten nicht nur zum Herabsetzen der Reaktionsbarriere führt, sondern auch eine selektive Reaktionsführung ermöglicht (Abb. 5.6).

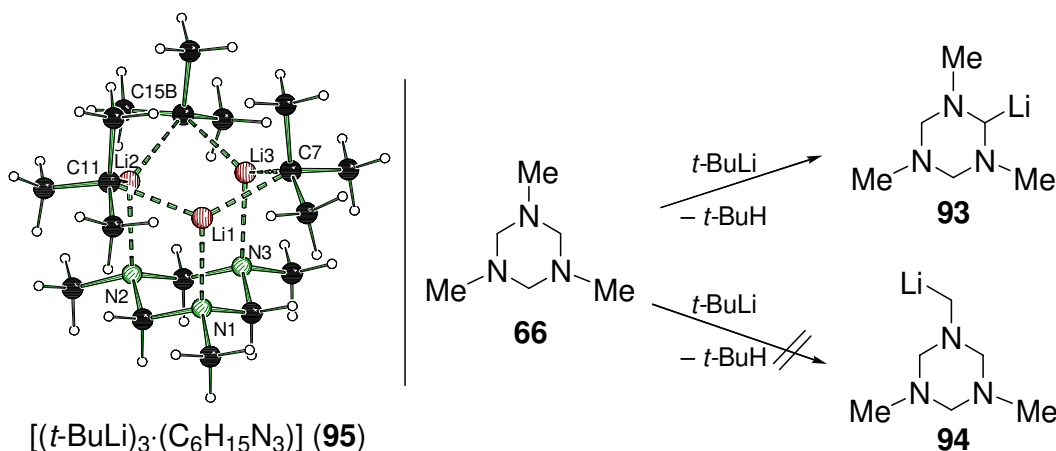
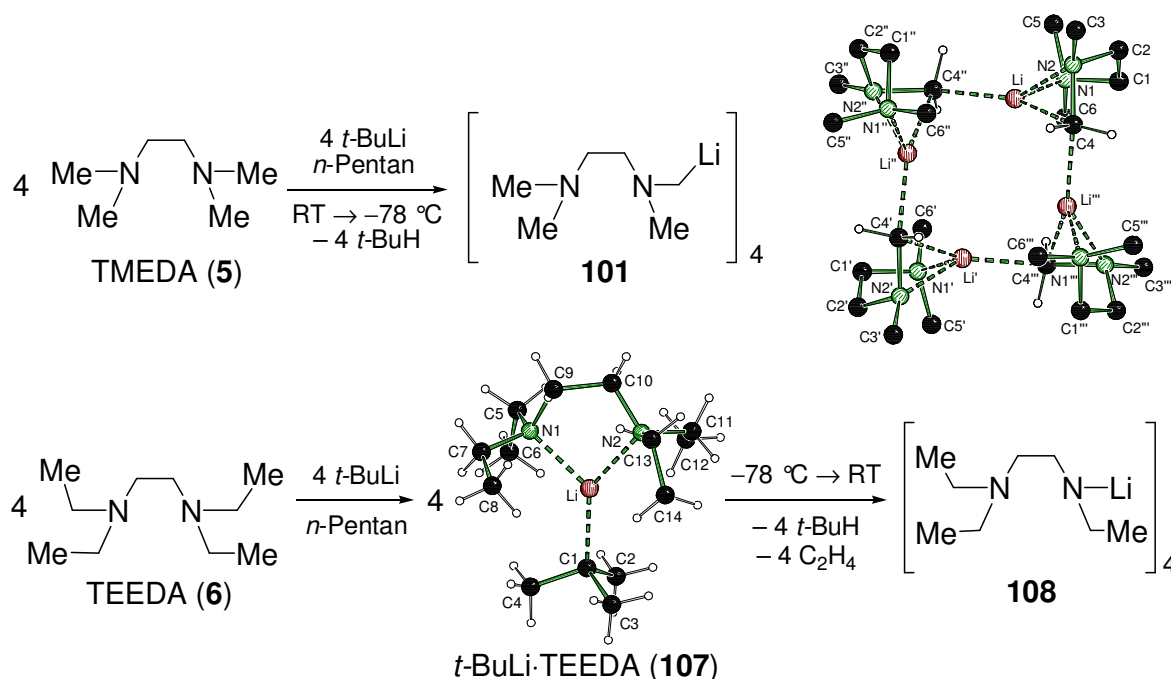


Abb. 5.6 (links) Molekülstruktur von [(*t*-BuLi)₃·(C₆H₁₅N₃)] (**95**), (rechts) selektive Deprotonierung der Methylenbrücke des Triazacyclohexans **66**.

In dem isolierten Intermediat der Deprotonierung des Triazacyclohexans **66**, $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)]$ (**95**), werden drei *tert*-Butyllithium von dem dreizähligen Liganden koordiniert, so dass sich die carbanionischen Zentren direkt über den Methylenwasserstoffatomen anordnen (Abb. 5.6, links). Diese räumliche Nähe resultiert schließlich – wie durch Berechnungen belegt werden konnte – in einer geringeren Reaktionsbarriere für die Deprotonierung der Methylenbrücke als der Methylgruppen. DFT-Studien konnten zudem zeigen, dass auch für Mechanismen über dimere und monomere Addukte des Liganden **66** eine derartige Begünstigung der Methylenwasserstoffabstraktion vorliegt.^[89] Derartige Reaktionswege sind für die Deprotonierung mit anderen Lithiumalkylen von Bedeutung, die andere Strukturen als das *tert*-Butyllithium-Aggregat **95** bilden. So konnte bspw. eine symmetrische, dimere Struktur mit Phenyllithium, $(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (**96**), isoliert werden.



Schema 5.2 (oben) α -Lithiierung von TMEDA (**5**) zum tetrameren α -lithiierten Amin (**101**); (unten) selektive β -Lithiierung von TEEDA (**6**) über die monomere Zwischenstufe *t*-BuLi-TEEDA (**107**).

In analoger Weise konnte mit Hilfe experimenteller und theoretischer Untersuchungen erklärt werden, warum TMEDA (**5**) eine α -Lithiierung eingeht, während der Ethyl-substituierte Ligand, TEEDA (**6**), eine **selektive β -Lithiierung** zeigt (Schema 5.2).^[95] Das lithiierte Amin reagiert sofort unter Eliminierung von Ethen weiter zum entsprechenden Lithiumamid **108**. Auch hier verläuft die Reaktion über eine vorkoordinierte Zwischenstufe, wie monomeres *t*-BuLi-TEEDA (**107**), in der die β -Wasserstoffatome eine deutlich geringere Entfernung zum carbanionischen Zentrum aufweisen als die entsprechenden α -Wasserstoffatome. Diese räumliche Nähe konnte auch in der Molekülstruktur der Zwischenstufe, *t*-BuLi-TEEDA (**107**), deutlich

nachgewiesen werden. Die Annäherung der reaktiven Gruppen durch die Vorkoordination führt schließlich zu deren bevorzugten Reaktion. DFT-Studien belegen dies mit einer deutlich geringeren Reaktionsbarriere für die β -Deprotonierung ($92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als für die α -Deprotonierung ($119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abb. 5.7).^[95]

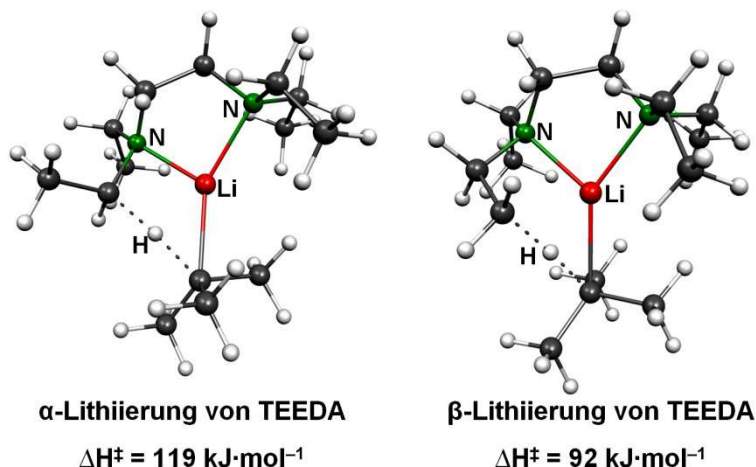


Abb. 5.7 Reaktionsbarrieren für die α - und β -Lithiierung von TEEDA über $t\text{-BuLi}\cdot\text{TEEDA}$ (**107**).

Entsprechend zu TEEDA (**6**) geht auch das Ethylanalogon zu (*R,R*)-TMCDa, (*R,R*)-**TECDA** [(*R,R*)-**10**], eine **selektive β -Lithiierung** zum entsprechenden Lithiumamid (*R,R*)-**113** nach Eliminierung von Ethen ein. Die Ursachen sind auch hier auf die Vorkoordination des Lithiumalkyls an den Liganden und der daraus resultierenden räumlichen Nähe der entsprechenden Gruppen zurückzuführen.

Insgesamt konnte so auf der Grundlage des Complex-Induced Proximity Effects der Ablauf der direkten Deprotonierung und auftretende Selektivitäten mittels Vorkoordination geklärt werden. Eine direkte Lithiierung von „Monoaminen“ durch Aktivierung des Lithiumalkyls mit einem weiteren Liganden konnte entsprechend unter milden Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden.

α -Lithiiertes (*R,R*)-TMCDa als vielseitiger Synthesebaustein zur Darstellung chiraler Ligandsysteme und (Aminomethyl)-funktionalisierter Silane

α -Lithiierte tertiäre Amine bieten als Synthesebausteine die einfache Einführung einer Stickstofffunktion. Mit (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] wird zudem eine leichte Einführung einer Stereoinformation ermöglicht. Entsprechend konnte auf der Basis von α -lithiiertem TMCDa [(*R,R*)-**68**] eine Vielzahl neuer chiraler Stickstoffliganden dargestellt werden. Durch asymmetrische 1,2-Addition des lithiierten Amins an Carbonylverbindungen zu den *N,N,O*-Liganden **69** konnte zudem ein weiteres

Stereozentrum mit Selektivitäten von bis zu 82:18 mit guten Ausbeuten bis zu 70 % erreicht werden (Abb. 5.8). Ein analoges Alkoholderivat **103** mit Benzophenon konnte auch mit α -lithiiertem TMEDA (**101**) dargestellt werden, was das Potential α -lithiierter tertiärer Amine zur **Darstellung neuer Ligandsysteme** unterstreicht.^[95,96]

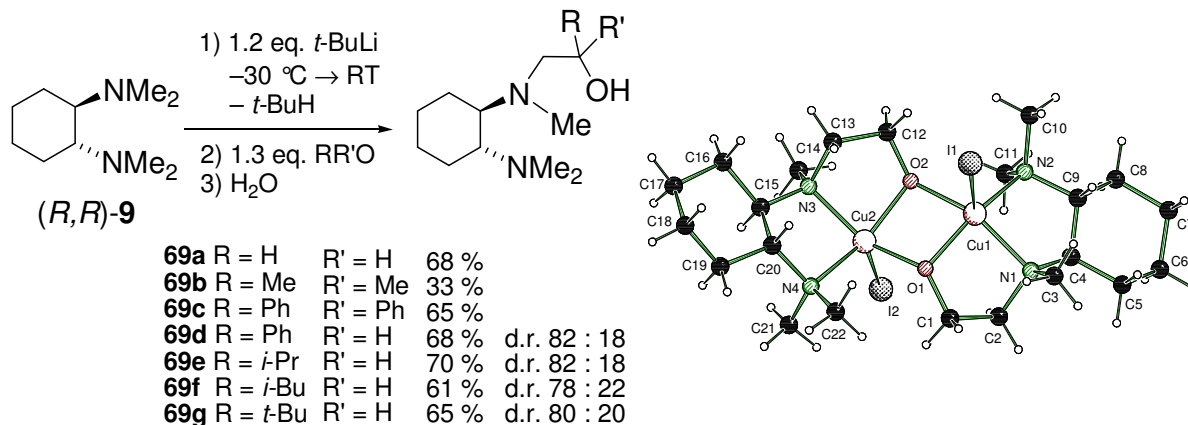
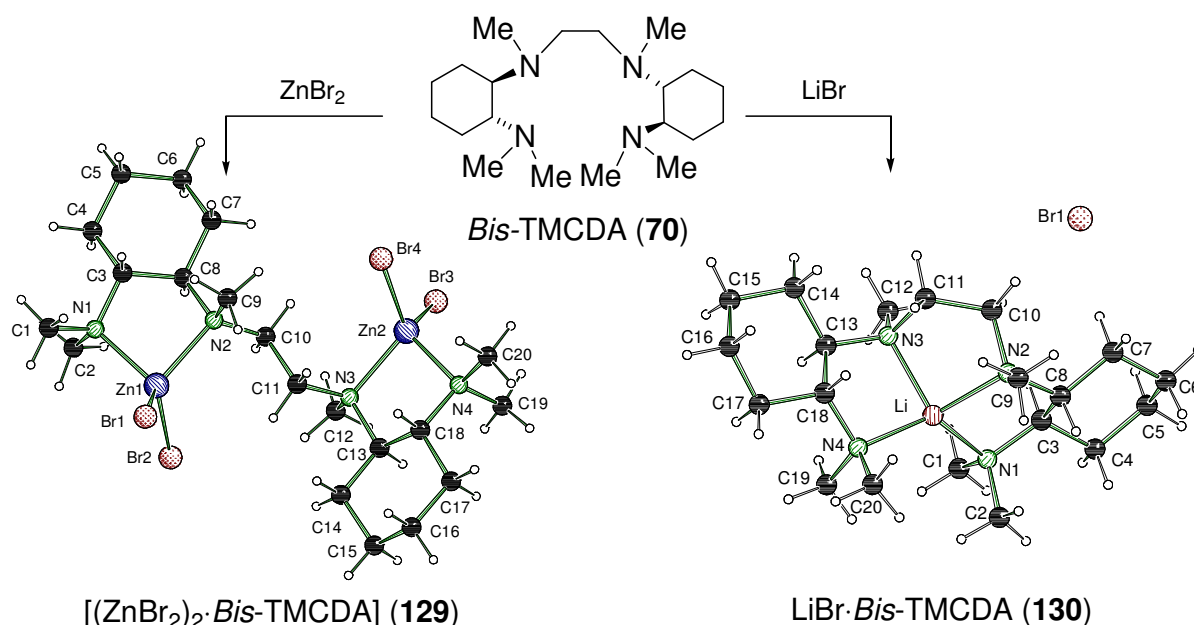


Abb. 5.8 (links) Darstellung neuer Ligandsysteme **69** auf der Basis von α -lithiiertem (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**68**] mit einer weiteren Hydroxylfunktion; (rechts) dimere Molekülstruktur des Ethanolderivats **69a** (R = H, R' = H) mit CuI.

Auch die Darstellung des vierzähligen Liganden *Bis*-TMEDA **70** war durch Kupplungsreaktion mit Dibrommethan möglich. Der Ligand zeigte dabei interessante **Koordinationseigenschaften gegenüber Metallsalzen**. So konnte mit Zink(II)-bromid eine verdrehte Zweifachkoordination zu [(ZnBr₂)₂·*Bis*-TMEDA] (**129**) beobachtet werden, während mit Lithiumbromid die Koordination des Lithiums im Zentrum des Liganden LiBr·*Bis*-TMEDA (**130**) erhalten wurde (Schema 5.3). Neben der Addition und Kupplungsreaktion von lithiiertem TMEDA gelang auch die Darstellung weiterer Liganden **71** und **135** mit aromatischen Funktionen durch einfache Substitutionsreaktion.

Erste Überprüfungen der Effizienz der dargestellten chiralen Liganden in der asymmetrischen Synthese zeigten bisher nur geringe Selektivitäten von bis zu ee = 8 % für die asymmetrischen 1,2-Addition von *n*-Butyllithium an Benzaldehyd **53**. Die dargestellten Zinksalzaddukte erwiesen sich jedoch bereits in ersten Versuchen eines Kooperationsprojektes als äußerst **potente Katalysatoren** in der Lactidpolymerisation. So konnten z.T. höhere Molmassen des Polymers **189** als bei Reaktionsführung mit dem Standardkatalysator, Zinn-bis(2-ethylhexanoat) [Sn(oct)₂, **191**], erreicht werden.



Schema 5.3 Koordination von Metallsalzen durch den vierzähligen Liganden *Bis*-TMCDA (**70**) zu (links) $[(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{Bis-TMCDA}]$ (**129**) und (rechts) $\text{LiBr} \cdot \text{Bis-TMCDA}$ (**130**).

Neben der Darstellung weiterer mehrzähliger Liganden wurde α -lithiiertes TMCDA $[(R,R)\text{-68}]$ auch zur Darstellung (Aminomethyl)-funktionalisierter Silane verwendet. Dabei gelang es nicht nur unterschiedlichste, mono-funktionalisierte Verbindungen wie **73**, **141** und **142** darzustellen, sondern auch eine **Zwei- und Dreifachsubstitution** zu **74** und **75** durchzuführen, die über die übliche Syntheseroute mittels (Chlormethyl)silanen bisher kaum oder gar nicht zugänglich waren (Abb. 5.9). Die mehrfach funktionalisierten Silane erwiesen sich dabei als stark hydrolyseempfindlich gegenüber der Si-C-Spaltung unter Rückbildung von (R,R) -TMCDA, während bei den mono-funktionalisierten Verbindungen Transmetallierungsreaktionen zu den entsprechenden (Silylmethyl)silylverbindungen **146** und **147** während der Darstellung beobachtet wurden.

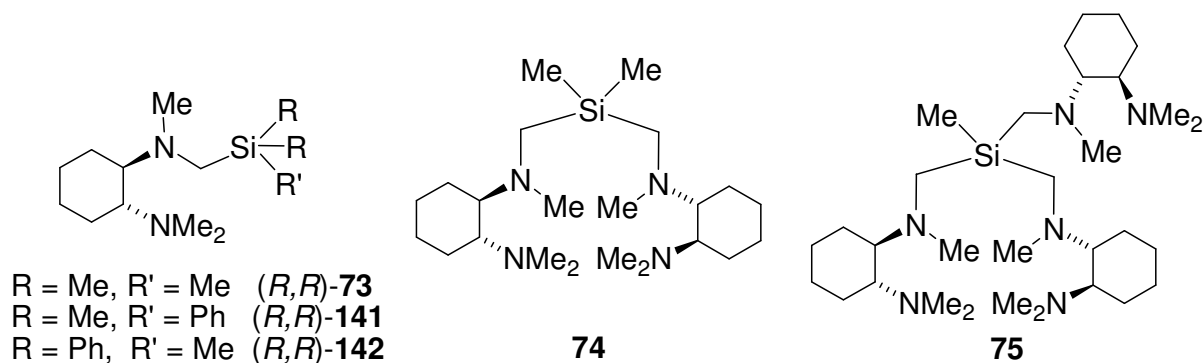


Abb. 5.9 Dargestellte (Aminomethyl)-funktionalisierte Silane auf der Basis von α -lithiiertem TMCDA.

Wie anhand zahlreicher Kristallstrukturen nachgewiesen werden konnte, bleibt die Konfiguration der stereogenen Kohlenstoffzentren am Cyclohexangerüst während allen durchgeführten Transformationen erhalten. In den Metallsalzaddukten der funktionalisierten Silane und Liganden mit aromatischem Rest konnte dabei zudem die selektive Einstellung der **Konfiguration am Stickstoffatom** beobachtet werden. Hierbei nimmt der große Substituent die pseudo-äquatoriale Position des durch das Metall aufgespannten Fünfrings ein (vgl. das Zinkbromidaddukt **143** des Dimethylphenylsilans **141**; Abb. 5.10). Theoretische Berechnungen unterstützten diese Beobachtung mit einer energetischen Begünstigung dieses Isomers.

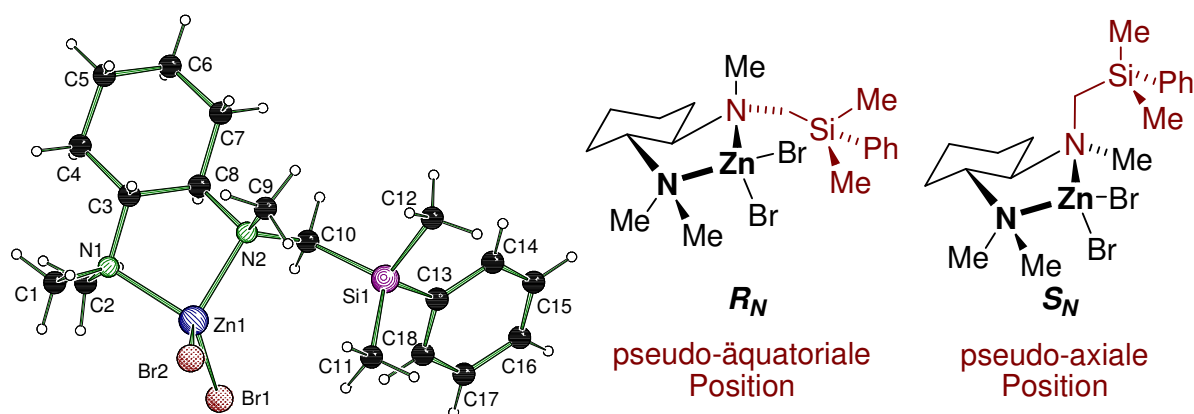


Abb. 5.10 (links) Molekülstruktur des Zinkbromidadduktes **143** des Dimethylphenylsilans mit R_N -Konfiguration des stereogenen Stickstoffatoms; (rechts) schematische Darstellung beider Konfigurationen am stereogenen Stickstoffatom.

Im Fall des Dimethylphenylsilans **141** konnte mit der Einführung des chiralen TMCD-Äthers eine Aktivierung des Silans gegenüber einer direkten Lithiierung erreicht werden. Dabei konnte aufgrund der Stereoinformation der Aminofunktion eine **diastereoselektive α -Lithiierung** mit einem Diastereomerenverhältnis von bis zu 80:20 je nach Reaktionstemperatur erhalten werden (Schema 5.4). Das lithiierte Intermediat **149** der Deprotonierung konnte als Aggregat des 1:1-Gemisches beider Diastereomere sowie als Dimer der diastereomerenreinen Verbindung mit (R,R,S_{Si}) -Konfiguration erhalten werden. Quantenchemische Rechnungen gaben zudem Einblick in den Reaktionsverlauf und Hinweis auf einen möglichen Einfluss

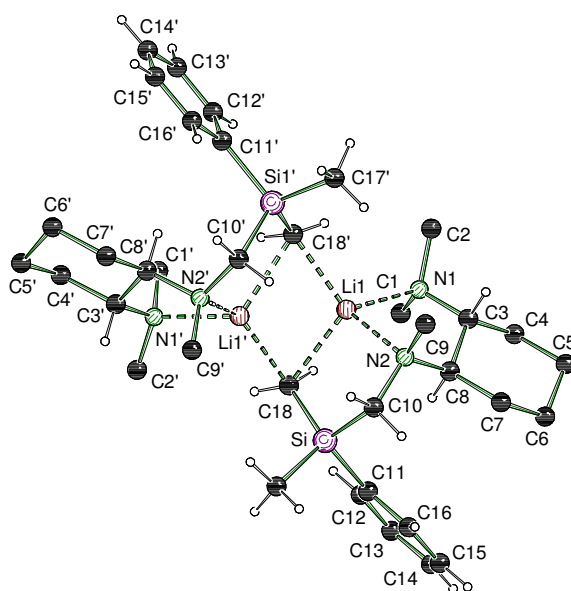
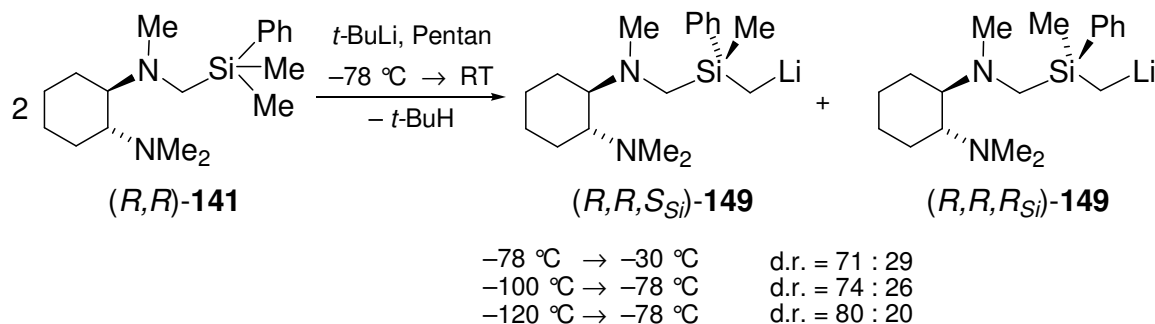


Abb. 5.11 Molekülstruktur des diastereomerenreinen, α -lithiierten (R,R,S_{Si}) -Silans **149**.

der Konfiguration am stereogenen Stickstoffatom (durch Koordination des Lithiumalkyls) auf die gebildeten Selektivitäten. Die α -Lithiierung ermöglicht so insgesamt den Aufbau einer **Si-chiralen Verbindung**.



Schema 5.4 Diastereoselektive α -Lithiierung des Dimethylphenylsilans (*R,R*)-**141**.

Asymmetrische Deprotonierung und Dilithiierung prochiraler Phosphorverbindungen

In einem Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe um *Peter O'Brien* sollten die unterschiedlichen Reaktivitäten und Selektivitäten verschiedener prochiraler Phosphorverbindungen untersucht werden. Die unterschiedlichen Reaktivitäten konnten mittels quantenchemischer Berechnungen auf die Abnahme der Reaktionsbarrieren für die Lithiierung vom Phosphinoboran **76** zum Phosphinsulfid **156** und -oxid **157** zurückgeführt werden. Ursache hierfür ist das unterschiedlich starke Koordinationsvermögen der Heterofunktionen am Phosphor, das zu einer zunehmenden Stabilisierung des Übergangszustandes bis hin zum Phosphinoxid führt.

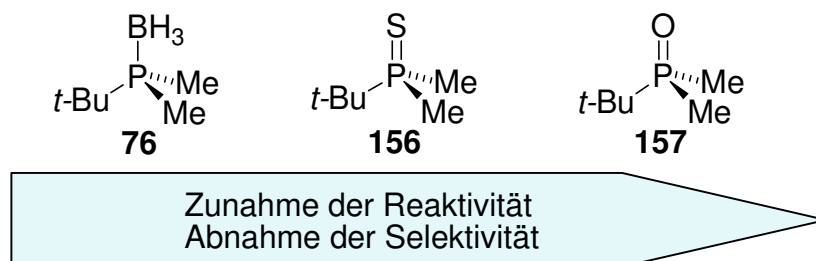
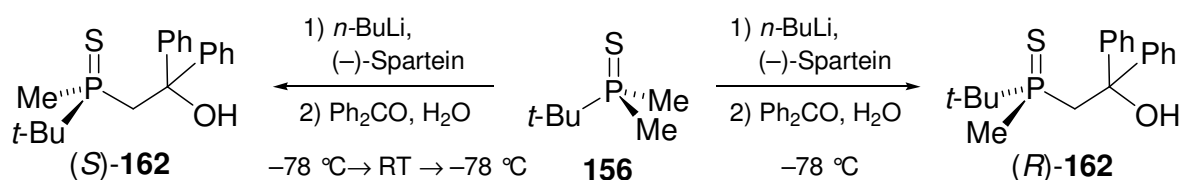


Abb. 5.12 Unterschiedliche Reaktivitäten prochiraler Phosphorverbindungen.

Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf der asymmetrischen Lithiierung der Phosphorverbindungen mit (–)-Sparteïn (**8**) zu gewinnen, wurden die jeweiligen lithiierten Zwischenstufen isoliert und strukturell charakterisiert. Im Fall des

Phosphinsulfids 156 wurde aus dem bei Raumtemperatur umkristallisierten Ansatz das (–)-Sparteine-Addukt **161** als 85:15-Diastereomerengemisch im Kristall erhalten. Dabei wies jedoch das Hauptisomer mit *S*-Konfiguration am Phosphor die entgegengesetzte Konfiguration zu den bis dahin bekannten Abfangprodukten auf (vgl. Abb. 5.13, links). Diese Konfiguration bestätigte sich auch nach mehrmaliger Messung und Kristallisation mit unterschiedlichen Lithiumalkylen sowie nach Abfangen der Kristallisationsansätze mit Benzophenon. Temperaturabhängige Lithiierungsversuche im Arbeitskreis von *P. O'Brien* wiesen schließlich ebenfalls die Konfigurationsinstabilität des lithiierten Phosphinsulfids nach. Dies ermöglicht schließlich sowohl eine **kinetisch** als auch eine **thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführung** der asymmetrischen Deprotonierung. Das Dimethyl(*tert*-Butyl)-phosphinsulfid (**156**) kann folglich mit *n*-BuLi und (–)-Sparteine (**8**) je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu den beiden enantiomeren Produkten umgesetzt werden, wobei für beide Isomere gute Enantiomerenverhältnisse von ungefähr 88:12 erreicht werden können (vgl. Schema 5.5).



thermodynamische Kontrolle

kinetische Kontrolle

Schema 5.5 Kinetische und thermodynamische Kontrolle der asymmetrischen Deprotonierung des Dimethyl(*tert*-Butyl)phosphinsulfids (**156**) zu beiden enantiomeren Produkten.

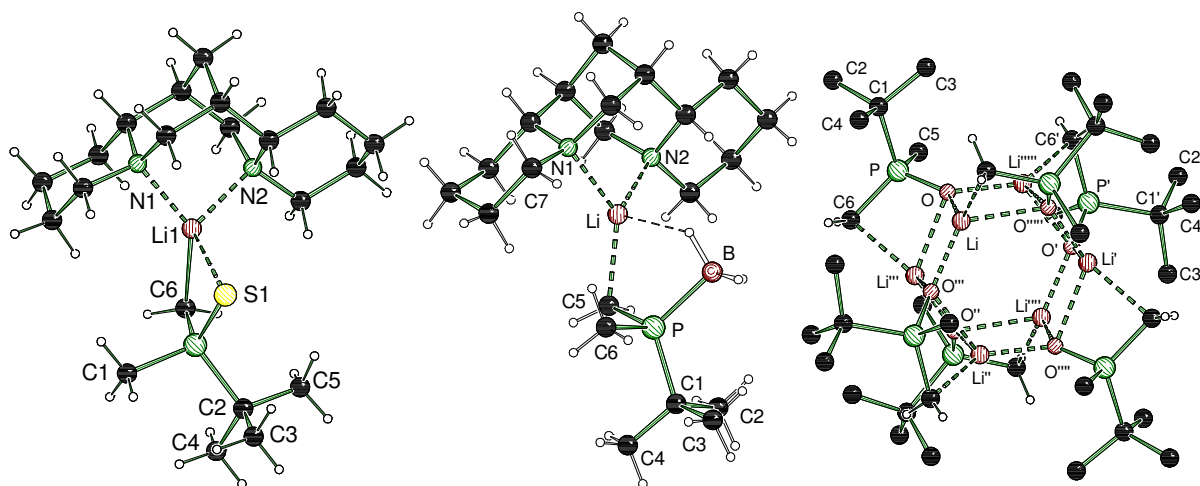


Abb. 5.13 Molekülstrukturen des Hauptisomers von lithiiertem Phosphinsulfid **161** (links) und Phosphinoboran **164** (Mitte) mit (–)-Sparteine sowie von racemischem, lithiiertem Phosphinoxid **167** (rechts).

Auch für das analoge **Phosphinoboran 76** konnte das entsprechende lithiierte (–)-Sparteïn-Addukt **164** isoliert werden (Abb. 5.13, Mitte). Dabei ergab sich auch hier aus dem bei Raumtemperatur umkristallisierten Ansatz das Addukt mit entgegengesetzter Konfiguration zu den üblichen Abfangreaktionen. Diese Konfiguration wurde auch durch die entsprechende Abfangreaktion des Kristallisationsansatzes bestätigt. Jedoch zeigten im Gegensatz zum Phosphinsulfid **156** temperaturabhängige Lithiierungsexperimente keine Konfigurationsinstabilität, so dass in diesem Fall eine endgültige Erklärung offen bleibt.

Im Fall des **Phosphinoxids 157** konnte ebenfalls eine lithiierte Zwischenstufe isoliert werden. In dem entsprechenden hochsymmetrischen Aggregat **167** (Abb. 5.13, rechts) konnte hierbei lediglich ein racemisches Gemisch erhalten werden ohne Koordination des (*R,R*)-TMCDÄ-Liganden, was die quantenchemischen Berechnungen und das starke Koordinationsvermögen der Sauerstofffunktion bestätigte.

Häufig wird für Deprotonierungsreaktionen mit Lithiumorganylen ein Überschuss des Lithiumreagenzes verwendet, um den Verlust der Base durch Zersetzungsreaktionen des Lösungsmittels oder Ligandens zu kompensieren. Anhand des Dimethylphenylphosphinoborans (**120**) und des Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfids (**156**) konnte jedoch gezeigt werden, dass bei einem Überschuss des Lithiumalkyls eine Deprotonierung beider Methylgruppen erfolgt. Beide **dilithiierten Phosphorverbindungen 170** und **174** konnten in einem Aggregat mit dem chiralen Liganden (*R,R*)-TMCDÄ isoliert werden, wobei sich ein interessantes Strukturmotiv mit vier Lithiumatomen und drei Ligandmolekülen ausbildete (Abb. 5.14).

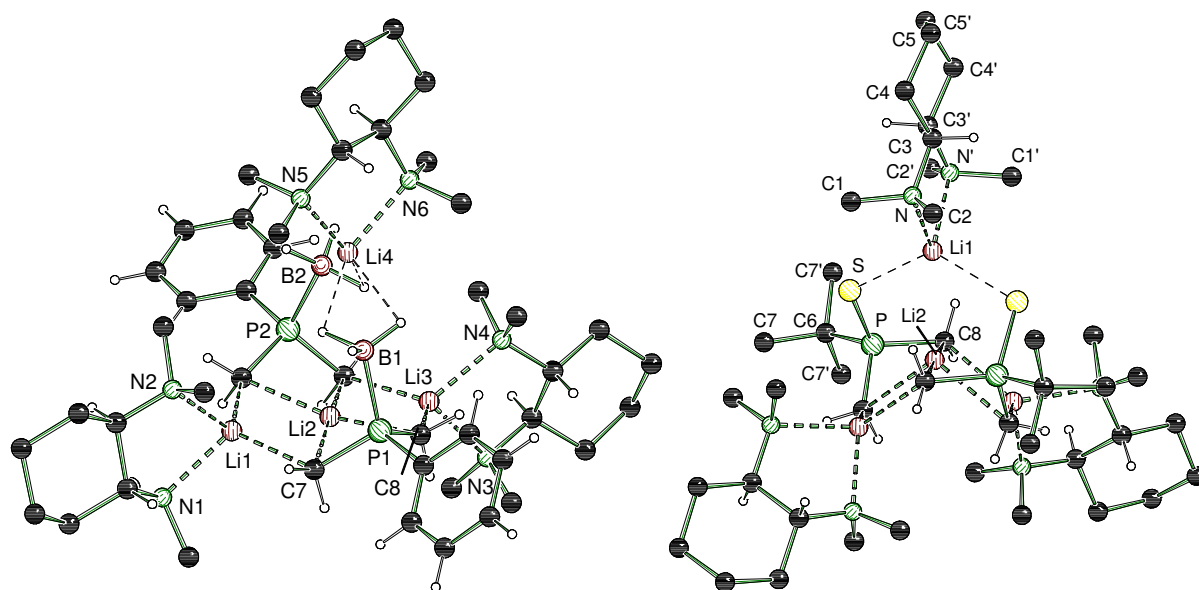
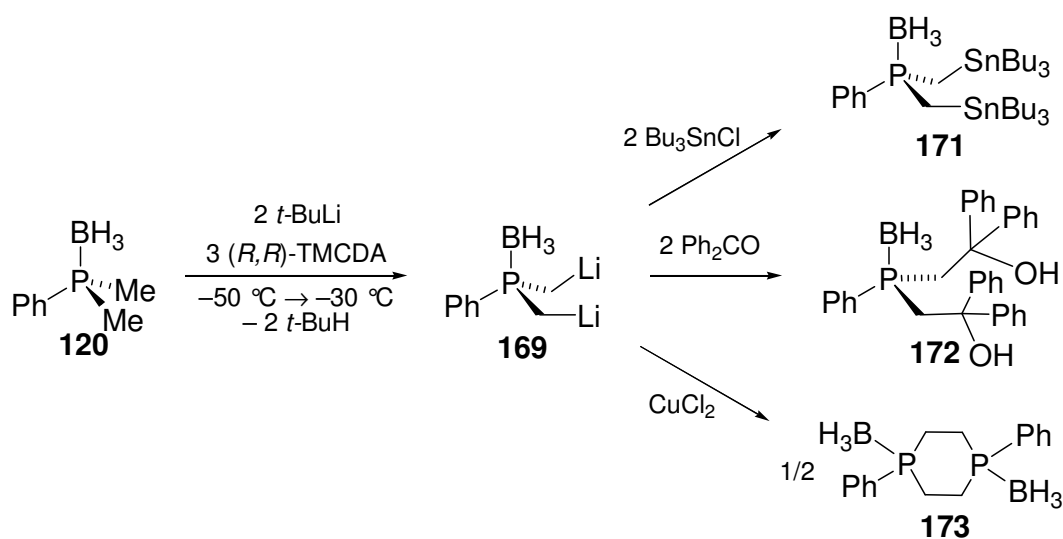


Abb. 5.14 Molekülstrukturen des dilithiierten Phosphinoborans **170** (links) und Phosphinsulfids **174** (rechts).

Eine derartige direkte Dilithiierung ist bisher nur an wenigen Systemen beobachtet worden. Im Fall des Phosphinoborans **170** und Phosphinsulfids **174** erfolgt diese zudem bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen von unter $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auch hier führt – wie durch DFT-Studien belegt werden konnte – die Koordination der Boran- bzw. Schwefelfunktion durch Koordination des Lithiums zur Stabilisierung der entsprechenden Übergangszustände. Im Fall des Phosphinoborans **120** konnte die Dilithiierung zudem synthetisch genutzt werden, wie zur Darstellung des entsprechenden Dialkohols **172** oder des cyclischen Phosphinoborans **173** (Schema 5.6).



Schema 5.6 Abfangreaktionen des dilithiierten Phosphinoborans **169**.

Insgesamt konnten so im Rahmen der vorliegen Doktorarbeit zahlreiche neue Erkenntnisse über die Struktur-Reaktivitätsbeziehung lithiumorganischer Verbindungen gewonnen werden. Dabei gelang es mit Hilfe der Isolierung einer Vielzahl an Festkörperstrukturen von Reaktionsintermediaten in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen Einblicke in Reaktionsmechanismen zu gewinnen und auftretende Selektivitäten verstehen zu können. Mit der direkten α -Lithiierung tertiärer Methyamine wurden, insbesondere mit dem chiralen Liganden (*R,R*)-TMCD (**9**), interessante Synthesebausteine gewonnen, die unterschiedlichste Funktionalisierungen ermöglichten und so die Synthese neuer chiraler Ligandensysteme sowie mehrfach substituierter Silane eröffneten.

5.2 Summary

This work vitally contributes to the understanding of the structure reactivity relationship of organolithium compounds and their Lewis base adducts based on experimental und structural analyses as well as quantumchemical studies. Within the scope of these investigations, the isolation of intermediate aggregates was of special interest to obtain direct information about the reactive species, the reaction mechanisms and observed selectivities. Thereby, the investigations were focused on four main topics:

- The **structure formation principles** of organolithium compounds and the relationship between structure and reactivity.
- Investigation of the **direct deprotonation of tertiary amines**: gaining insights into the reaction process and observed selectivities.
- **α -lithiated (*R,R*)-TMCDA as versatile building block**: synthesis of novel chiral ligand systems and (aminomethyl)-functionalised silanes.
- Asymmetric **deprotonation and dilithiation** of prochiral phosphorous compounds.

Structure formation principles of organolithium compounds and the relationship between structure and reactivity

Due to the strong relationship between the structure and the reactivity of organolithium compounds, the knowledge of the molecular structure is often necessary for the understanding of the reaction mechanism. For activation and a more directed application the lithium reagents are frequently combined with nitrogen ligands. These additives coordinate to the lithium atoms thereby cleaving the oligomeric structures and enabling selective reactions, such as asymmetric addition and deprotonation reactions. With the **isolation and characterisation of a total of 34 organolithium compounds**, this work could vitally contribute to an enhanced understanding of the structure formation principles and the reactivities of this class of compounds. Amongst these structures, six monomeric alkyllithium adducts – which have long been considered as difficult to stabilise (until 2007 only one monomeric simple alkyllithium has been structurally characterised) – and additional hitherto unknown structural motifs were elucidated.

The understanding of the **deaggregation process** was achieved by means of *iso*-propyllithium adducts with different nitrogen ligands.^[98] With TMEDA (**5**), this lithiumalkyl forms a dimeric molecular structure, $(i\text{-PrLi}\cdot\text{TMEDA})_2$ (**100**), with a central Li–C–Li–C four-membered ring, typical for dimeric lithiumorganics. Changing to the spatially more demanding ethyl substituted ligand, TEEDA (**6**), an unsymmetrical aggregate, $[(i\text{-PrLi})_3\cdot(\text{TEEDA})_2]$ (**106**), is formed, which formally consists of an *iso*-propyllithium dimer in which a further *i*-PrLi molecule is inserted. A further increase of the size of the ligand by replacing the ethylene bridge with the cyclohexane ring finally resulted in the formation of the first *i*-PrLi monomer, $i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TECDA}$ (**111**) (Figure 1). The hydrogen atoms in axial position to the ring prevent the dimerisation or formation of an aggregate. Thus, by increasing the spatial demand of the Lewis base, the stepwise transition from the dimeric structure to the monomer via an unsymmetrical aggregate was obtained.

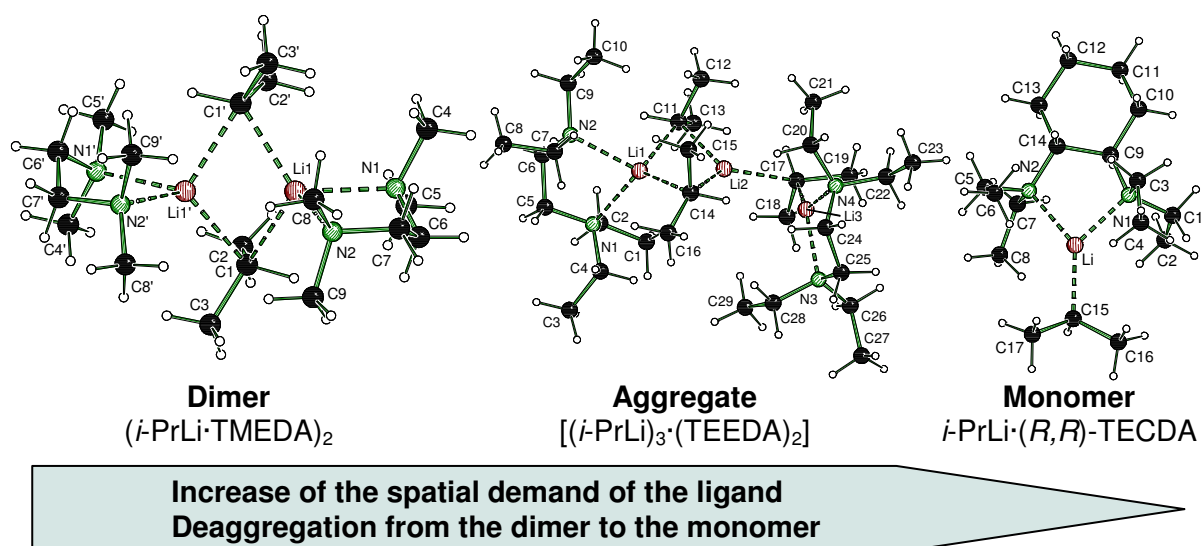


Figure 1 Deaggregation of *iso*-propyllithium by variation of the nitrogen ligand: Transition from the dimeric $(i\text{-PrLi}\cdot\text{TMEDA})_2$ (**100**) (left) to the unsymmetrical aggregate $[(i\text{-PrLi})_3\cdot(\text{TEEDA})_2]$ (**106**) (middle) and monomeric $i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TECDA}$ (**111**) (right).

A direct insight into the structure reactivity relationship was given by the structure elucidation of *tert*-butyllithium adducts with the chiral bases (R,R) -DPCH (**116**) and (R,R) -DPyCH (**46**) (Figure 2). Despite their formal similarity, both ligands showed a very different potential in asymmetric deprotonations, with the pyrrolidine ligand giving better enantioselectivities. With the isolation and characterisation of the monomeric *t*-BuLi adducts, $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-DPCH}$ (**124**) and $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-DPyCH}$ (**125**), the different reactivity could be

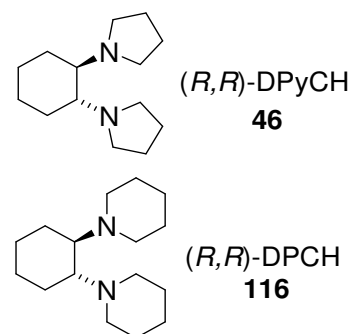


Figure 2 (R,R) -DPCH (**116**) and (R,R) -DPyCH (**46**).

attributed to the different coordination behaviour of both ligands. While DPCH coordinates almost perpendicularly to the *tert*-butyllithium molecule, the DPyCH ligand is strongly bent to one side of the lithiumalkyl. This results in two most differently shielded sides in *t*-BuLi·(*R,R*)-DPyCH with one side being free for the attack of a substrate (Figure 3). This already hints to a preferred approximation of a substrate from one side of the molecule. On the contrary, no **differentiation between both sides of the molecule** and thus no preferred direction is obvious in the DPCH adduct **124**.

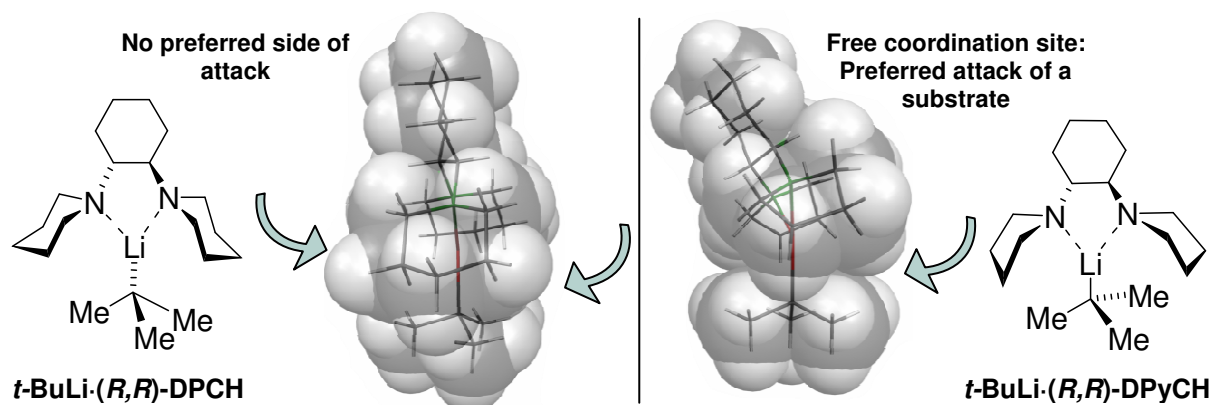


Figure 3 *t*-BuLi·(*R,R*)-DPCH (**124**) (left) and *t*-BuLi·(*R,R*)-DPyCH (**125**) (right): Space-filling models of both molecular structures.

Similar differences were observed for *t*-BuLi·(–)-Sparteine (**81**) and *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDa (**80**). While the C_2 symmetric ligand equally coordinates to the lithiumalkyl, the two sides in the (–)-sparteine adduct remain differently shielded. This might also be the explanation for the better asymmetric induction of (–)-sparteine compared to (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**].

A further contribution to the structure reactivity relationship was given by the investigation of the **deprotonation of benzene** with combinations of *n*-butyllithium and (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**], especially with regard to the search of the reactive species.^[95] As the deprotonation could also be observed with substoichiometric amounts of the ligand, structural studies depending on the ratio of the ligand and the lithiumalkyl were performed. While the symmetrical dimer [*n*-BuLi·(*R,R*)-TMCDa]₂ (**84**) is formed from a 1:1 mixture, a 2:1 mixture results in the formation of the aggregate [(*n*-BuLi)₂·(*R,R*)-TMCDa]₂ (**85a**) with a **ladder arrangement** of the central lithium and carbon atoms. Using a racemic mixture of TMCDa (*trans*-**9**) yielded an analogous ladder structure (**85b**) of the *like*-products – [(*n*-BuLi)₂·(*R,R*)-TMCDa]₂ and [(*n*-BuLi)₂·(*S,S*)-TMCDa]₂ – however with a different arrangement of the Li–C four-

membered rings (Figure 4). Such a ladder arrangement is a very rare type of structure in organolithium chemistry. This motif can be regarded as a transition between the hexameric parent structure $(n\text{-BuLi})_6$ and dimeric $[n\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]$.

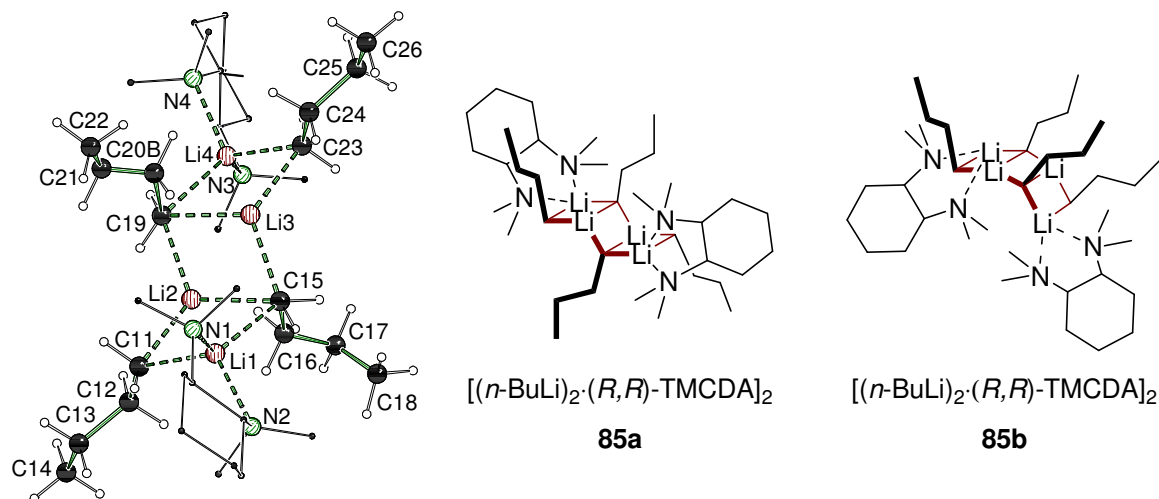


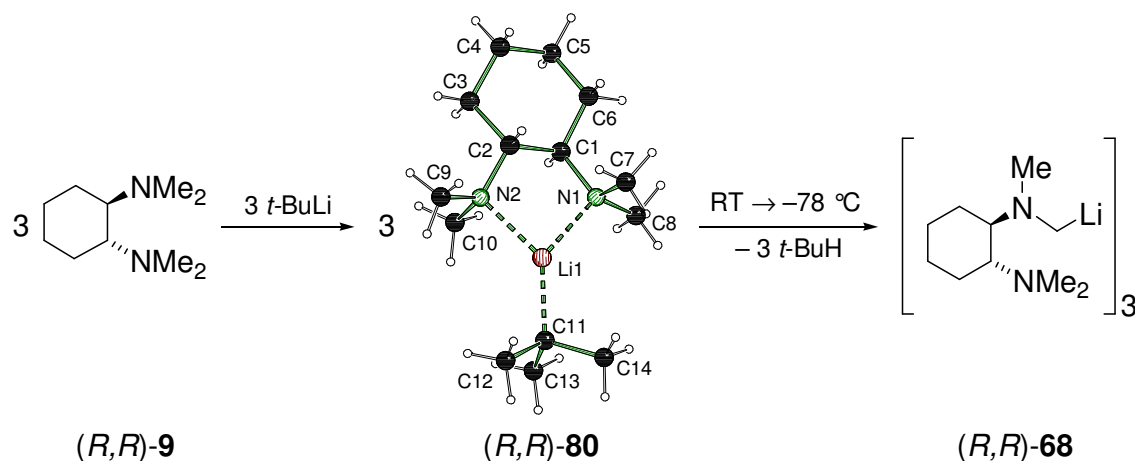
Figure 4 Molecular structure of the ladder structure $[(n\text{-BuLi})_2\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (**85a**) obtained from the enantiomerically pure ligand (left); schematic scheme of both isomers **85a** and **85b** of $[(n\text{-BuLi})_2\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (right).

Subsequent DFT studies showed that the deprotonation of benzene can proceed via different adducts of the lithiumalkyl with the ligand and benzene. Thereby, mechanisms via monomeric and dimeric intermediate species possessed similar energies. However, a ladder structure based mechanism is also reasonable, especially when using substoichiometric amounts of the ligand.^[95]

Selective, direct deprotonation of tertiary amines

α -Lithiated amines are powerful building blocks in many fields of research due to the facile introduction of a nitrogen function. Preliminary investigations have shown a potential activation of amines towards direct lithiation by the introduction of a further nitrogen function. Therefore, the progress of such direct deprotonation reactions was studied more closely, focusing on observed selectivities. At first, it was shown that the **chiral ligand (R,R)-TMCDA** [(R,R)-**9**] undergoes a selective lithiation of one of its methyl groups under mild reaction conditions.^[26f] Thereby, the deprotonation occurs via the precoordinated intermediate, $t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}$ [(R,R)-**80**], which could be isolated and characterised as one of only few monomeric adducts (Scheme 1). Due to the precoordination according to the Complex-Induced Proximity Effect (CIPE), the

α -hydrogen atom and the carbanionic centre approach each other, thus resulting in a decrease of the reaction barrier and the occurrence of the lithiation reaction at room temperature. This progress is confirmed by DFT studies showing a barrier of 98 kJ·mol⁻¹. Besides *tert*-butyllithium, *sec*- and *n*-butyllithium as well as *iso*-propyllithium performed analogous direct deprotonation reactions.



Scheme 1 Direct α -Lithiation of (R,R) -TMCDAs [(R,R) -9] via the monomeric intermediate, t -BuLi· (R,R) -TMCDAs [(R,R) -80].^[26f]

The α -lithiated (R,R) -TMCDAs [(R,R) -68] was isolated as a rare trimeric compound, while the racemic mixture, which also undergoes α -lithiation under the same reaction conditions, formed a tetrameric structure (*trans*-68)₄ as assembly of both isomers, (R,R) - and (S,S) -TMCDAs. An attempt to dilithiate the tertiary amine with excess of the lithium reagent did not lead to further deprotonation but to the formation of a mixed aggregate [(R,R) -83] consisting of the second equivalent of *tert*-butyllithium and α -lithiated (R,R) -TMCDAs (Figure 5).

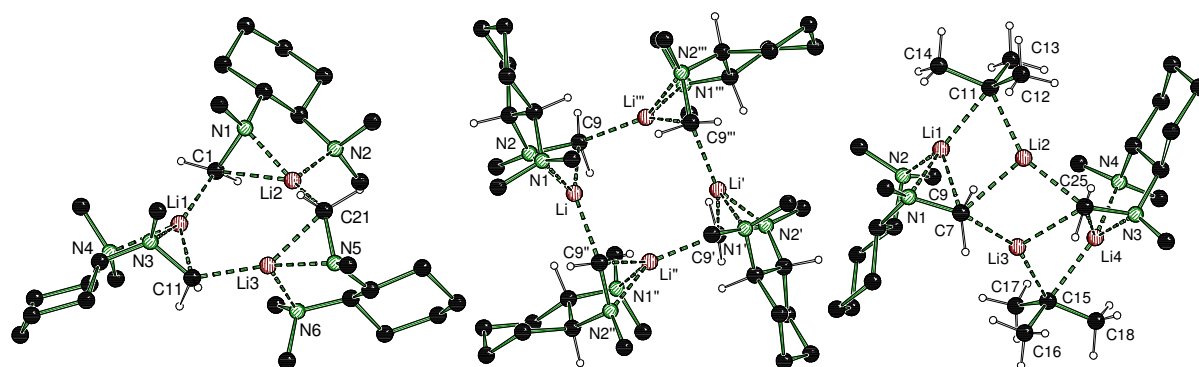


Figure 5 Molecular structures of (left) trimeric, α -lithiated (R,R) -TMCDAs [(R,R) -68], (middle) tetrameric, α -lithiated *trans*-TMCDAs (*trans*-68) and (right) the mixed aggregate (R,R) -83 of t -BuLi and α -lithiated (R,R) -TMCDAs.

In contrast to TMCDAs [(*R,R*)-**9**], direct deprotonation of *N,N'*-dimethylpiperazine **67** could not be achieved under the same reaction conditions. Structure elucidation of intermediate species and quantumchemical studies showed no sufficient stabilisation of small adducts and the corresponding transition states for this amine. Transition states via dimeric or unsymmetrical aggregates turned out to be energetically too high. In addition, the molecular structures showed no spatial proximity of reactive groups, thus explaining the absence of a direct deprotonation reaction. These results proved that for a direct lithiation of tertiary methyl amines both **the precoordination of the lithiumalkyl to the amine and the spatial approximation of the reactive groups** are necessary. Only the fulfilment of both criteria results in a sufficient decrease of the reaction barrier and the possible deprotonation under mild reaction conditions.

Accordingly, studies on the deprotonation of triazacyclohexane **66** showed, that the spatial proximity in precoordinated adducts does not only lead to the decrease of the reaction barrier, but also enables **selective reaction procedures**. This amine is selectively deprotonated by *tert*-butyllithium at its methylene bridge and not at its methyl group (*N. W. Mitzel et al.*)^[88]

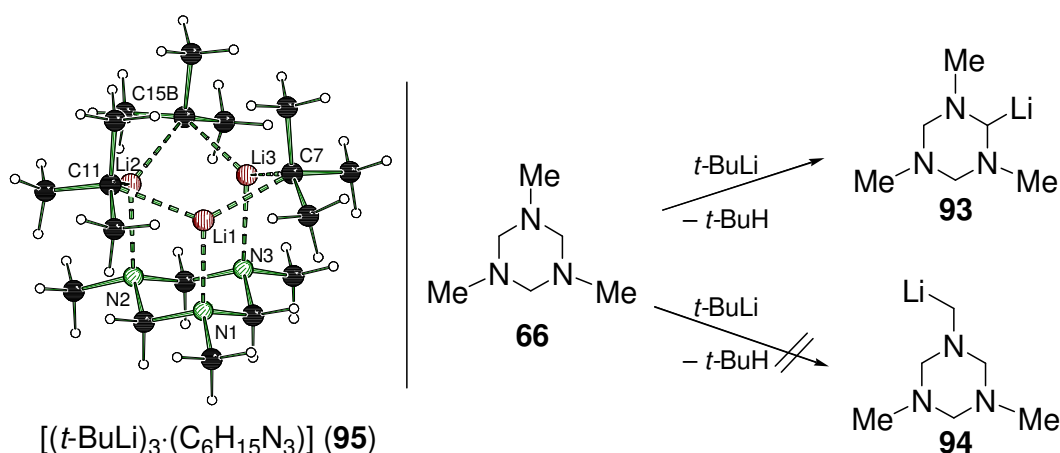
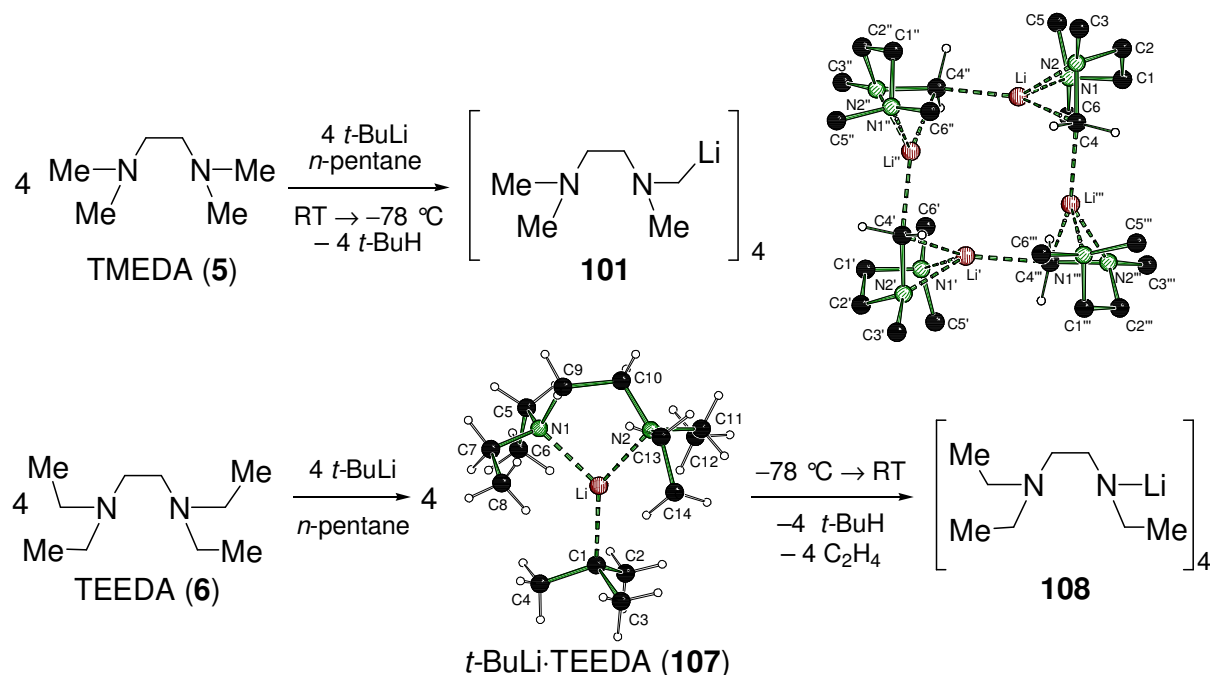


Figure 6 Molecular structure of $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)]$ (**95**) (left), selective deprotonation of the methylene bridge of triazacyclohexane **66** (right).

In the isolated intermediate of the deprotonation of triazacyclohexane **66**, $[(t\text{-BuLi})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)]$ (**95**), three *tert*-butyllithium molecules are coordinated by the tridentate ligand, bringing the carbanionic centres in close contact to the methylene hydrogen atoms. This proximity finally results – as confirmed by quantumchemical calculations – in a decreased reaction barrier for the deprotonation of the methylene bridge compared to the methyl group. DFT studies also indicate this preference of the methylene hydrogen abstraction via a dimer- and monomer-based mechanism.^[89]

Such reaction pathways are important for the deprotonation of **66** with different alkylolithiums, which exhibit a different structure formation behaviour compared to *tert*-Butyllithium. With phenyllithium for example, a symmetrical dimer, $(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (**96**), was isolated.

With the combination of experimental und theoretical studies it was also possible to explain the **selective β -lithiation** of the ethyl-substituted ligand, TEEDA (**6**), in contrast to the α -lithiation of TMEDA (**5**) (Scheme 2).^[95] The lithiated amine instantly reacts under elimination of ethene to the corresponding lithium amide **108**. The reaction mechanism again proceeds via a precoordinated intermediate, such as monomeric *t*-BuLi·TEEDA (**107**), in which the β -hydrogen atoms possess a significantly closer contact to the carbanionic centre than the α -hydrogen atoms. This spatial proximity was also obvious in the molecular structure of the isolated intermediate *t*-BuLi·TEEDA (**107**). The approximation of the reactive groups finally results in the preferred β -lithiation. DFT studies confirm this preference showing a lower reaction barrier for the β -deprotonation ($92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) compared to the α -deprotonation ($119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Figure 7).^[95]



Scheme 2 (upper part) α -Lithiation of TMEDA (**5**) to the tetrameric α -lithiated amine **101** (right: molecular structure of **101**); (lower part) selective β -lithiation of TEEDA (**6**) via the monomeric intermediate *t*-BuLi·TEEDA (**107**).

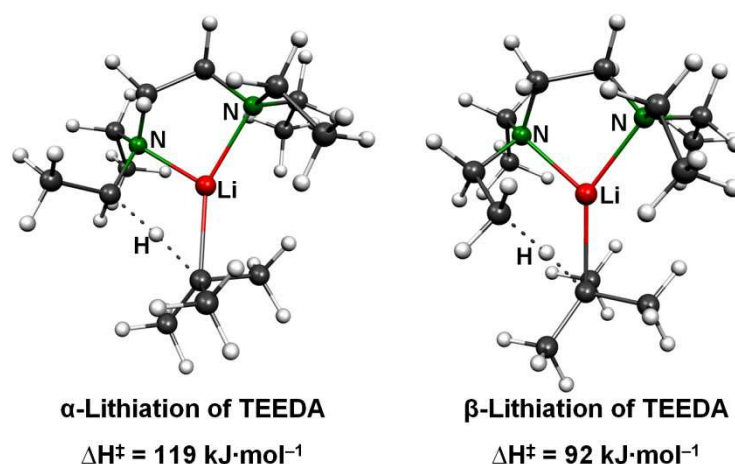


Figure 7 Reaction barriers for the α - and β -lithiation of TEEDA (**6**) via *t*-BuLi-TEEDA (**107**).

Accordingly to TEEDA (**6**), the ethyl-substituted analogue of (*R,R*)-TMCDa, **(*R,R*)-TECDA** [(*R,R*)-**10**], undergoes **selective β -lithiation**, forming the corresponding lithium amide (*R,R*)-**113** after elimination of ethene. This selectivity is also due to the precoordination of the lithiumalkyl to the ligand and the resulting proximity of the corresponding groups.

Overall it was possible to explain the direct deprotonation of tertiary amines and observed selectivities by means of isolated precoordinated adducts according to the Complex-Induced Proximity Effect. A direct lithiation of “monoamines” via activation of the lithiumalkyl through a further ligand could thus not be obtained under mild reaction conditions.

α -Lithiated (*R,R*)-TMCDa as versatile building block: Synthesis of novel chiral ligand systems and (aminomethyl)-functionalised silanes

α -Lithiated tertiary amines can be employed as versatile building blocks, offering the facile introduction of a nitrogen function. In addition, when using (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**], the introduction of a stereoinformation becomes possible. Based on α -lithiated (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**68**], a series of chiral nitrogen ligands was prepared. Furthermore, by means of asymmetric 1,2-addition of the lithiated amine to carbonyl compounds, tridentate ligands of type **69** with a further hydroxy function and a further stereocentre were synthesised in good yields up to 70 % and diastereoselectivities up to 82:18 (Figure 8). An analogous alcohol derivative **103** was also obtained from α -lithiated TMEDA (**101**), which emphasises the huge potential of α -lithiated tertiary amines for the preparation of **novel ligand systems**.^[95,96]

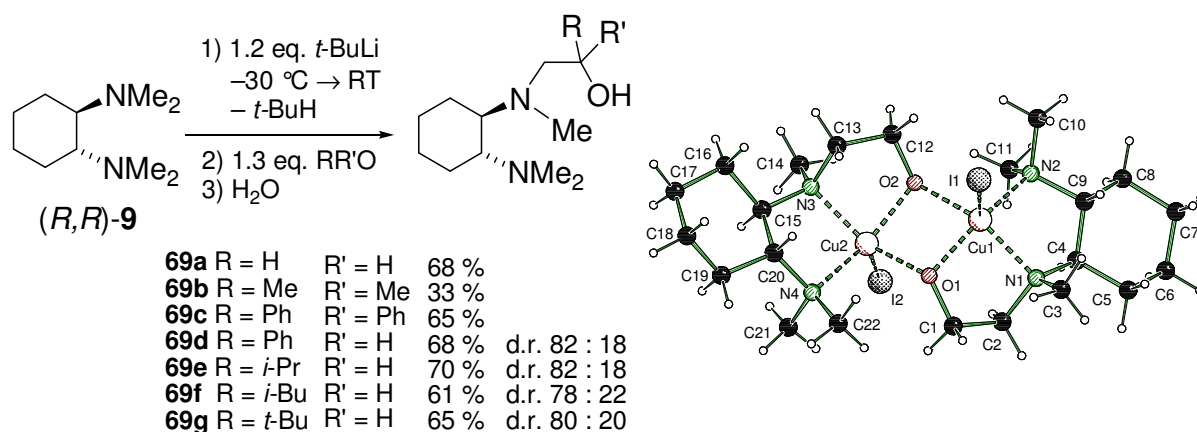
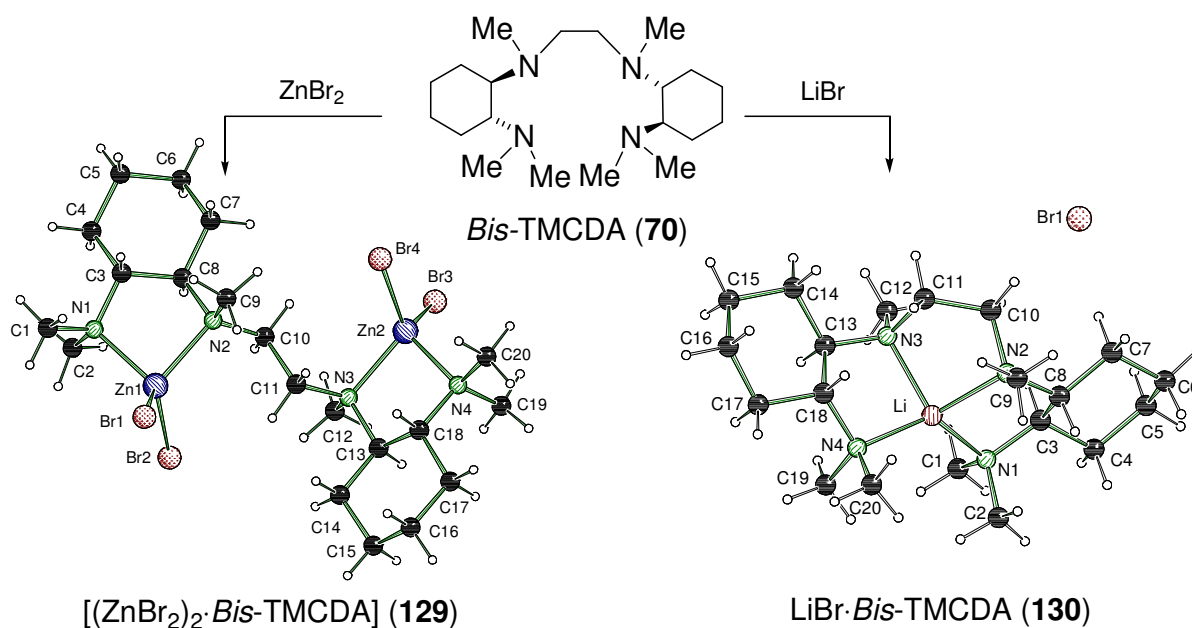


Figure 8 Preparation of novel ligand systems **69** based on α -lithiated (*R,R*)-TMCD [*(R,R)*-**68**] with a further hydroxy function (left); Dimeric molecular structure of the ethanol derivative **69a** (R=H, R'=H) with CuI (right).

Besides the nitrogen ligands with a further hydroxy function the interesting tetradentate ligand *Bis*-TMCD **70** could be prepared by coupling reaction with dibromoethane. This ligand showed an **interesting coordination behaviour towards metal salts**. While a twisted twofold coordination in [(ZnBr₂)₂·*Bis*-TMCD] (**129**) was observed with zinc(II)bromide, the coordination of the lithium ion in the centre of the ligand, LiBr·*Bis*-TMCD (**130**), was achieved with lithium bromide (Scheme 3). Besides the addition and coupling reaction, α -lithiated (*R,R*)-TMCD [*(R,R)*-**68**] was also successfully applied to substitution reactions for the preparation of ligands with an aromatic substituent such as **71** and **135**.



Scheme 3 Coordination of metal salts by the tetradentate ligand *Bis*-TMCD to [(ZnBr₂)₂·*Bis*-TMCD] (**129**) (left) and LiBr·*Bis*-TMCD (**130**) (right).

First evaluations of the efficiency of the prepared chiral ligands in asymmetric syntheses showed only low selectivities up to 8 % ee for the asymmetric 1,2-addition of *n*-butyllithium to benzaldehyde **53**. However, in preliminary attempts in the scope of a collaboration project, the prepared adducts of a few ligands with zinc salts showed promising **catalytic activity** in the lactide polymerisation. Thereby, with $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ even higher molecular masses of the polylactide (**189**) were obtained compared to the reaction procedure with the standard initiator tin(II) ethylhexanoate (SnOct_2 , **191**).

Besides the preparation of polydentate ligands, α -lithiated (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**68**] was also applied to the synthesis of (aminomethyl)-functionalised silanes. Thereby, not only the synthesis of different mono-functionalised compounds such as **73**, **141** and **142**, but also the preparation of **di- and trifunctionalised silanes** **74** and **75** was possible. These silanes are usually not accessible by means of the common synthetic route via the corresponding (chloromethyl)silanes (Figure 9). The polyfunctionalised silanes proved to be highly sensitive towards the cleavage of the Si–C bond under degeneration of TMCDAs (**9**). During the preparation of the monofunctionalised compounds, transmetalation reactions to the corresponding (silylmethyl)silyl compounds **146** and **147** were observed.

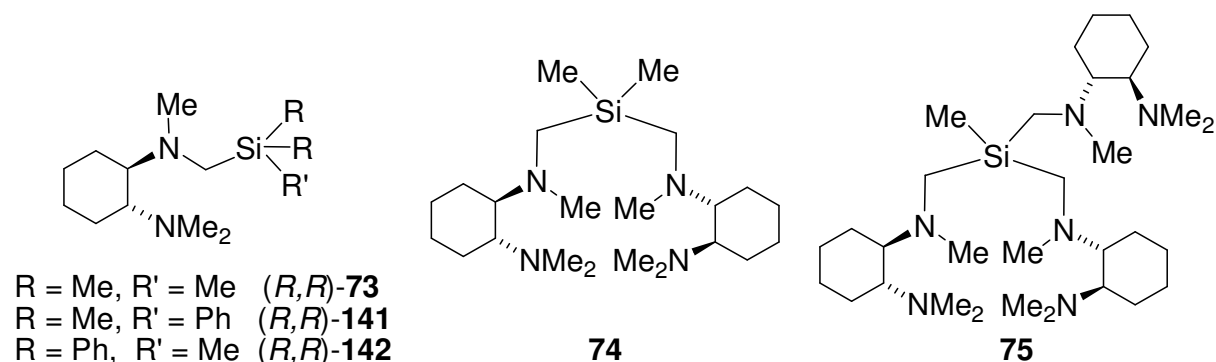


Figure 9 Synthesised (aminomethyl)-functionalised silanes based on α -lithiated (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**68**].

By means of numerous crystal structures the preservation of the absolute configuration of the stereogenic carbon atoms of the cyclohexane framework during all transformation steps was proven. In adducts of the functionalised silanes and of the ligands with aromatic substituents with metal salts, the formation of one **selective configuration at the nitrogen atom** was observed. Thereby the spatially more demanding substituent adopts the pseudo equatorial position of the five-membered ring, which is formed upon the chelation of the metal [see the zinc(II) bromide

complex **143** with the dimethylphenylsilane (*R,R*)-**141**, Figure 10]. Computational studies confirm the energetical preference of this isomer.

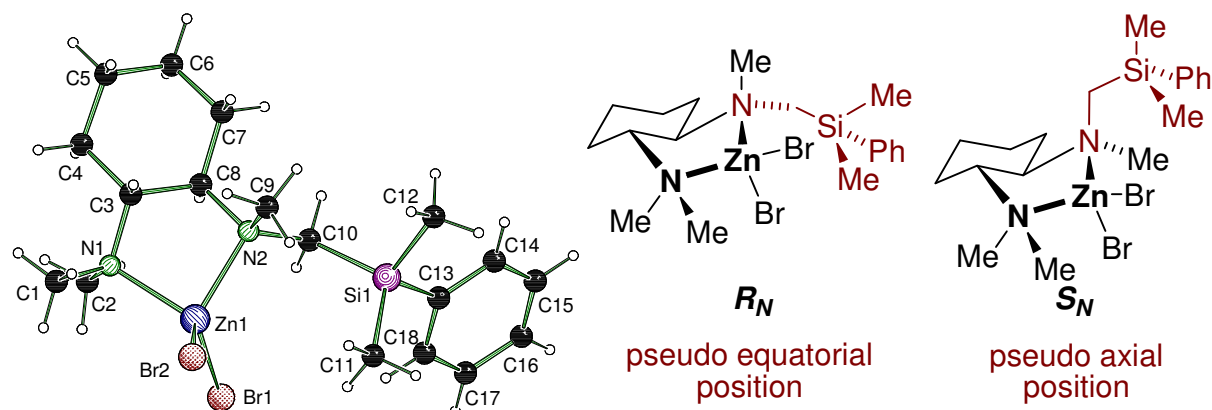


Figure 10 (left) Molecular structure of the zinc(II) bromide complex **143** of dimethylphenylsilane with R_N -configuration at the stereogenic nitrogen centre; (right) schematic scheme of both configurations at the nitrogen centre.

In the case of the dimethylphenylsilane (*R,R*)-**141** the introduction of the TMCD side arm leads to the activation of the silane towards the direct deprotonation of one of its methyl groups. Due to the stereoinformation of the amino function a **diastereoselective α -lithiation** with diastereomeric ratios up to 80:20 depending on the reaction temperature was obtained (Scheme 4). The lithiated intermediate **149** of this deprotonation could be isolated as a 1:1 aggregate of both diastereomers and as dimer of the diastereomerically pure compound with (*R,R,S_{Si}*)-configuration (Figure 11). Theoretical studies provided insights into the progress of the lithiation and gave hint to a possible influence of the configuration of the nitrogen – upon coordination of the lithiumalkyl to the amino-methyl side arm – on the formed selectivities. The α -lithiation enables the generation of a **silicon-chiral compound**.

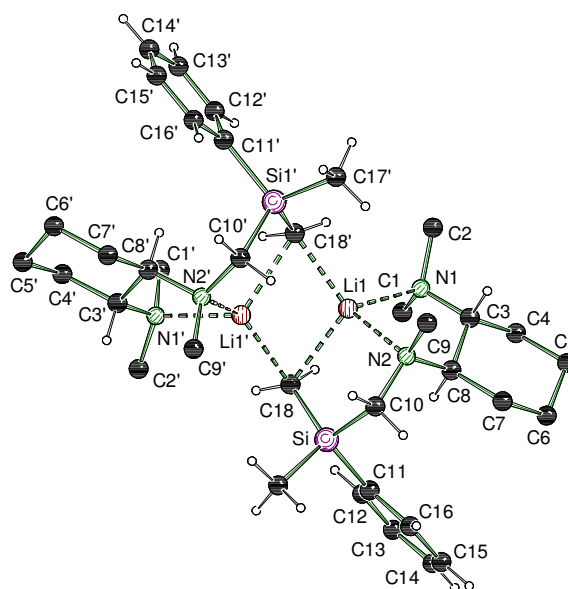
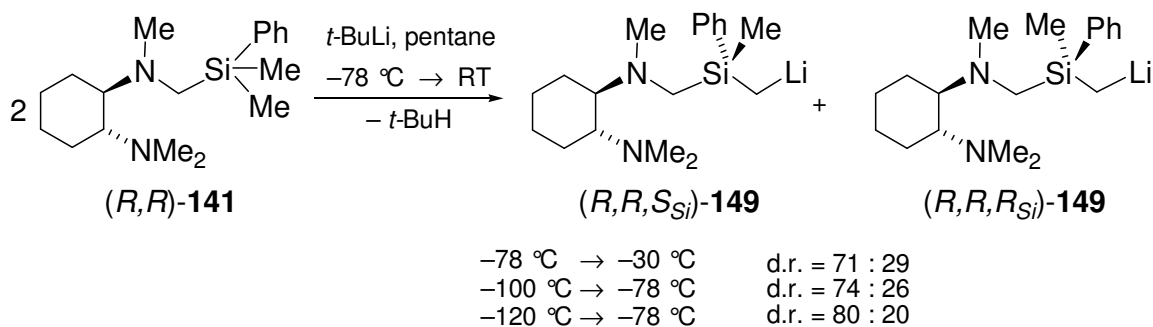


Figure 11 Molecular structure of the diastereomerically pure α -lithiated (*R,R,S_{Si}*)-Silane.



Scheme 4 Diastereoselective α -lithiation of dimethylphenylsilane (*R,R*)-**141**.

Asymmetric deprotonation and dilithiation of prochiral phosphorous compounds

In collaboration with the group of *Peter O'Brien*, the different reactivities and selectivities of prochiral phosphorous compounds were investigated. By means of quantumchemical studies the different reactivities could be attributed to the decreasing reaction barrier of the direct lithiation changing from the phosphine borane **76** to the sulfide **156** and the oxide **157** (Figure 12). This decrease was explained by the increasing coordination ability of the hetero function at the phosphorous. This leads to an increased stabilisation of the corresponding transition states up to the phosphine oxide.

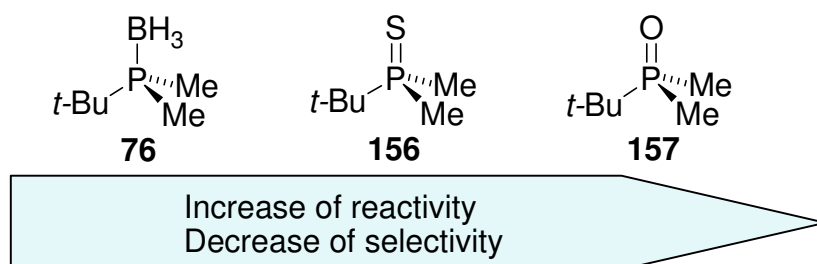
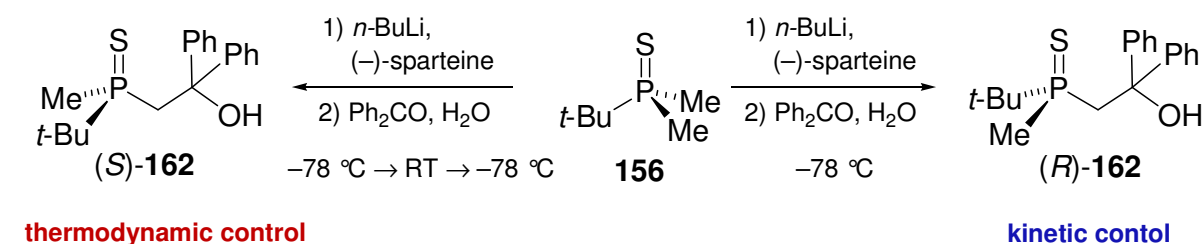


Figure 12 Different reactivity of prochiral phosphorous compounds.

To gain insight into the progress of the asymmetric lithiation reaction of the phosphorous compounds with (–)-sparteine (**8**), the corresponding lithiated intermediates were isolated and structurally characterised. In the case of the **dimethyl(*tert*-butyl)phosphine sulfide (156)** an adduct with (–)-sparteine **161** was isolated after recrystallisation at room temperature as a 85:15 mixture of both diastereomers. Here, the main isomer exhibited *S*-configuration at the phosphorous and thus the opposite configuration to the hitherto known trapping products (Figure 13, left). This configuration was confirmed even after repeated crystallisation and

structure elucidation with different lithiumalkyls as well as after trapping reactions of the crystals with benzophenone. Temperature-dependent lithiation investigations in the group of *P. O'Brien* finally confirmed the lability of the configuration and inversion of the absolute configuration of the lithiated phosphine sulfide at elevated temperatures. Overall, this enables a **kinetically and thermodynamically controlled reaction progress** of the asymmetric deprotonation. Consequently, the dimethyl(*tert*-butyl)phosphine sulfide (**156**) can be lithiated with *n*-butyllithium and (–)-sparteine (**8**) to form both enantiomeric products with good enantiomeric ratios of around 88:12 depending on the reaction conditions (Scheme 5).



Scheme 5 Kinetic and thermodynamic control of the asymmetric deprotonation of dimethyl(*tert*-butyl)phosphine sulfide (**156**) leading to both enantiomeric products.

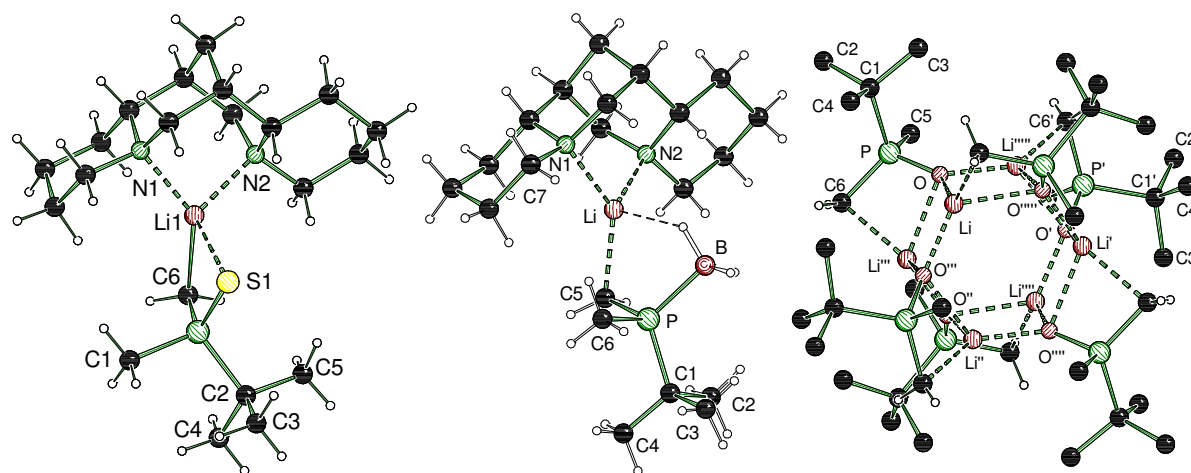


Figure 13 Molecular structure of the main isomer of lithiated phosphine sulfide **161** (left) and phosphine borane **164** (middle) with (–)-sparteine and racemic lithiated phosphine oxide **167** (right).

The intermediate (–)-sparteine adduct **164** could also be isolated for the analogue **phosphine borane 76** (Figure 13, middle). Again recrystallisation at room temperature yielded a complex of the opposite configuration as in the common trapping reactions. This configuration was also confirmed after trapping reaction of the crystals. However, in contrast to the sulfide **156** temperature-dependent lithiation experiments showed no inversion of the configuration upon warming, so that in this case the explanation of both observations remains unclear.

In the case of the **phosphine oxide 157** again a lithiated intermediate was isolated. The highly symmetric aggregate **167** (Figure 13, right) consists of a racemic mixture of both enantiomers with no coordination of the used ligand (*R,R*)-TMCD. This observation confirmed the theoretical studies, the low selectivities with this compound and the strong coordination ability of the oxygen function.

Such deprotonation reactions are often accomplished with an excess of the lithium reagent to compensate the loss of base by possible decomposition reactions of the solvent or the ligand. By means of dimethylphenylphosphine borane (**120**) and dimethyl(*tert*-butyl)phosphine sulfide (**156**) it was possible to show, that these phosphorous compounds undergo **deprotonation of both methyl groups** with two equivalents of the lithiumalkyl. Both dilithiated phosphorous compounds **170** and **174** could be isolated as aggregates with the chiral ligand (*R,R*)-TMCD, exhibiting an interesting structural motif consisting of four lithium atoms and three ligand molecules (Figure 14).

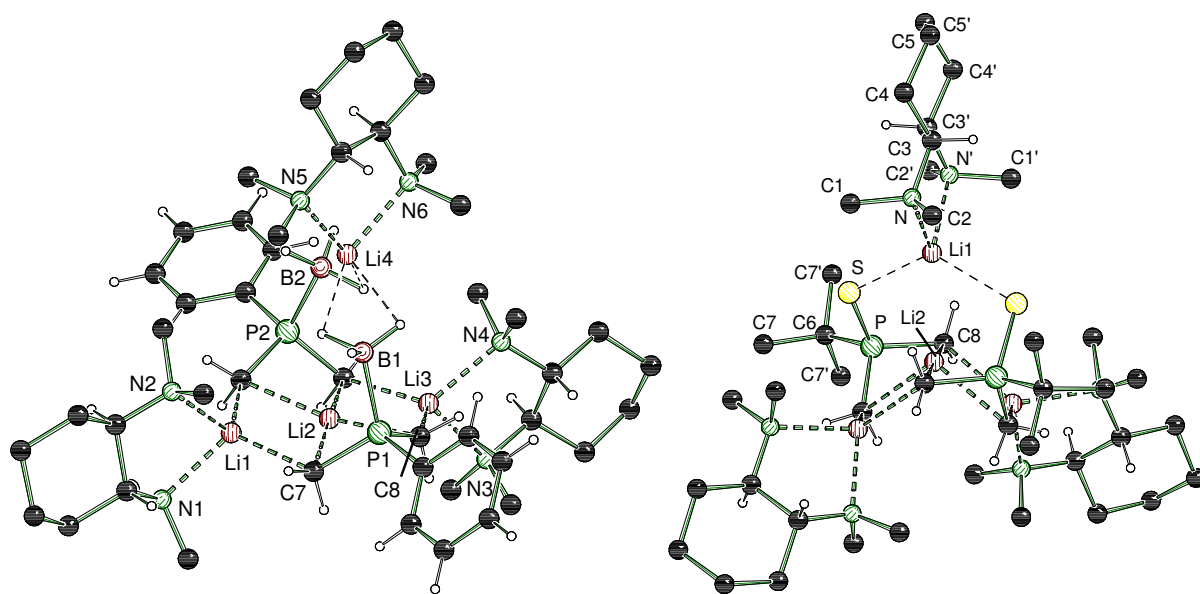
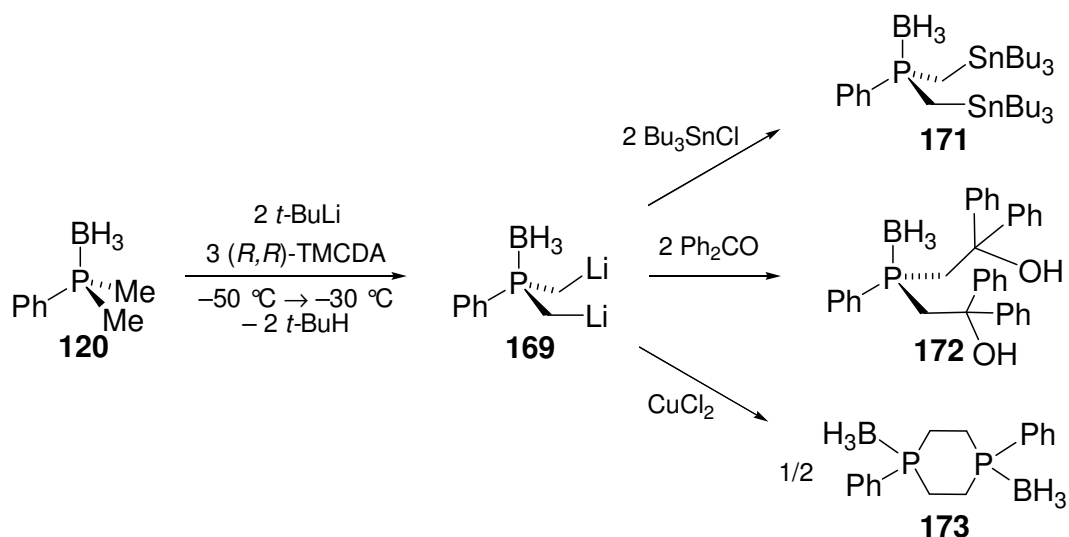


Figure 14 Molecular structure of the dilithiated phosphine borane **170** (left) and phosphine sulfide **174** (right).

Such a direct dilithiation has been observed for only few systems. In the case of the phosphine borane **170** und sulfide **174** this reaction proceeds even at temperatures below $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. As confirmed by DFT studies the coordination of the lithium species by the borane and sulfide function respectively leads to the stabilisation of the corresponding transition states. For the phosphine borane **120** the dilithiation reaction was also used synthetically for reactions such as the preparation of the dialcohol **173** or the cyclic phosphine borane **173** (Scheme 6).



Scheme 6 Trapping reactions of dilithiated phosphine borane **169**.

Altogether in the scope of this doctoral thesis it was possible to provide further insights into the structure reactivity relationship of organolithium compounds. The isolation of a series of molecular structures of intermediate species in combination with quantumchemical studies enabled the understanding of reaction mechanisms and observed selectivities. With the direct α -lithiation of tertiary methyl amines, especially of the chiral ligand (*R,R*)-TMCDAs (**9**), interesting building blocks were obtained, offering most different functionalisations and thus enabling the preparation of novel chiral ligand systems and polysubstituted silanes.

6 Experimententeil

6.1 Allgemeine Angaben

6.1.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Argon 4.8 der Firma Messer Griesheim GmbH) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Das Schutzgas wurde durch einen Trockenturm beschickt mit Silicagel sowie durch zwei Trockentürme beschickt mit P_4O_{10} /Bimsstein geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei gehalten. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre.

Lösungsmittel

Die für Reaktionen mit Lithiumalkylen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, THF und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden als Handelsprodukte, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen von *n*-Butyllithium, Methyllithium, *sec*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Phenyllithium, *iso*-Propyllithium und Ethyllithium waren Produkte der Firma Sigma-Aldrich GmbH bzw. der Firma Acros. Die Konzentration der Lithiumorganyllösungen wurde durch Titration gegen Diphenylelessigsäure in getrocknetem THF bestimmt. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor. Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle weiteren Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen Chemetall GmbH, FLUKA, Sigma-Aldrich GmbH, Acros. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel D_2O , C_6D_6 , d^8 -Toluol und $CDCl_3$ waren Handelsprodukte der Firma Euroisotop. Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfid (**156**), -oxid (**157**) und -phosphinoboran (**76**) wurden im Arbeitskreis von Peter O'Brien (University of York, UK), (*R*)-Ferrocenpyrrolidin [(*R*)-**186**] im Arbeitskreis von Patrick J. Guiry (University College Dublin, Irland) und (*E*)-Benzyl-(2-propenylaryl)amin (**180**) im Arbeitskreis von Donal F. O'Shea (University College Dublin, Irland) darstellt.

Kugelrohrdestillation

Kugelrohrverdampfer GKR-51 und B-580 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.1.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (500.1 MHz), Avance-400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.1 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen (interner Standard): Benzol- d^6 (δ = 7.28), D_2O (δ = 4.70), CDCl_3 (δ = 7.24) und Toluol- d^8 (δ = 6.98); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der ^1H -NMR-Spektren wurden durch C,H-COSY-Experimente unterstützt. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (125.8 MHz), Avance-400 (100.6 MHz) und DRX-300 (75.5 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen (interner Standard): Benzol- d^6 (δ = 128.0), CDCl_3 (δ = 77.00) und Toluol- d^8 (δ = 20.4); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch DEPT-135-Experimente unterstützt. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Anzahlen der Kohlenstoffatome pro Signal wurden durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

^{29}Si -NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (99.36 MHz), Avance-400 (79.5 MHz), DRX-300 (59.6 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen: Benzol- d^6 , CDCl_3 und Toluol- d^8 ; externer Standard: Tetramethylsilan (δ = 0.0 ppm); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

^{119}Sn -NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (186.5 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen: Benzol- d^6 , CDCl_3 und Toluol- d^8 ; externer Standard: SnMe_4 (δ = -1.99 ppm); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

^7Li -NMR-Spektren: Spektrometer DRX-300 (116.6 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen: Toluol- d^6 ; externer Standard: Lithiumchlorid in D_2O ($\delta = 0.0$ ppm); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^7Li -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

^{11}B -NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (160.46 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen: Benzol- d^6 , CDCl_3 ; externer Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{11}B -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

^{31}P -NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-400 (161.96 MHz) und Avance-500 (202.46 MHz) der Firma Bruker; Locksubstanzen: Benzol- d^6 , CDCl_3 ; externer Standard: 85% H_3PO_4 ; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{\text{XY}}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem um n Bindungen entfernten Kern Y). Für Zinn wird die Kopplung zu den beiden aktiven Kernen ^{117}Sn und ^{119}Sn , falls aufgespalten, getrennt angegeben. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dq = Dublett von Quartetts, m = Multiplett, br = breites Signal. Wird zu einem Singulettssignal eine Kopplungskonstante angegeben, so bezieht sich diese Kopplungskonstante auf ein beobachtetes Satellitensignal. Der dem jeweiligen Signal entsprechende Kern wurde zur Zuordnung kursiv hervorgehoben.

Massenspektrometrie

(GC/MS-Kopplung): Gaschromatograph: Modell MS-8060 der Firma ThermoQuest; DB-5M-Kapillarsäule (Firma Ziemer; Länge ca. 30 m, ID 0.32 mm); Flussrate 0.67 mL/min; Injektor, Split (30 mL/min), 225 °C; Trägergas Helium. Zugrunde liegendes Temperaturprogramm: 80 °C (2 min) – 10 °C/min – 280 °C (5 min); EI-MS: Gerät TRIO-1000 der Firma ThermoQuest (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z-Werten der Molekülonen und den angegebenen ausgewählten Fragmentationen

liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{10}B , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{31}P , ^{120}Sn).

Elementaranalysen

Gerät CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Spezifische Optische Drehung

Polarimeter: P-1030 der Firma *Jasco*. Küvettenlänge $l = 1.00$ dm; Messtemperatur 20.0 °C. Die Probenkonzentration wird bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel des Typs Kieselgel 60 ($0.040 - 0.063$ mm) der Firma *Merck* verwendet. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteile (v/v) angegeben.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Es wurden DC-Alufolien des Typs Kieselgel 60 F_{254} mit Fluoreszenz-Indikator der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm). Die Lösungsmittelgemische des Laufmittels sind in Volumenanteile (v/v) angegeben.

Angegebene **Ausbeuten** verstehen sich als isolierte, reine Produkte. In den meisten Fällen wurden keine Optimierungen der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma Stoe & Cie GmbH, Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer) der Firma Bruker Analytical X-Ray Systems und CrysAlis CCD der Firma Oxford Diffraction Ltd. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt:

Stoe IPDS: Expose (Stoe & Cie, 1997; Datensammlung), Cell (Stoe & Cie, 1997; Zellbestimmung und -verfeinerung), Integrate (Stoe & Cie, 1999; Integration), Faceit (Stoe & Cie, 1997; numerische Absorptionskorrektur).

Apex-CCD: SMART (Bruker, 2001; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Oxford-CCD: CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung); CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage X-TEMP 2^[128] unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle wurden in einem inertem Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma ABCR) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt.

Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm SHELXS90^[129] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97^[130]. 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 $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_2 , CH und CH_{arom} und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_3 . Die 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 Ortep-Darstellungen aller Strukturen sind ebenfalls im Anhang dargestellt.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Hydrobromid von *R,R*-TMCDA: Oxford-CCD: $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ Die Wasserstoffatome H(3), H(8), H(1N), H(11B), H(21A) und H(21B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

***t*-BuLi-(*R,R*)-TMCD**A [(*R,R*)-80]: Stoe IPDS, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

[(*R,R*)-TMCDA-Li]₃ [(*R,R*)-68]: Stoe IPDS, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1A), H(1B), H(11A), H(11B), H(21A) und H(21B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

[*t*-BuLi-(*R,R*)-TMCDA-Li]₂ [(*R,R*)-88]: Stoe IPDS, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(7A), H(7B), H(25A) und H(25B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

(*trans*-TMCDA-Li)₄ (*trans*-80): Stoe IPDS, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1), H(2) und H(9B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die

übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (85a): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(11A), H(11B), H(14A), H(14B), H(14C), H(15A), H(15B), H(19A), H(19B), H(23A), und H(23B), wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$[(n\text{-BuLi})_2 \cdot \text{trans-TMCDA}]_2$ (85b): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1), H(2) und H(9B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$[(t\text{-BuLi})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$ (95) und $(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (96): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_\infty$ (98): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(13A), H(13B), H(16B), H(21A), H(21B), H(23A), H(23B), H(31A) und H(31B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$(i\text{-PrLi} \cdot \text{TMEDA})_2$ (100): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Das Wasserstoffatom H(1) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$(\text{TMEDA-Li})_4$ (101): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

$\text{TMEDA} \cdot \text{PH}_2\text{OH} \cdot \text{HBr}$ (103·HBr): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(11A), H(11B), H(25A) und H(25B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$(n\text{-BuLi} \cdot \text{TEEDA})_2$ (104): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Das Wasserstoffatom H(2N) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$(\text{PhLi} \cdot \text{TEEDA})_2$ (105): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

$[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (106): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(11), H(14) und H(17) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

***t*-BuLi-TEEDA (107):** Stoe IPDS, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

2-(Diethylamino)ethyl-(ethyl)lithiumamid (108): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

ZnBr₂·(*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-110]: Oxford-CCD: $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

***i*-PrLi·(*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-111]:** Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Das Wasserstoffatom H(15) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Lithium-(1*R*,2*R*)-2-(diethylamino)cyclohexylethylamid [(*R,R*)-113]: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(5) und H(10) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

ZnBr₂·(*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-122] und *s*-BuLi·(*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-123]: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

***t*-BuLi·(*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-124]:** Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1) und H(2) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Protoniertes **(*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-46]:** Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(100) und H(101) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

***t*-BuLi·(*R,R*)-DPyCH [(*R,R*)-125]:** Oxford-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(5) und H(10) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Protoniertes **Bis-(*R,R*)-TMCDA (70):** Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1N), H(2N), H(3N) und H(4N) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

[(ZnBr₂)₂·Bis-(*R,R*)-TMCDA] (129): Oxford-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(21A), H(21B), H(21C), H(23A), H(23B) und H(23C) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

LiBr-Bis-(*R,R*)-TMCDA (130): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(100), H(101), H(200) und H(201) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

ZnBr₂- und CuI-Addukte des Ethanolderivats von (*R,R*)-TMCD A (131) und (132): Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Protoniertes **Ethanolderivat** (69a) von (*R,R*)-TMCD A: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(400) und H(500) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Protoniertes **Diphenylethanolderivat** (69c) von (*R,R*)-TMCD A: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(O) und H(1) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

ZnBr₂-(*R,R*)-TMCD A (133), CuCl₂-Addukt des Anisolderivats [(*R,R*)-135] und ZnBr₂-Addukt des Pyridinderivats [(*R,R*)-136] von (*R,R*)-TMCD A: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Hydrochlorid von **Dimethyl[*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]phenylsilan** [(*R,R*)-141]: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(100), H(200) und H(300) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Zink(II)bromid- und Zink(II)chloridaddukt (143) und (144) von Dimethyl[*N*¹,*N*²,*N*³-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]phenylsilan: Oxford-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Dihydrochlorid von **Methyl[*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]diphenylsilan** [(*R,R*)-142]: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1N), H(2N), H(14A), H(14B), H(15A), H(15B), H(15C), H(16), H(21), H(22A), H(22B), H(22C), H(23A), H(23B) und H(23C) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Zink(II)bromid- [(*R,R*)-145] und Zinkchloridaddukt des Methylidiphenylsilans und Zink(II)bromidaddukt der [(*R,R*)-148] (Silylmethyl)silylverbindung: Oxford-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Diastereomerenreines und racemisches **α -lithiiertes Silan [(*R,R*)-149]**: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(100) und H(101) bzw. H(18A) und H(18B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Zinksilanolat **153** und lithiiertes **Phosphinsulfid 161**: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell

Abfangprodukte des lithiierten Phosphinsulfids **162** und Phosphinoborans **166**: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(0) bzw. H(0A), H(0B), H(0C), H(5A), H(5B) und H(5C) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

(*R,R*)-TMCDA-Addukt 163 des lithiierten Phosphinsulfids: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell.

(-)-Sparte-in-Addukt 164 des lithiierten Phosphinoborans: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(100), H(101), H(102), H(5A), H(5B), H(6A), H(6B) und H(6C) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

(*R,R*)-TMCDA-Addukt 165 des lithiierten Phosphinoborans und **lithiiertes Phosphin-oxid 167**: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Dilithiiertes Phosphinoboran 170 und **Phosphinsulfid 174**: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1A-C), H(2A-C), H(3A-C), H(4A-C), H(7A,B), H(8A,B), H(15A,B), H(53A,B), H(54A,B), H(61A,B), H(62A,B) und H(161) bzw. H(8A) und H(8B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Cyclisches Phosphinoboran 173: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

(MeLi·Et₂O)₄ (175) und **(MeLi·*trans*-TMCDA)₂ (176)**: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Die Wasserstoffatome H(1A-C) und H(2A-C), bzw. H(11), H(12) und H(13) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Freies Amin 180: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Das Wasserstoffatom H(1) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Monomeres Lithiumamid 183: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Dimeres Lithiumamid 184: Bruker APEX-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Ferrocenderivat [(*R*)-186] und ZnCl_2 -(*R,R*)-TMCD **194 [(*R,R*)-194]:** Bruker APEX-CCD bzw. Oxford-CCD, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden eigens und von Prof. Dr. Carsten Strohmann durchgeführt.

6.1.4 Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 98 Revision A.7, Gaussian 03 Revision B.04, Gaussian 03 Revision C.02, Gaussian 03 Revision D.01 und Gaussian 03 Revision E.01^[82] auf dem theoretischen Niveau B3LYP und M052X unter Verwendung der Basissatzes 6-31+G(d), 6-31+G bzw. 6-31G durchgeführt. Die Gaussian Job Files (GJF, Eingabedateien) wurden mit dem Interface Chem3D Ultra V. 6.0 (Firma Cambridge Soft, 2000) erstellt, bzw. den kristallographischen Daten entnommen. Alle dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden – falls nicht explizit erwähnt – ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumsstrukturen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktsenergien (ZPE) angegeben.

Alle dargestellten Übergangszustände wurden ebenfalls zunächst mit dem Interface Chem3D Ultra V. 6.0 konstruiert und mit der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnungen lieferten, falls nicht anders erwähnt, eine imaginäre Frequenz, die der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entspricht. Die angegebenen Reaktionsbarrieren sind jeweils als Differenz der Energien des Übergangszustandes und der entsprechenden vorkoordinierten Ausgangsstruktur zu verstehen (ΔH^{\ddagger}). Falls keine Vorkoordination angenommen wurde, wird dies an der jeweiligen Stelle erläutert. Bei alleinigem Vergleich zwischen verschiedenen Übergangszuständen werden deren relativen Energieunterschiede zueinander angegeben ($\Delta\Delta H^{\ddagger}$).

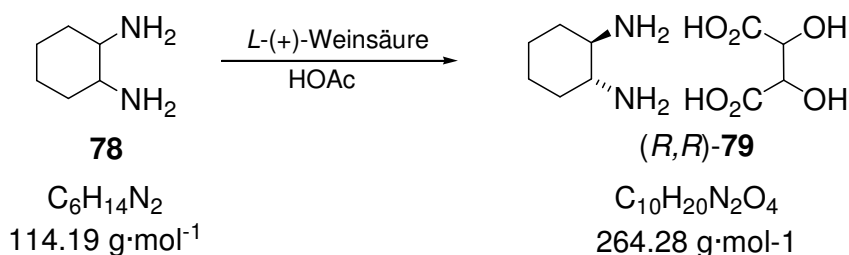
Alle durchgeführten NBO-Analysen wurden einer vorangegangenen Struktur-optimierung angeschlossen. Angaben über Orbitalwechselwirkungen wurden den erhaltenen störungstheoretischen Analysen entnommen.

Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit den Programmen GaussView und Molekel V. 4.2 (für Windows-32-Systeme)^[80]. Dargestellte Connolly-Oberflächen mit elektrostatischem Potential sowie Kalottenmodelle der Molekülstrukturen wurden ebenfalls mit letzterem konstruiert. Die verwendeten Probenradien und Voltwerte werden an der entsprechenden Stelle angegeben.

Alle Koordinaten der optimierten Strukturen, ihre Energien mit und ohne Nullpunktkorrektur sowie die entsprechenden Ausgabedateien sind im Anhang auf DVD zu finden.

6.2 Darstellung und Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA

6.2.1 Darstellung von (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminmono-(+)-tartrat, [(*R,R*)-79]



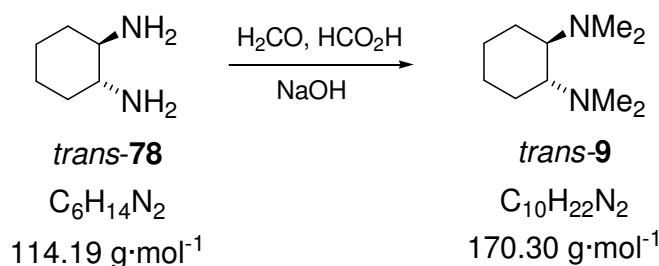
150 g (1.00 mol) *L*-(+)-Weinsäure wurden in 400 ml Wasser vollständig gelöst und 240 ml (1.97 mol) 1,2-Diaminocyclohexan (Isomerengemisch, ca. 60:40 = *trans*:*cis*, der Firma *Sigma-Aldrich*) portionsweise zugegeben, wobei die Reaktionslösung die Temperatur von 70 °C nicht überschritt. Anschließend wurden 100 ml Essigsäure (1.75 mol) beigelegt, woraufhin sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde weitere 2 h unter Kühlung im Eisbad gerührt, der Feststoff abfiltriert und mit 100 ml gekühltem Wasser und Methanol (5 mal 100 ml) gewaschen. Durch Umkristallisieren in Wasser erhielt man (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminomonotartrat [(*R,R*)-79] als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 107.9 g (0.41 mol).^[76]

¹H-NMR

(500.1 MHz, D₂O, D₂O): δ = 1.25-1.29 [m, 2H; CHH_{ax}(CH₂)₂], 1.42-1.44 [m, 2H; CHH_{eq}(CH₂)₂], 1.69-1.77 (m, 2H; CHH_{ax}CHNH₂), 2.05-2.08 (m, 2H; CHH_{eq}CHNH₂), 3.24-3.30 (m, 2H; CHNH₂), 4.23 (s, 2H; CHOH).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, D₂O, D₂O): δ = 22.8 [CH₂(CH₂)₂], 29.4 (CH₂CHNH₂), 52.2 (CHNH₂), 73.8 (CHOH), 178.5 (CO₂H).

6.2.2 Darstellung von *trans*-N,N,N',N'-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin (*trans*-9)

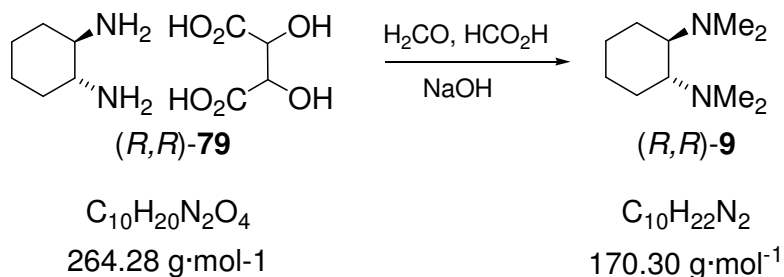


20.8 g (182 mmol) (\pm)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan (*trans*-78) (Acros) wurden in 68 ml Ameisensäure suspendiert und portionsweise 88 ml Formaldehyd (40%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 6 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 14 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 2M NaOH-Lösung bis auf pH-Wert 11 wurde die Lösung mit Diethylether (6 x 150 ml) extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser (2 x 200 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Daraufhin wurde das Lösungsmittel teilweise entfernt und der verbliebene Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert (54-59 °C; 8·10⁻³ mbar). Man erhielt das Produkt *trans*-9 als farblose Flüssigkeit (15.2 g, 89 mmol, 49.7 %).^[76]

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.02-1.06 [m, 4H; CH₂(CH₂)₂ + CH₂CHN], 1.65-1.67 [m, 2H; CH₂(CH₂)₂], 1.75-1.78 (m, 2H; CH₂CHNMe₂), 2.21 [s, 12H, N(CH₃)₂], 2.28-2.33 (m, 2H; CHNMe₂).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 22.8 [CH₂(CH₂)₂], 25.5 (CH₂CHNMe₂), 40.0 [N(CH₃)₂], 63.7 (CHNMe₂).

GC-MS t_R = 6.45 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 170 (45) (M⁺), 124 (25) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 97 (70) [(C₅H₉NCH₂)⁺], 84 (95) [(C₆H₁₂)⁺], 71 (100) [(C₄H₁₀N)⁺], 58 (77) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

6.2.3 Darstellung von enantiomerenreinem (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**]

48.0 g (182 mmol) enantiomerenangereichertes 1,2-(*R,R*)-Diaminocyclohexanmonotartrat [(*R,R*)-**79**] wurden in 68 ml Ameisensäure suspendiert und portionsweise 88 ml Formaldehyd (40 %ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 6 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 14 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 2M NaOH-Lösung bis auf pH-Wert 11 wurde die Lösung mit Diethylether (4 x 150 ml) extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser (2 x 200 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Daraufhin wurde das Lösungsmittel teilweise entfernt und der verbliebene Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert (32–35 °C/ 10⁻³ mbar). Man erhielt das Amin **9** (26.7 g, 157 mmol, 86,3 %) als farbloses Öl, das bei Kühlung im Eisbad fest wurde.^[76]

Die spektroskopischen Daten entsprechen jenen der racemischen Verbindung *trans*-**9**.

Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-9**]**

Zu einer Lösung von 80 mg (470 mmol) *trans*-TMCDA in CDCl₃ wurden 80 mg (526 mmol) (*R*)-Mandelsäure gegeben.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.03–1.06 [m, 4H; CH₂(CH₂)₂ + CH₂CHN], 1.65–1.68 [m, 2H; CH₂(CH₂)₂], 1.78–1.82 (m, 2H; CH₂CHNMe₂), 2.25 [s, 6H; N(CH₃)₂, D2], 2.26 [s, 6H; N(CH₃)₂, D1], 2.53–2.54 (m, 2H; CHNMe₂), 4.88 (s, 1H; CHOH), 7.12–7.24 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H; CH_{ortho}), 8.28 (br, 2H, OH).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 23.2 [CH₂(CH₂)₂, D2], 23.3 [CH₂(CH₂)₂, D1], 24.2 (CH₂CHNMe₂), 63.2 (CHNMe₂), 73.6 [N(CH₃)₂], 126.4 (CH_{meta}, C₆H₅CHOH), 126.9 (CH_{para}, C₆H₅CHOH), 127.7 (CH_{ortho}, C₆H₅CHOH), 141.5 (C_{ipso}, C₆H₅CHOH), 177.0 (COO).

Analog wurden zu einer Lösung von 80 mg (470 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] in CDCl₃ 80 mg (526 mmol) (*R*)-Mandelsäure gegeben. Hierbei ergaben sich die

gleichen NMR-Spektren, jedoch ohne Aufspaltung der diastereomeren Atome, wodurch von einer Enantiomerenreinheit von größer 99% ausgegangen werden kann.

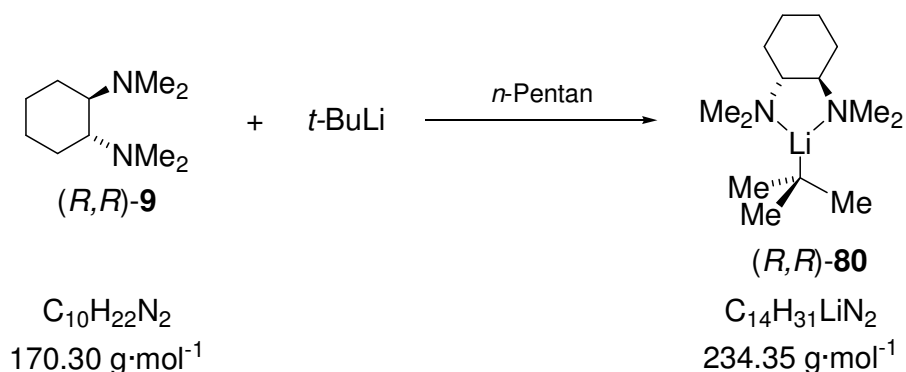
^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.03-1.06 [m, 4H; $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$ + CH_2CHN], 1.65-1.68 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CHNMe}_2$), 1.86-1.87 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CHNMe}_2$), 2.31 [s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.58-2.59 (m, 2H; CHNMe_2), 4.85 (s, 1H; CHOH), 7.10-7.21 (m, 3H, CH-arom.), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2H; CH_{ortho}), 8.30 (bs, 2H, OH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 23.6 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 24.3 ($\text{CH}_2\text{CHNMe}_2$), 63.2 (CHNMe_2), 73.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 126.3 (CH_{meta} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 126.6 (CH_{para} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.7 (CH_{ortho} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 142.2 (C_{ipso} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.3 (COO).

Darstellung des Hydrobromids von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-9·HBr]

100 mg (0.59 mmol) (*R,R*)-TMCDA und 126.7 mg (0.59 mmol) Mangan(II)bromid wurden in 5 ml Aceton gelöst. Bei Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich farblose Kristalle des Hydrobromids an der Gefäßwand. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **9·HBr** erfolgt in *Kapitel 4.1.1*.

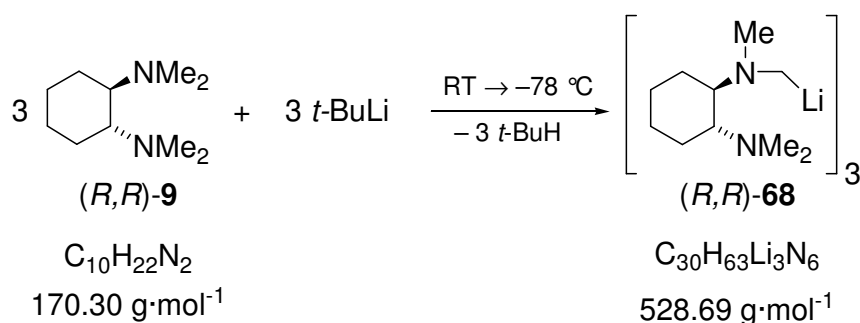
6.2.4 Darstellung von *t*-Buli·(*R,R*)-TMCDA (**80**)



170 mg (1.00 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-9] wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung mit 0.6 ml (0.96 mmol) *t*-BuLi (1.6 molare Lösung in Pentan) überschichtet, so dass sich bei -78°C nach 2 h farblose, nadelförmige Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **80** erfolgt in *Kapitel 4.1.1*. Eine NMR-

spektroskopische Untersuchung war aufgrund der Lithiierung von Toluol oder des Liganden durch das Lithiumreagenz nicht möglich.

6.2.5 Darstellung von lithiiertem (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**68**]



170 mg (1.00 mmol) (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1 ml (1.6 mmol) *t*-BuLi (1.6 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben und der gebildete Niederschlag bei RT völlig aufgelöst. Bei $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$ bildeten sich nach 24 h farblose Kristalle. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [(*R,R*)-**68**] erfolgt in Kapitel 4.1.2.

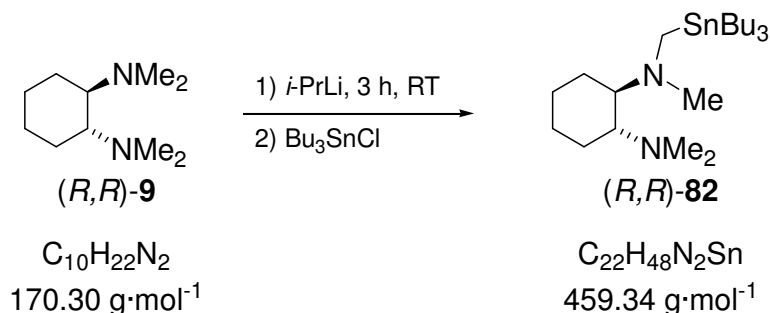
^1H -NMR (500.1 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 0.99-1.04 (m, 5H; 2 CH_2 + CH_2Li), 1.38-1.40 (m, 1H, CH_2Li), 1.52-1.60 (m, 2H; CH_2), 1.66-1.70 (m, 3H; $\text{LiCH}_2\text{NCH}_3$), 1.74-1.79 (m, 2H; CH_2), 2.14 (br, 4H; NCH_3 + NCH), 2.54 (br, 4H; NCH_3 + NCH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 20.2 (CH_2), 21.4, (CH_2Li), 25.7 (2 x CH_2), 25.9 (CH_2), 35.3 ($\text{LiCH}_2\text{NCH}_3$), 43.4 (NCH_3), 48.7 (NCH_3), 64.8 (CHN), 66.0 (CHN).

^7Li -NMR (194.4 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 1.9.

Bei VT-NMR-Untersuchungen konnte keine Aufspaltung der zumeist verbreiterten Signale beim Abkühlen auf $-80 \text{ } ^\circ\text{C}$ erreicht werden.

6.2.6 Abfangreaktion von lithiiertem (*R,R*)-TMCDA mit Tributylzinnchlorid zu [(*R,R*)-**82**]



170 mg (1.00 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.4 ml (1.0 mmol) *i*-PrLi (0.7 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 6 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit 450 mg (1.4 mmol) Tributylzinnchlorid abgefangen und weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Aufarbeiten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 160°C , $2\cdot 10^{-2}$ mbar) konnte das stannylierte Produkt [(*R,R*)-**82**] als farbloses Öl erhalten werden (340 mg, 0.74 mmol; 74 %).

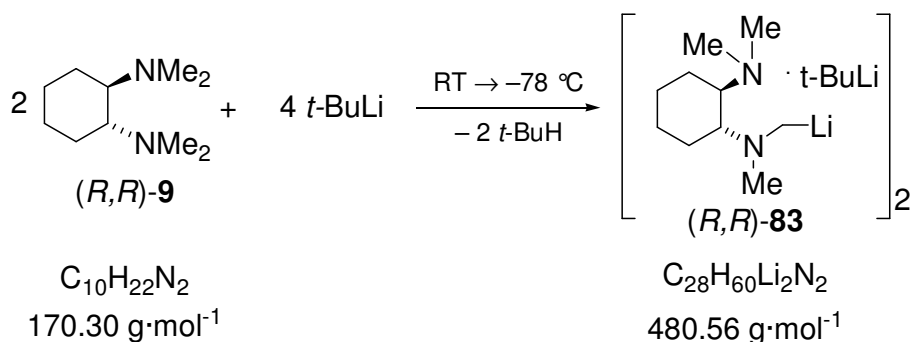
^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.77-0.95 (m, 6H; SnCH_2), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.30$ Hz, 9H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.07-1.21 [m, 4H, CH_2 Cyclohexyl], 1.30 (sextett, $^3J_{\text{HH}} = 7.26$ Hz, 6H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.37-1.52 (m, 6H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.67-1.72 (m, 2H; CH_2 Cyclohexyl), 1.80-1.83 (m, 1H; CH_2 Cyclohexyl), 1.85-1.87 (m, 1H; CH_2 Cyclohexyl), 2.23 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Sn}$], 2.34 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.34-2.38 (m, 2H; CHN), 2.43 + 2.63 (AB-System, $^3J_{\text{AB}} = 11.9$ Hz; NCH_2Sn ; D1)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 9.7 (SnCH_2 , $^1J_{117\text{Sn-C}} = 146.9$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-C}} = 153.6$ Hz), 13.7 (CH_3), 23.0 + 25.5 + 25.7 + 26.5 (CH_2 Cyclohexyl), 27.4 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{Sn-C}} = 27.0$ Hz), 26.9 (SnCH_2CH_2 , $^2J_{\text{Sn-C}} = 10.1$ Hz), 40.1 (NCH_2Sn , $^1J_{117\text{Sn-C}} = 174.0$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-C}} = 180.6$ Hz), 40.7 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.2 [$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Sn}$], 63.9 (CHNMe_2), 66.6 [$\text{CHN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Sn}$, $^3J_{\text{Sn-C}} = 18.7$ Hz].

^{119}Sn -NMR (111.9 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = -31.3 .

Ein Versuch zur Dilithiierung von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] mit einem dreifachem Überschuss an Lithiumreagenz ergab ebenfalls nur das Abfangprodukt des monolithiierten Amins.

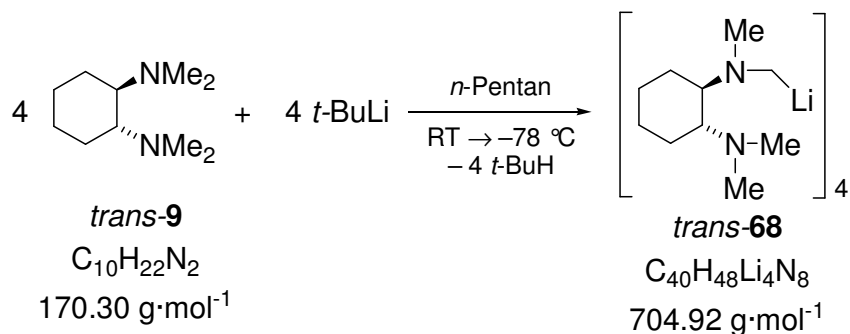
6.2.7 Darstellung von [*t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA-Li]₂ [(*R,R*)-**83**]



170 mg (1,00 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.3 ml (2,08 mmol) *t*-BuLi (1,6 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben und bei -30°C zur Kristallisation gegeben. Nach 3 Tagen bildeten sich farblose Nadeln des Produkts [(*R,R*)-**83**]. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [(*R,R*)-**83**] erfolgt in Kapitel 4.1.2.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war aufgrund der Lithiierung von Toluol oder des Liganden durch das Lithiumreagenz nicht möglich.

6.2.8 Darstellung von lithiiertem *trans*-TMCDA [*trans*-**68**]



170 mg (1.00 mmol) *trans*-TMCDA (*trans*-**9**) wurden in 6 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1 ml (1.6 mmol) *t*-BuLi (1.6 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben, der gebildete Niederschlag bei RT völlig aufgelöst und weitere 45 min bei RT gerührt. Beim Abkühlen auf -78°C

bildeten sich nach 24 h farblose Kristalle. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *trans*-**68** erfolgt in *Kapitel 4.1.2*.

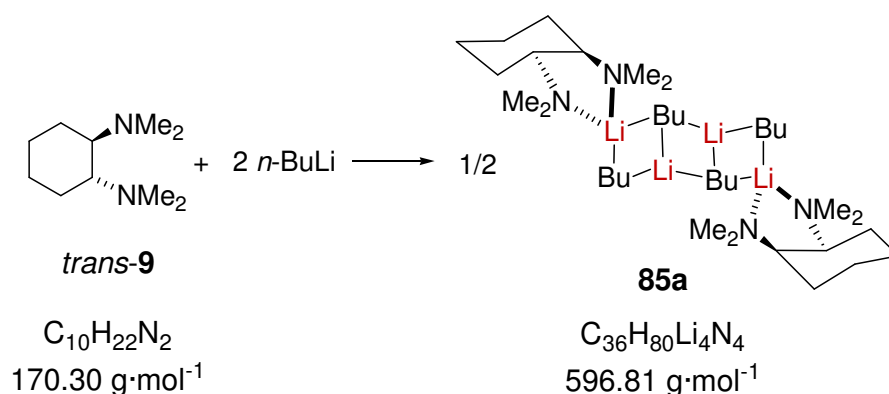
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 0.99-1.04 (m, 5H; 2 CH_2 + CH_2Li), 1.38-1.40 (m, 1H, CH_2Li), 1.52-1.60 (m, 2H; CH_2), 1.66-1.70 (m, 3H; $\text{LiCH}_2\text{NCH}_3$), 1.74-1.79 (m, 2H; CH_2), 2.14 (bs, 4H; NCH_3 + NCH), 2.54 (bs, 4H; NCH_3 + NCH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 20.2 (CH_2), 21.4, (CH_2Li), 25.7 (2 x CH_2), 25.9 (CH_2), 35.3 ($\text{LiCH}_2\text{NCH}_3$), 43.4 (NCH_3), 48.7 (NCH_3), 64.8 (CHN), 66.0 (CHN).

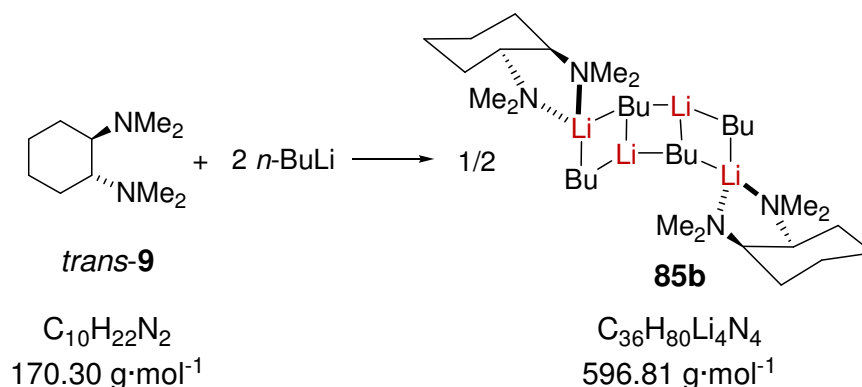
$^7\text{Li-NMR}$ (194.4 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 1.9.

Bei VT-NMR-Untersuchungen konnte keine Aufspaltung der zumeist verbreiterten Signale beim Abkühlen auf -80°C erreicht werden.

6.2.9 Darstellung von $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (**85a**)

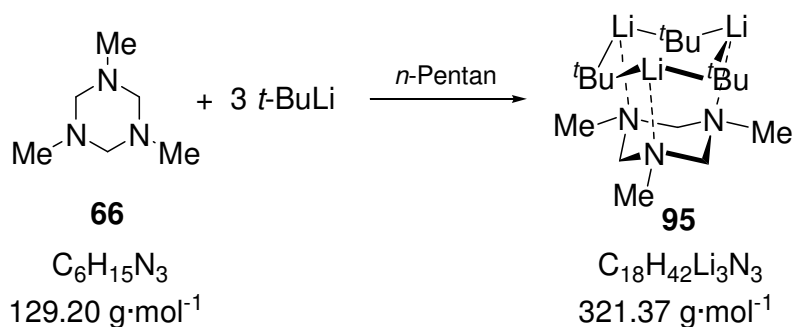


110 mg (0.65 mmol) (R,R) -TMCDAs [(R,R) -**9**] wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 ml (1.6 mmol) *n*-BuLi (1.6 molare Lösung in Hexan) vorsichtig zugegeben und langsam auf -50°C erwärmt, wobei sich farblose, rhombenförmige Kristalle von **85a** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **85a** erfolgt in *Kapitel 4.1.3*. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war aufgrund der Lithiierung von Toluol oder des Liganden durch das Lithiumreagenz nicht möglich.

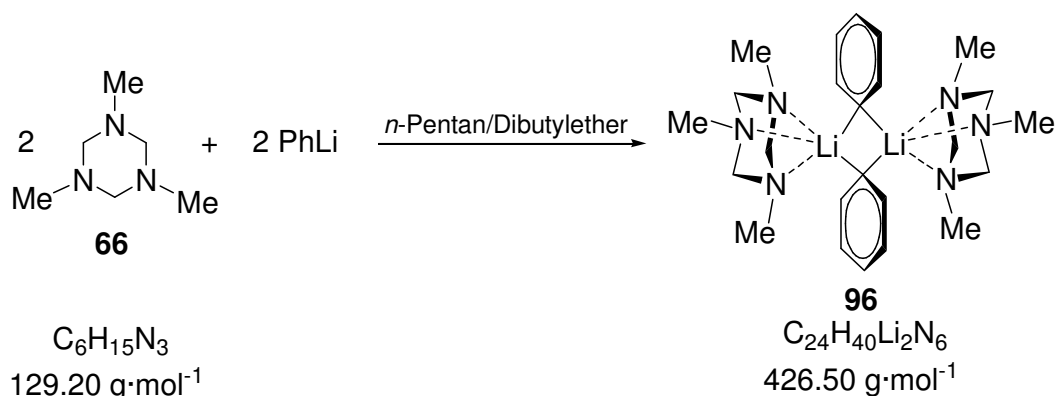
6.2.10 Darstellung von $[(n\text{-BuLi})_2 \cdot \text{trans-TMCDA}]_2$ (**85b**)

110 mg (0.65 mmol) *trans*-TMCD (trans-9) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 0.5 ml (0.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 molare Lösung in Hexan) vorsichtig zugegeben und langsam auf -50°C erwärmt, wobei sich farblose, rhombenförmige Kristalle von **85b** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **85b** erfolgt in Kapitel 4.1.3. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war aufgrund der Lithiierung von Toluol oder des Liganden durch das Lithiumreagenz nicht möglich.

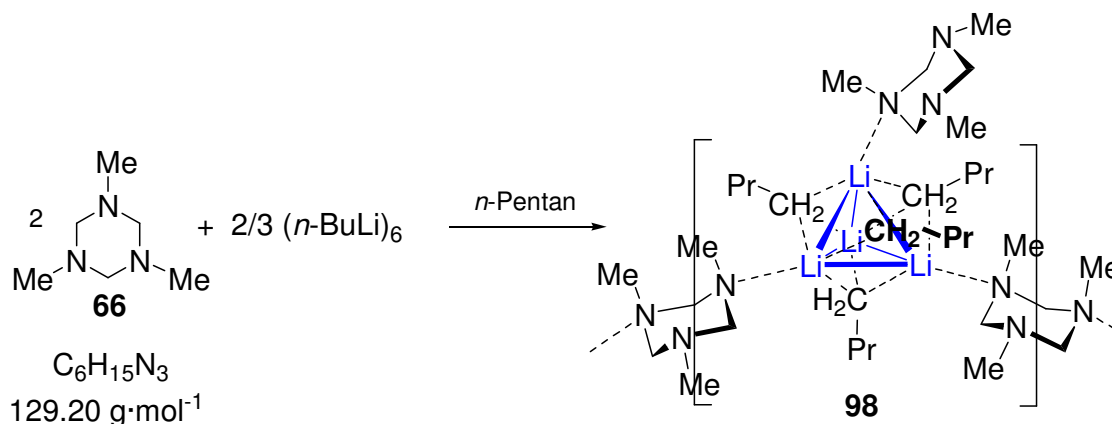
6.3 Lithiierung und Koordination weiterer Methylamine

6.3.1 Darstellung von $[t\text{-BuLi}\cdot\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]_3$ (**95**)

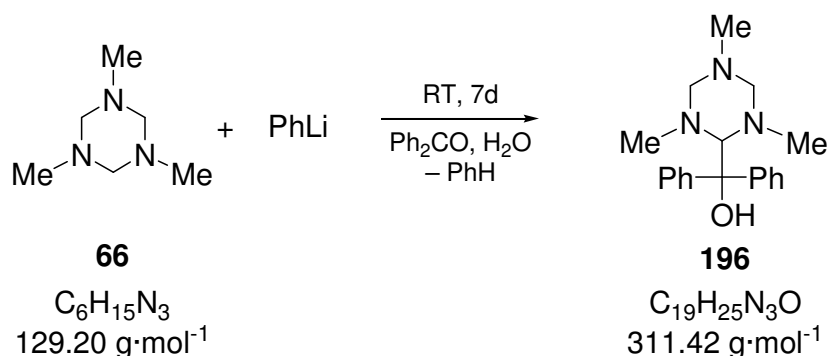
160 mg (1.24 mmol) 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 0.8 ml (1.36 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben. Beim langsamen Aufwärmen auf -30°C bildeten sich nach 24 h farblose Kristalle von **95**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **95** erfolgt in Kapitel 4.2.2. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung konnte aufgrund der Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

6.3.2 Darstellung von $(\text{PhLi} \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ (**96**)

160 mg (1.24 mmol) 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin wurden in 4 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 ml (2.00 mmol) PhLi (2.0 molare Lösung in Dibutylether) vorsichtig zugegeben. Beim langsamen Abkühlen auf -78°C bildeten sich nach 12 h an der Phasengrenze feine farblose Nadeln der dimeren Verbindung **96**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **96** erfolgt in *Kapitel 4.2.2*.

6.3.3 Darstellung von $[(n\text{-BuLi})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_\infty$ (**98**)

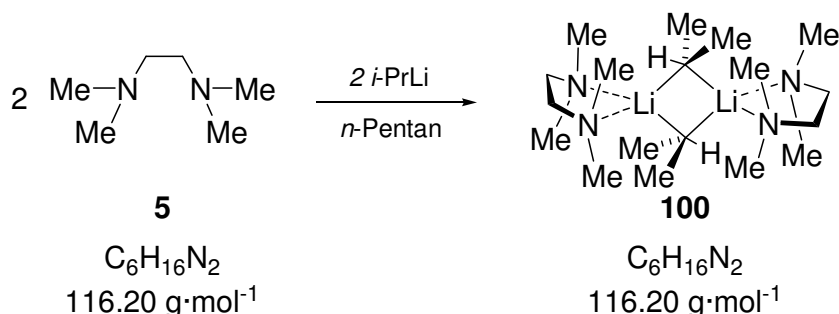
160 mg (1.24 mmol) 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 ml (1.60 mmol) *n*-BuLi (1.6 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben. Beim langsamen Abkühlen auf -78°C bildeten sich nach 7 Tagen farblose, nadelförmige Kristalle der polymeren Verbindung **98**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **98** erfolgt in *Kapitel 4.2.2*.

6.3.4 Lithiierung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**)

160 mg (1.24 mmol) 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**) wurden in Pentan gelöst und bei -30 °C (2.00 mmol) PhLi (2.0 molare Lösung in Dibutylether) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über einen längeren Zeitraum gerührt. Dabei zeigte sich eine langsame Deprotonierung des Liganden. Nach 1 Woche bei Raumtemperatur war die Lithiierung von einem Drittel des Triazacyclohexans **66** nach Abfangen mit Benzophenon zu beobachten. Spektroskopische Daten des Abfangproduktes mit Benzophenon **196**.^[88]

¹H-NMR (400.1 MHz, *d*⁸-Tol, *d*⁸-Tol): δ = 1.44 (s, 3H, NCH₃), 2.59 (s, 6H, NCH₃), 2.77 (d, 4H, NCH₂N, ²J_{H,H} = 4.3 Hz), 3.93 (s, 1H, NCHCOH), 6.16 (s, 1H, COH), 7.02 - 8.03 (m, 10H, Ph-H).

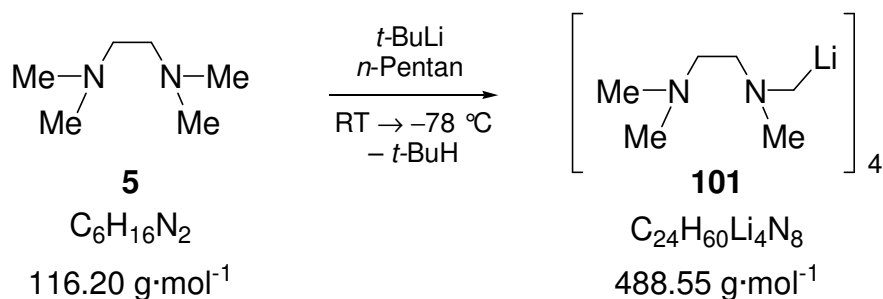
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, *d*⁸-Tol, *d*⁸-Tol): δ = 40.39 (*o*-NCH₃), 44.75 (*p*-NCH₃), 73.42 (NCH₂N), 77.64 (COH), 85.69 (NCHN), 126.62/ 127.86/ 128.31/ 144.90 (Ph-C).

6.3.5 Darstellung von (*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**)

120 mg (1.03 mmol) TMEDA (**5**) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf -70 °C. Bei dieser Temperatur wurden 1.5 ml (1.05 mmol) *i*-PrLi (0.7 M in *n*-Pentan) vorsichtig zugegeben und zur Kristallisation bei -78 °C gegeben, wobei sich farblose Nadeln des dimeren (*i*-PrLi·TMEDA)₂ (**100**) nach 4 Stunden bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **100**

erfolgt in *Kapitel 4.2.3*. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **100** konnte aufgrund der Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

6.3.6 Lithiierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA)



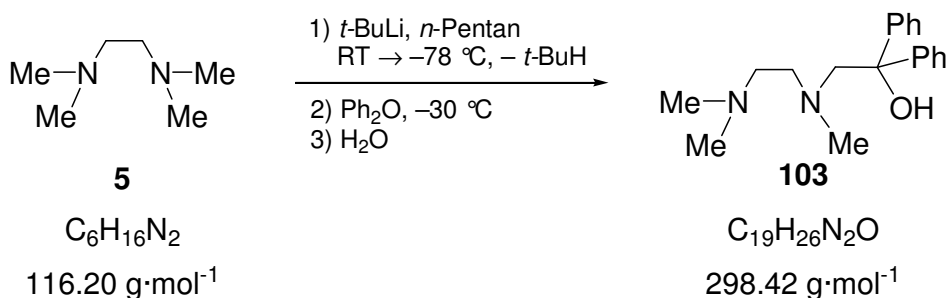
170 mg (1.46 mmol) TMEDA (**5**) wurden in 4 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 ml (1.7 mmol) *t*-BuLi (1.7M in *n*-Pentan) zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Durch anschließendes leichtes Erwärmen wurde der gebildete Niederschlag gelöst und weitere 4 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Reduzieren des Lösungsmittels auf 1 ml wurde erneutes auf -78°C abgekühlt, wobei sich leicht gelbliche Kristalle des lithiierten Amins **101** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **101** erfolgt in *Kapitel 4.2.3*.

^1H -NMR (500.1 MHz, d^8 -Tol, d^8 -Tol): $\delta = 1.80\text{--}1.90$ (br, 3H; CH_3), $1.95\text{--}2.15$ (br, 6H; NCH_3), $2.20\text{--}2.50$ (br, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

{ ^1H } ^{13}C -NMR (125.8 MHz, d^8 -Tol, d^8 -Tol): $\delta = 46.4$ (br, NCH_3), 45.8 (br, NCH_3), 57.4 (br, NCH_2), 58.2 (br, NCH_2).

^7Li -NMR (194.4 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): $\delta = 0.78$.

Das Signal des lithiierten Kohlenstoffs konnte nicht detektiert werden.

6.3.7 Abfangen von lithiiertem TMEDA mit Benzophenon zu **103**

1.00 g (8.6 mmol) TMEDA (**5**) wurden in 3 ml Pentan gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 6 ml (10.2 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.7 M in $n\text{-Pentan}$) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und 4 Tage zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde durch Zugabe von 3.00 mg (10.1 mmol) Benzophenon bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgefangen und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufnahme der blaue Reaktionslösung wurde mit verd. HCl-Lösung auf $\text{pH}=1$ angesäuert und die organische Phase mit Wasser (3 x 20 ml) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten wässrigen Phasen mit 2M NaOH alkalisch gemacht ($\text{pH}=11$), mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation ($185\text{ }^\circ\text{C}$ Ofentemperatur, $2\cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt, wobei das Produkt **103** als leicht gelbliches Öl erhalten werden konnte (1.31 g, 4.49 mmol; 51 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.94 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 2.20 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.32 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.32 Hz, 3H; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 2.51 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.35 Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.25 [s, 2H; $\text{NCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$], 7.13-7.18 (m, 2H; H_{para}) 7.24-2.26 (m, 4H; H_{arom}), 7.44-2.47 (m, 4H; H_{arom}).

{ ^1H } $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6DCl_3 , C_6DCl_3): δ = 45.0 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.2 [$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 56.6 [$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.2 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 66.9 [$\text{NCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$], 75.8 (CPh_2), 126.27 (CH_{meta}), 126.32 (CH_{para}), 127.8 (CH_{ortho}), 147.3 (C_{ipso}).

GC-MS t_{R} = 9.87 min [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) – $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $280\text{ }^\circ\text{C}$ (5min)]; m/z (%): 280 (32) ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 222 (35) [$[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CHCPh}_2]^+$], 182 (50) [$[(\text{Ph}_2\text{CHCH}_3)^+]$], 105 (95) [$[(\text{PhCHCH}_3)^+]$], 77 (100) [$[(\text{C}_6\text{H}_5)^+]$], 58 (50) [$[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+$].

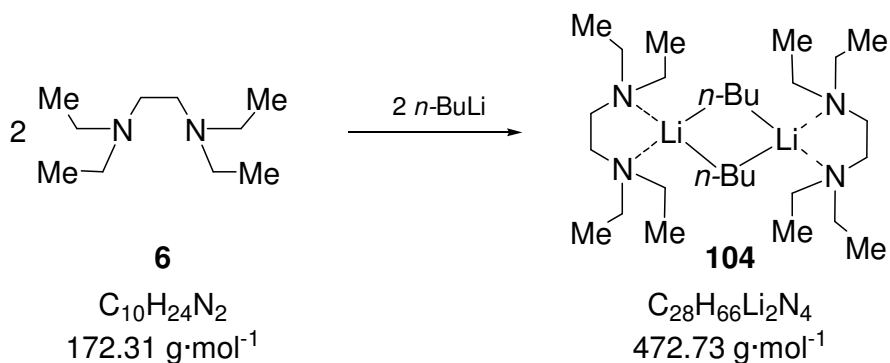
103
 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$
 $298.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\xrightarrow[\text{Aceton}]{\text{LiBr}}$

103·HBr
 $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OBr}$
 $379.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

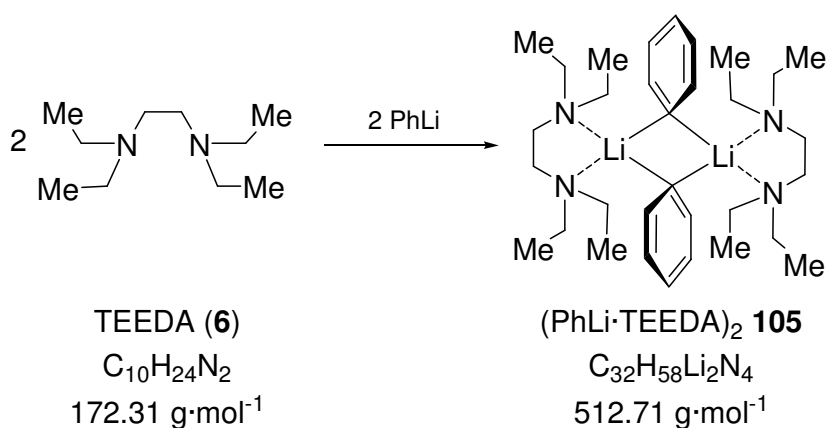
¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O, D₂O): δ = 2.17 [s, 3H; N(CH₃)CH₂], 2.42 (s, 6H; N(CH₃)₂), 2.68 (t, ³J_{HH} = 6.16 Hz, 3H; CH₂N), 2.95 (t, ³J_{HH} = 6.14 Hz, 2H; CH₂N), 3.43 [s, 2H; NCH₂C(OH)Ph₂], 6.60 - 7.10 (br, 2H; NH + OH) 7.20-7.24 [m, 2H; *H*_{para}], 7.24-2.33 (m, 4H; *H*_{arom}), 7.41-2.43 (m, 4H; *H*_{arom}).

6.3.8 Darstellung von $(n\text{-BuLi}\cdot\text{TEEDA})_2$ (**104**)

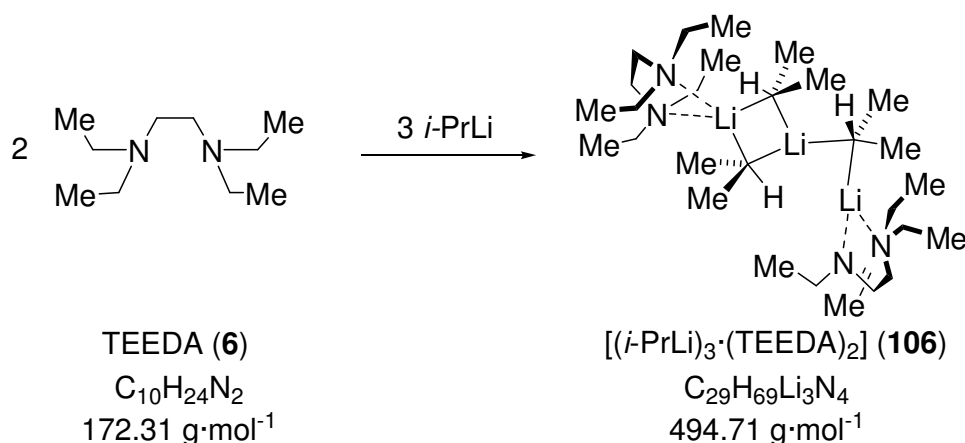


170 mg (0.99 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin (TEEDA, **6**) wurden in 5 ml Pentan gelöst und die Lösung auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 0.8 ml (1.28 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Pentan) zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wobei sich nach 6 Tagen farblose, blockförmige Kristalle der dimeren Verbindung bildeten **104**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **104** erfolgt in *Kapitel 4.2.3*. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **104** konnte aufgrund der Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

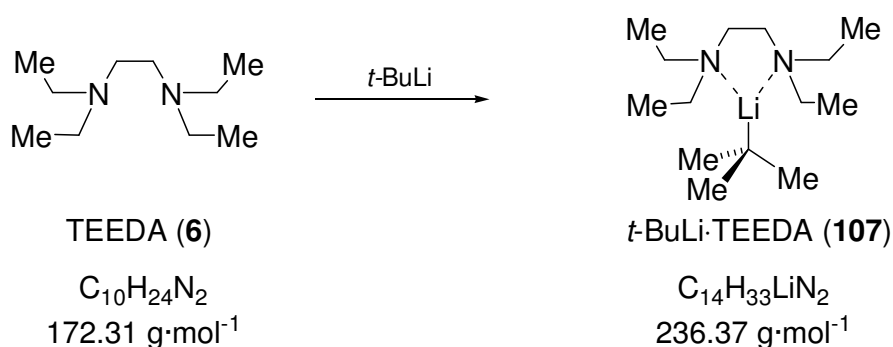
6.3.9 Darstellung von $(\text{PhLi}\cdot\text{TEEDA})_2$ (**105**)



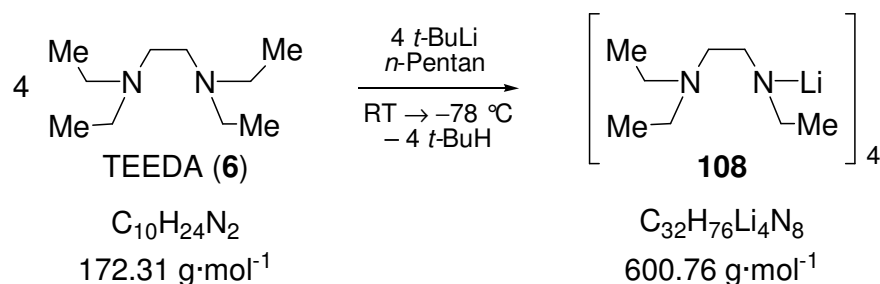
170 mg (0.99 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin (TEEDA, **6**) wurden in 5 ml Pentan gelöst und die Lösung auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 0.5 ml (1.00 mmol) PhLi (2.0 M in Dibutylether) zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wobei sich nach 6 Tagen farblose, blockförmige Kristalle der dimeren Verbindung **105** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **105** erfolgt in *Kapitel 4.2.3*.

6.3.10 Darstellung von $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (**106**)

170 mg (1.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraethylethylenediamin (TEEDA, **6**) wurden in 3 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -50°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung mit 1.43 ml (1.0 mmol) *i*-PrLi (0.7 M Lösung in Pentan) vorsichtig überschichtet und anschließend langsam auf -78°C abgekühlt, wobei sich nach 10 Tagen farblose Kristalle von $[(i\text{-PrLi})_3 \cdot (\text{TEEDA})_2]$ (**106**) bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **106** erfolgt in Kapitel 4.2.3. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **106** konnte aufgrund der Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

6.3.11 Darstellung von *t*-BuLi·TEEDA (**107**)

170 mg (0.99 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraethylethylenediamin (TEEDA, **6**) wurden in 5 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 ml (1.50 mmol) *t*-BuLi (1.5 M in *n*-Pentan) zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf -78°C abgekühlt, wobei sich nach 2 Tagen farblose, nadelförmige Kristalle der monomeren Verbindung **107** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **107** erfolgt in Kapitel 4.2.3. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **107** konnte aufgrund der Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

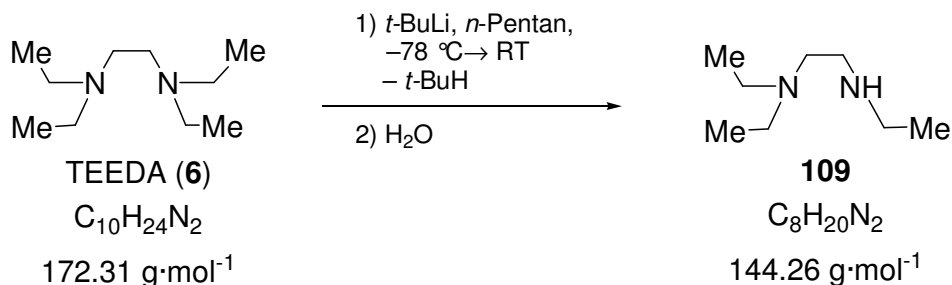
6.3.12 Lithiierung von *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin TEEDA

170 mg (1.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin (TEEDA, **6**) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -50°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden vorsichtig 0.72 ml (1.22 mmol) *t*-BuLi (1.7 M Lösung in Pentan) zugegeben und anschließend auf RT langsam erwärmt. Nach Aufbewahren für 24 h bei RT wurde das Lösungsmittel auf ca. 2 ml reduziert und das Reaktionsgemisch erneut auf -78°C abgekühlt, wobei sich das nach 10 Tagen farblose, blockförmige Kristalle des Amids **108** als Folgeprodukt der Lithiierung bildeten. Eine analoge Deprotonierungsreaktion wurde auch mit *n*-, *sec*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium als Lithiumbasen beobachtet. Zur NMR-Analyse wurden die Kristalle mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (123 mg, 0.82 mmol; 82 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **108** erfolgt in Kapitel 4.2.3.

^1H -NMR (500.1 MHz, d^8 -Tol, d^8 -Tol): δ = 0.78-1.25 (br, 9H; CH_3), 2.46-2.53 [br, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2.59-3.40 (br, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

{ ^1H } ^{13}C -NMR (125.8 MHz, d^8 -Tol, d^8 -Tol): δ = 10.0 ($\text{LiNCH}_2\text{CH}_3$), 11.8 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 45.3 (br, $\text{LiNCH}_2\text{CH}_3$), 46.9 [br, ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 52.7 (br, CH_2N).

^7Li -NMR (194.4 MHz, Tol- d^8 , Tol- d^8): δ = 2.2.

6.3.13 Darstellung von *N,N,N'*-Triethylethan-1,2-diamin (**109**)

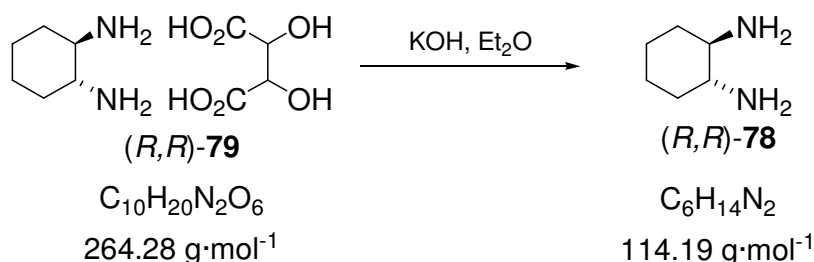
1.00 g (5.80 mmol) TEEDA (**6**) wurden in 3 ml *n*-Pentan gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.5 ml (5.95 mmol) *t*-BuLi zugegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag des *t*-BuLi-Adduktes bildete. Dieser Feststoff löste sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur langsam auf, wobei bei etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Gasentwicklung zu beobachten war. Nach weiteren 2 h Rühren wurde das Reaktionsgemische mit H_2O abgefangen und anschließend mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$, Normaldruck) aufgearbeitet, wobei das Produkt als farbloses Öl erhalten wurde (0.63 g, 4.373 mmol; 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.99 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.17 Hz, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.08 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.14 Hz, 3H; HNCH_2CH_3), 1.94 (br, 1H; NH), 2.46-2.53 [m, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2.59-2.61 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

{1H} $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 11.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 15.3 (HNCH_2CH_3), 44.2 (HNCH_2CH_3), 47.1 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 47.5 [$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 52.7 [$\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$].

6.4 Darstellung und Lithiierung von (*R,R*)-TECDA und seinen Lithiumalkyladdukten

6.4.1 Darstellung von enantiomerenreinem (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**]



25.0 g (94.6 mmol) (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminomono-(+)-tartrat [(*R,R*)-**79**] wurden in möglichst wenig 10 M Kaliumhydroxidlösung (ca. 20 ml) gelöst und weitere 20.0 g (0.36 mol) Kaliumhydroxid hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 500 ml Diethylether überschichtet und bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Das Lösemittel wurde abdekantiert und der Rückstand in Et_2O aufgenommen und extrahiert (3 mal 50 ml). Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über

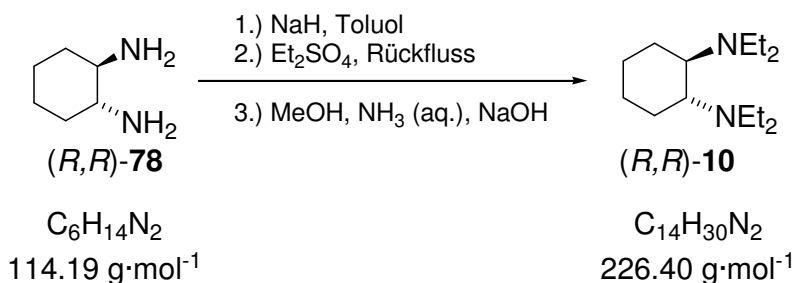
Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt, über Calciumhydrid getrocknet und der Rückstand destilliert ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar, 70°C). Man erhielt (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**] als farblosen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 92 % (9.94 g, 0.87 mol).^[102]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.03-1.12 (m, 2H; CH_2CHN), 1.18-1.23 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.49 (s, 4H; NH_2), 1.64-1.67 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.79-1.82 (m, 2H; CH_2CHN), 2.20-2.21 (m, 2H; CHN).

{ ^1H } $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 25.4 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$], 35.5 ($\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2$), 57.7 (CHNH_2).

GC-MS t_R = 4.623 min [80°C (2 min) – $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ – 280°C (5min)]; m/z (%): 114 (10) (M^+), 97 (30) [$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NH}_2)^+$], 69 (60) [$(\text{C}_5\text{H}_9)^+$], 56 (100) [$(\text{C}_4\text{H}_8)^+$], 43 (85) [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})^+$].

6.4.2 Darstellung von (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-TECDA, (*R,R*)-**10**]



5.25 g (46.0 mmol) (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**] wurden unter Argon in 240 ml Toluol gelöst und 16.1 g (0.67 mol) NaH (60 %Lösung von NaH in Öl) darin suspendiert. Nach vorsichtiger Zugabe von 50 ml (42.4 g, 0.28 mol) Diethylsulfat wurde die Reaktionsmischung für 12 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend 2 Tage bei RT gerührt. Nach weiteren 4 h Rühren unter Rückfluss wurde die Reaktion durch Zugabe von 80 ml Methanol, 23 ml 25 %-iger NH_3 und 400 ml 2M NaOH abgefangen und mit Diethylether (5 mal 500 ml) extrahiert. Anschließend wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation (65°C , $6 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt [(*R,R*)-**10**] wurde als farbloses Öl erhalten (9.46 g, 43.4 mmol; 94 %).^[102]

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.99 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz; CH_3), 1.02-1.11 (m, 4H; CH_2), 1.64-1.66 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.77-1.80 (m, 2H; CH_2CHN), 2.40-2.47 (m, 4H; CH_2N), 2.56-2.60 (m, 2H; CHN), 2.58-2.65 (m, 4H; CH_2N).

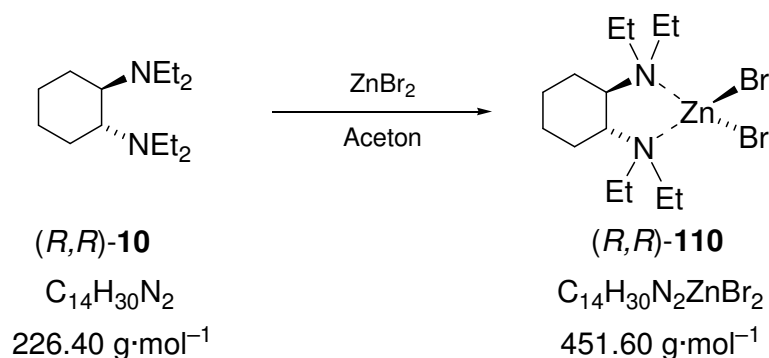
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 14.9 (CH_3), 26.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 27.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 43.8 (CH_2N), 60.5 (CHN).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -96.6$ (Cyclohexan, 0.6225 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 73.68 H 13.22 N 12.56
Berechnet: C 74.27 H 13.36 N 12.37

GC-MS $t_{\text{R}} = 6.108$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 226 (20) (M^+), 197 (15) ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 112 (62) $\{[(\text{C}_6\text{H}_8(\text{NH}_2)_2)^+]\}$, 86 (100) $\{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2]^+\}$, 58 (50) $\{[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2]^+\}$, 29 (45) $[(\text{C}_2\text{H}_5)^+]$.

6.4.3 Darstellung von $\text{ZnBr}_2 \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ [(*R,R*)-**110**]



99 mg (0.44 mmol) Zink(II)bromid und 100 mg (0.44 mmol) (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] wurden in 5 ml Aceton gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Nadeln der monomeren Verbindung (185 mg, 0.41 mmol; 93 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-**110** erfolgt in Kapitel 4.2.4.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.19-1.31 (m, 2H; CH_2), 1.27 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz; CH_3 D1), 1.27 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz; CH_3 D2), 1.38-1.51 (m, 2H; CH_2), 1.81-1.87 (m, 2H; CH_2), 2.11-2.20 (m, 2H; CH_2), 2.82-

2.93 (m, 4H; CH_2N , D1), 2.93-2.98 (m, 2H; CHN), 3.20-3.30 (m, 4H; CH_2N D2).

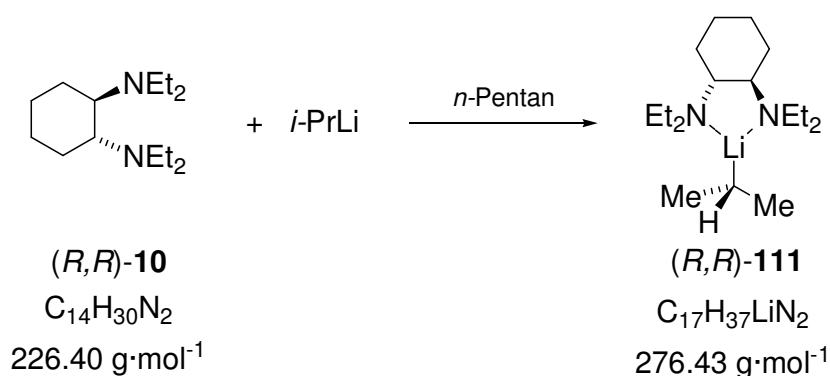
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 10.7 + 12.5 (CH_3 , D1 + D2), 25.3 + 28.7 (CH_2 Cyclohexyl), 41.2 + 48.5 (CH_2N , D1 + D2), 66.6(CHN).

Elementaranalyse

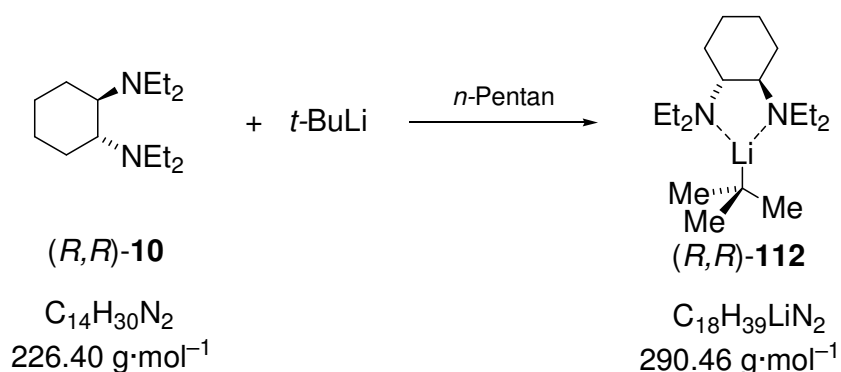
Gemessen: C 37.35 H 6.55 N 6.25

Berechnet: C 37.24 H 6.70 N 6.20

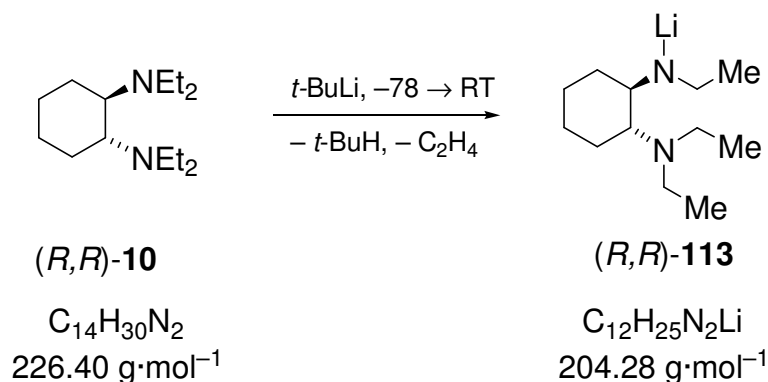
6.4.4 Darstellung von $i\text{-PrLi} \cdot (R,R)\text{-TECDA}$ [(R,R)-**111**]



180 mg (0.80 mmol) (R,R)-TECDA [(R,R)-**10**] wurden in 4 ml n -Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf -65°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.1 ml (0.77 mmol) $i\text{-PrLi}$ (0.7 M in n -Pentan) zugegeben und auf -78°C abgekühlt, wobei sich farblose, nadelförmige Kristalle der monomeren Verbindung (R,R)-**111** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (R,R)-**111** erfolgt in Kapitel 4.2.4. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung (R,R)-**111** konnte aufgrund der Zersetzung des Liganden bzw. des Lösungsmittels bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

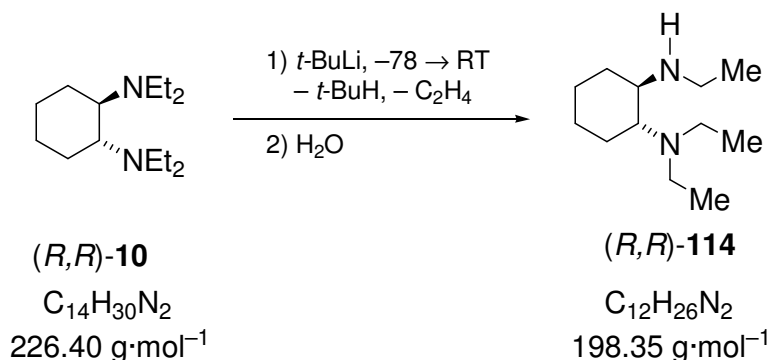
6.4.5 Darstellung von $[t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TECDA}] [(R,R)\text{-112}]$ 

180 mg (0.80 mmol) (R,R) -TECDA $[(R,R)\text{-10}]$ wurden in 3 ml n -Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf -65°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.6 ml (1.02 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.7 M in n -Pentan) zugegeben und auf -78°C abgekühlt, wobei sich farblose, nadelförmige Kristalle der monomeren Verbindung bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $(R,R)\text{-112}$ erfolgt in Kapitel 4.2.4. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung konnte aufgrund der Zersetzung des Liganden bzw. des Lösungsmittels bereits bei tiefen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

6.4.6 Darstellung des chiralen Lithiumamids $(R,R)\text{-113}$ 

180 mg (0.80 mmol) (R,R) -TECDA $[(R,R)\text{-10}]$ wurden in 3 ml n -Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf -65°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.6 ml (1.02 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.7 M in n -Pentan) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h gerührt. Erneutes Abkühlen auf -78°C ergab farblose Plättchen des Lithiumamids $(R,R)\text{-113}$ nach 12 h. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $(R,R)\text{-113}$ erfolgt in Kapitel 4.2.4. Eine analoge Deprotonierungsreaktion wurde auch mit n -, sec -Butyllithium und iso -Propyllithium als Lithiumbasen beobachtet.

6.4.7 Darstellung von (1*R*,2*R*)-*N,N,N'*-Triethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**114**]



3.80 mg (16.8 mmol) (*R,R*)-TECDA [(*R,R*)-**10**] wurden in 15 ml *n*-Pentan gelöst und bei -30°C 20.0 ml (34.0 mmol) *t*-BuLi (1.7 M in Pentan) zugegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag des *t*-BuLi-Adduktes **112** bildete. Dieser Feststoff löste sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur langsam auf, wobei bei etwa 0°C leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Nach weiteren 4 Tagen Rühren wurde das Reaktionsgemische mit H_2O abgefangen und anschließend mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (80°C , $9\cdot 10^{-2}$ mbar) aufgearbeitet, wobei das Produkt (*R,R*)-**114** als farbloses Öl erhalten wurde (Ausbeute: 2.79 g, 14.1 mmol; 84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.97 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.10 Hz, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.09 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.12 Hz, 3H; HNCH_2CH_3), 1.01-1.23 (m, 4H; CH_2 -Cyclohexylring), 1.62-1.65 (m, 1H; CH_2 -Cyclohexylring), 1.70-1.76 (m, 2H; CH_2 -Cyclohexylring), 2.02-2.06 (m, 1H; CH_2 -Cyclohexylring), 2.22-2.33 [m, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, D1 + CHN], 2.40 + 2.42 [dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.08 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.20 Hz, 1H; $\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$, D1], 2.52 + 2.55 [dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.34 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.90 Hz, 2H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, D2], 2.42-2.65 (br, 1H; NH), 2.71 + 2.73 [dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.23 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.27 Hz, 1H; $\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$, D2].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 15.0 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 15.4 [$\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$], 23.1 + 24.8 + 25.9 + 32.2 (CH_2 -Cyclohexylring), 41.7 [$\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$], 43.3 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 58.6 [$\text{CHN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$], 63.2 [$\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$].

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -140.2$ (Cyclohexan, 0.375 g/100ml)

Elementaranalyse

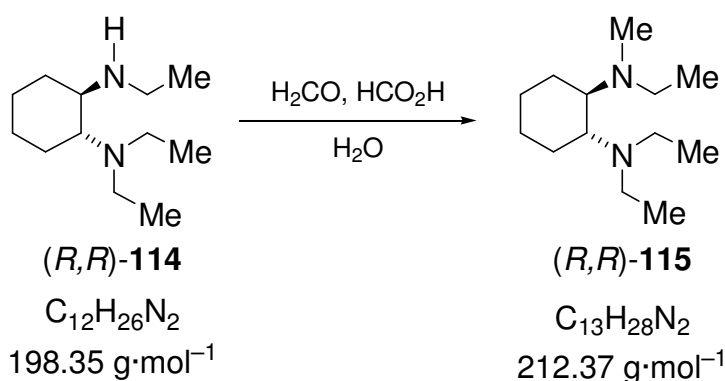
Gemessen: C 73.68 H 13.22 N 12.56

Berechnet: C 72.66 H 13.21 N 14.12

GC-MS

$t_R = 6.918$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%):
 198 (9) (M⁺), 126 (25) {[C₆H₈(NH₂)NHCH₃]⁺}, 112 (44)
 {[C₆H₈(NH₂)₂]⁺}, 86 (100) {[N(C₂H₅)₂CH₂]⁺}.

6.4.8 Darstellung von (1*R*,2*R*)-*N,N,N'*-Triethyl-*N'*-methylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**115**]



2.97 g (15.0 mmol) (1*R*,2*R*)-*N,N,N'*-Triethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**114**] wurden in 6 ml Ameisensäure suspendiert und portionsweise 7 ml Formaldehyd (40 %ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 6 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 3 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 2M NaOH-Lösung bis auf pH-Wert 11 wurde die Lösung mit Diethylether (3 x 150 ml) extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser (2 x 200 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 55-60 °C, 6·10⁻³ mbar) erhielt man das Produkt (*R,R*)-**115** als farbloses Öl (2.89 g, 13.6 mmol; 91 %)

¹H-NMR

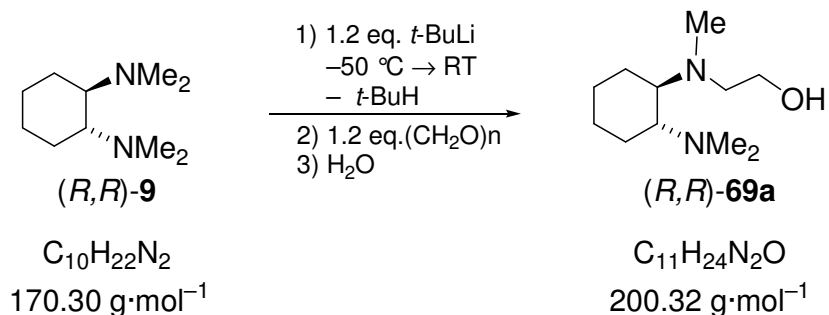
(500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.98 [t, ³J_{HH} = 7.10 Hz, 3H; N(CH₂CH₃)₂], 0.99 [t, ³J_{HH} = 7.10 Hz, 6H; N(CH₂CH₃)₂], 1.03-1.18 (m, 4H; CH₂-Cyclohexylring), 1.61-1.65 (m, 2H; CH₂-Cyclohexylring), 1.70-1.77 (m, 2H; CH₂-Cyclohexylring), 2.23 (s, 3H; NCH₃), 2.31-3.64 (m, 8H; CHN + NCH₂CH₃).

{¹H}¹³C-NMR

(100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 14.0 (NCH₂CH₃), 14.4 [(N(CH₂CH₃)₂), 25.9 + 26.0 + 26.8 + 27.1 (CH₂-Cyclohexylring), 36.5 (NCH₃), 43.4 [N(CH₂CH₃)₂], 47.8 [(CH₃)NCH₂CH₃], 60.2 [CHN(H)CH₂CH₃], 62.9 [(CHN(CH₂CH₃)₂).

6.5 Darstellung und Kristallisation von Alkoholderivate von α -lithiiertem (*R,R*)-TMCDA

6.5.1 Darstellung von 2-[(1*R*,2*R*)-2-(dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]ethanol [(*R,R*)-**69a**]



5.00 g (29.4 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] wurden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und die Reaktionslösung auf -50°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 23 ml (34.5 mmol) *t*-BuLi (1.5 molare Lösung in *n*-Pentan) zugegeben, wobei sich ein weißer Feststoff des entsprechenden *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCDA-Adduktes **80** bildete, der sich beim Aufwärmen langsam auflöste. Nach 3.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.30 g (42.9 mmol) Paraformaldehyd (Suspension in Diethylether) vorsichtig bei -35°C zugegeben und weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mittels Ethertrennungsgang^[131] aufgearbeitet und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation (80°C Ofentemperatur, 10^{-3} mbar) gereinigt. Produkt (*R,R*)-**69a** wurde als farbloses Öl erhalten. (3.98 g, 19.9 mmol; 68 %)

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.91-1.20 (m, 4H; CH_2 Cyclohexyl), 1.66-1.75 (m, 2H; CH_2 Cyclohexyl), 1.78-1.82 (m, 1H; CH_2 Cyclohexyl), 1.88-1.94 (m, 1H; CH_2 Cyclohexyl), 2.12-2.18 (m, 1H; CH_2N , D1), 2.17 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.23-2.29 (m, 2H; CHN), 2.31 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 2.63-2.73 (m, 1H; CH_2N , D2), 3.30-3.36 (m, 1H; CH_2OH , D1), 3.53 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.7 \text{ Hz}$, 1H; CH_2OH , D2), 6.20-7.10 (breit, 1H; OH).

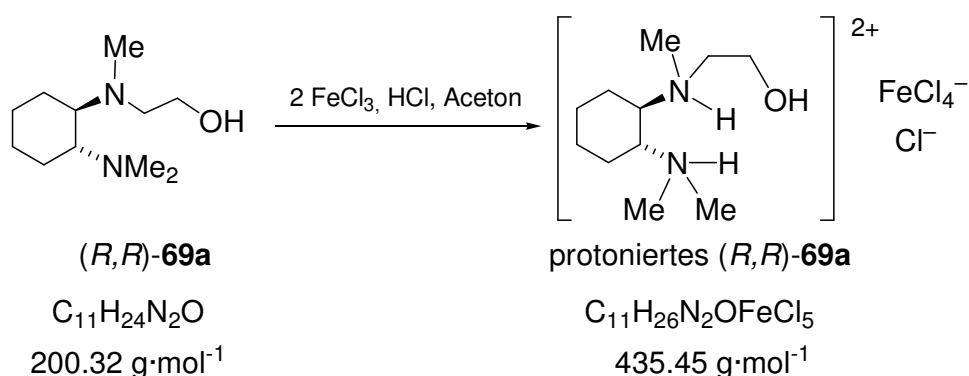
{ ^1H } ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 21.3 + 23.7 + 25.4 + 25.5 (CH_2 Cyclohexyl), 38.8 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 40.2 (NCH_3), 51.2 (CH_2N), 59.8 (CH_2O), 64.14 + 64.17 (CHN).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -80.0$ (Cyclohexan, 0.5538 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 65.20 H 12.29 N 14.32
 Berechnet: C 65.95 H 12.08 N 13.98

GC-MS $t_R = 6.85$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 182 (32) ($M^+ - H_2O$), 170 (23) $\{[C_6H_{10}(NMe_2)_2]^+\}$, 124 (60) $\{[C_6H_9N(CH_3)CH_2]^+\}$, 84 (72) $[(C_6H_{12})^+]$, 71 (80) $[(C_4H_{10}N)^+]$, 58 (100) $\{[N(CH_3)_2CH_2]^+\}$.

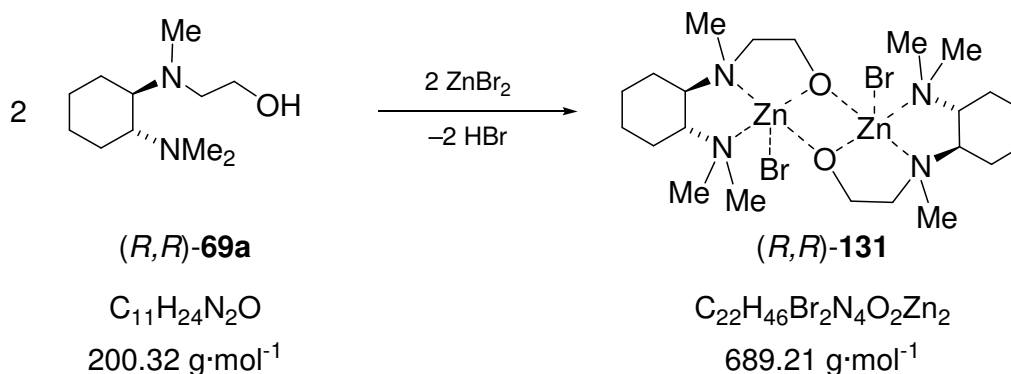
6.5.2 Darstellung des Hydrochlorids von (*R,R*)-**69a**



40 mg (0.20 mmol) von Verbindung (*R,R*)-**69a** wurden mit 34.1 (0.21 mmol) Eisen(III)-chlorid in 3 ml Aceton und 2 ml 2.5 M Salzsäure gelöst. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich leicht gelbliche Nadeln der protonierten Verbindung (56 mg, 0.12 mmol; 60 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des protonierten (*R,R*)-**69a** erfolgt in *Kapitel 4.3.3*.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): $\delta = 0.95\text{--}1.20$ (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 1.23–1.43 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 1.53–1.74 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 1.88–2.08 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 2.60 [br, 3H; N(CH₃)CH₂], 2.70 [br, 6H; N(CH₃)₂], 3.30 (br, 3H; NH + OH), 3.52–3.67 (m, 4H; CH₂N + CHN).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): $\delta = 21.3 + 21.9 + 24.7 + 25.8$ (CH₂ Cyclohexyl), 37.1 [br, N(CH₃)₂], 51.0 (br, NCH₃), 53.2 (CH₂N), 57.9 (CH₂O), 60.6 + 62.1 (CHN).

6.5.3 Darstellung des Zink(II)bromidadduktes von (*R,R*)-**69a**

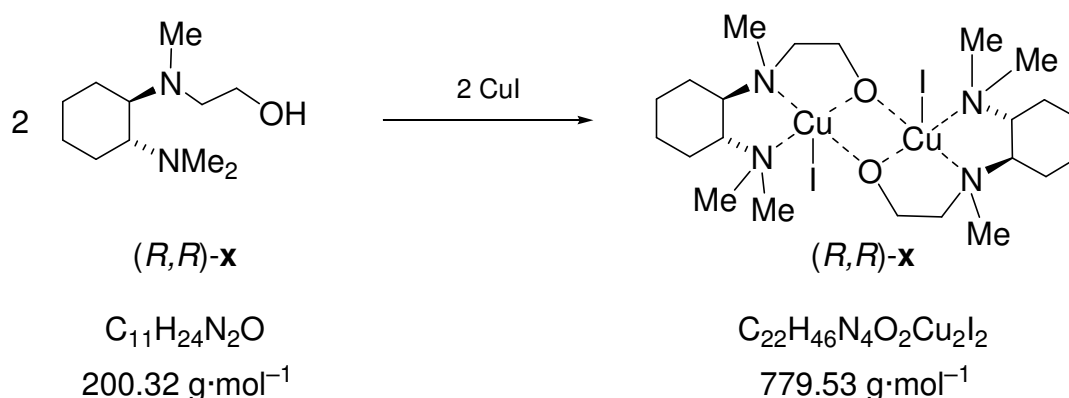
168 mg (0.75 mmol) Zinkbromid und 150 mg (0.75 mmol) von Verbindung (*R,R*)-**69a** wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Nach langsamem Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildeten sich farblos Plättchen der dimeren Verbindung (231 mg, 0.34 mmol; 89 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **131** erfolgt in *Kapitel 4.3.3*.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.10-1.38 (m, 8H; CH₂ Cyclohexyl), 1.78-1.82 (m, 4H; CH₂ Cyclohexyl), 1.89-2.08 (m, 3H; CH₂ Cyclohexyl), 2.13-2.17 (m, 1H; CH₂ Cyclohexyl) 2.33 + 2.35 + 2.40 + 2.44 [s, 3H; N(CH₃)₂], 2.55 [br, 6H; NCH₃], 2.49-2.74 [m, 8H; N(CH₂)CH₃ (D1 + D2) + CHN], 3.52-3.57 (m, 1H; CH₂O), 3.60-3.66 (m, 1H; CH₂O), 3.84-3.89 (m, 1H; CH₂O, D1), 3.91-3.95 (m, 1H; CH₂O, D1).

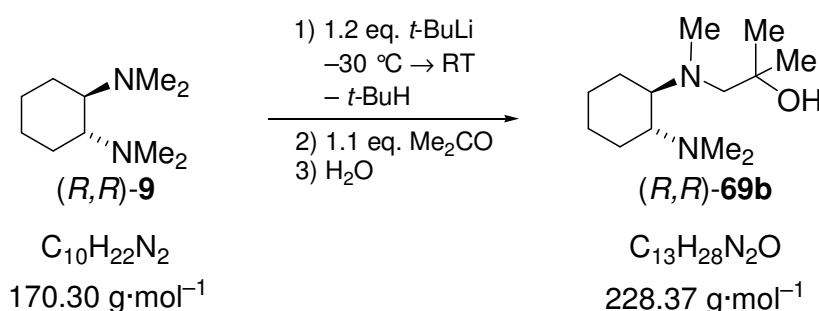
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 21.8 + 22.8 + 23.5 + 24.1 + 24.6 + 24.8 + 25.0 (CH₂ Cyclohexyl), 37.9 + 39.4 + 40.6 + 41.7 [N(CH₃)₂], 45.5 + 46.8 (NCH₃), 52.9 + 56.9 (CH₂N), 58.3 + 60.3 (CH₂O), 59.7 + 62.9 + 63.22 + 63.25 (CHN).

Elementaranalyse

Gemessen: C 38.45 H 6.10 N 8.15
 Berechnet: C 38.34 H 6.73 N 8.13

6.5.4 Darstellung des Kupfer(I)iodidadduktes von (*R,R*)-**69a**

45 mg (0.24 mmol) Kupfer(I)-Iodid wurde in 2.0 ml Acetonitril, 1.0 ml Aceton und 5 Tropfen Wasser gelöst und 40 mg (0.20 mmol) von Verbindung (*R,R*)-**69a** zugegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur bildeten sich feine, grünliche Nadeln der dimeren Verbindung (65 mg, 0.08 mmol; 69 %). Aufgrund der Unlöslichkeit der Kristalle in sämtlichen Lösungsmitteln konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **132** erfolgt in *Kapitel 4.3.3*.

6.5.5 Darstellung von 2-[(1*R*,2*R*)-2-(dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]-2-methylpropan-2-ol [(*R,R*)-**69b**]

Die Darstellung erfolgte analog zu 6.5.1. 6.00 g (35.2 mmol) (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] wurden lithiiert und bei tiefen Temperaturen mit einer äquimolaren Menge Aceton versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (112 °C Ofentemperatur; $1\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt (*R,R*)-**69b** wurde als farbloses Öl erhalten (2.66 g, 11.6; 33 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.02 [s, 3H; C(CH₃)₂; D1], 1.04-1.13 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.16 [s, 3H; C(CH₃)₂; D2], 1.69-1.74 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 1.79-1.82 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.82-1.90

(m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.95 + 2.51 (AB-System, $^2J_{AB} = 14.3$ Hz, 2H; CH_2N), 2.16 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.27-2.30 (m, 2H; CHN), 2.40 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 7.80 (br, 1H; OH).

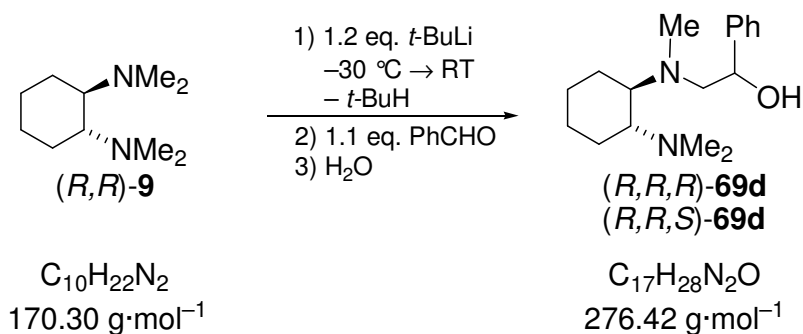
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 21.3 + 23.0 + 25.4 + 25.7$ (CH_2 , Cyclohexyl), 27.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 38.0-39.5 [br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.4 (NCH_3), 60.7 (CH_2N), 63.9 + 66.0 (CHN), 69.7 (COH).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -80.8$ (Cyclohexan, 0.7225 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 68.41 H 12.46 N 11.51
Berechnet: C 68.37 H 12.36 N 12.27

GC-MS $t_{\text{R}} = 6.295$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 229 (2) (MH^+), 213 (5) ($\text{M} - \text{CH}_3$), 170 (80) [$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2^+$], 124 (100) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$], 84 (75) [$(\text{C}_6\text{H}_{12})^+$], 71 (52) [$(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})^+$], 58 (10850) [$[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+$].

6.5.6 Darstellung von 2-[(1*R*,2*R*)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]-1-phenylethanol [(*R,R*)-**69c**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.5.1. 5.00 g (29.4 mmol) (*R,R*)-TMCDAs wurden lithiiert und bei tiefen Temperaturen mit einer äquimolaren Menge Benzaldehyd versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (171 °C; $1\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt beider Diastereomere wurde dabei als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopische Untersuchung zeigte die Bildung beider möglichen diastereomeren Produkte [(*R,R*)-**69d**] in Verhältnissen abhängig von der Reaktionstemperatur. Die folgende Tabelle zeigt diese Abhängigkeit. Beide Diastereomere wurden säulenchromatographisch getrennt (Pentan : *iso*-Propanol : Triethylamin = 11:10 :1).

Diastereomerenverhältnisse:

Temperatur [°C]	d.r.	Ausbeute [g, %]
-40	65 : 35	5.56, 68
-60	70 : 30	5.51, 67
-90	80 : 20	5.23, 64
-110	82 : 18	5.54, 68

Diastereomer 1 (angereichert)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.87-0.97 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.08-1.15 (m, 3H; CH₂, Cyclohexyl), 1.71-1.78 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.87-1.95 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 2.23 + 2.49 (AB-System, ²J_{AB} = 13.8 Hz, 2H; CH₂N), 2.29 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.37-2.42 (m, 2H; CHN), 2.50 [s, 3H; N(CH₃)CH₂], 4.64 (dd, ³J_{HH} = 10.4 Hz, 1H; CHOH), 7.17-7.22 (m, 1H; CH_{para.}), 7.27-7.31 (m, 2H; CH_{arom.}), 7.34-7.37 (m, 2H; CH_{arom.}), 7.60-8.00 (breit, 1H; OH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 21.3 + 23.8 + 25.3 + 25.5 (CH₂, Cyclohexyl), 39.0 [N(CH₃)₂], 41.0 (NCH₃), 58.7 (CH₂N), 64.1 + 64.2 (CHN), 70.9 [CH(Ph)OH], 125.9 (CH_{meta}), 126.8 (CH_{para}), 128.1 (CH_{ortho}), 144.0 (C_{ipso}).

Spezifischer Drehung [α]_D²⁰ = -145.2 (Cyclohexan, 0.493 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 73.81 H 12.16 N 10.86
Berechnet: C 73.87 H 10.21 N 10.13

GC-MS t_R = 9.65 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 258 (32) (M⁺ – H₂O), 170 (23) {[C₆H₁₀(NMe₂)₂]⁺}, 124 (60) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 84 (72) (C₆H₁₂), 71 (80) [(C₄H₁₀N)⁺], 58 (100) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

r_F-Wert 0.80 (Pentan/*iso*-Propanol/Et₃N = 11/10/1)

Diastereomer 2

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.08-1.16 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.71-1.78 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.84-1.89 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.93 [s, 3H; N(CH₃)CH₂], 2.27-2.33 (m, 1H; CHN), 2.38

[s, 6H; N(CH₃)₂], 2.38 + 2.99 (AB-System, ²J_{AB} = 13.5 Hz, 2H; CH₂N), 2.39-2.51 (m, 1H; CHN), 4.70 (br, 1H; CHOH), 7.16-7.19 (m, 1H; CH_{para.}), 7.26-7.29 (m, 2H; CH_{arom.}), 7.33-7.35 (m, 2H; CH_{arom.}), 7.60-8.00 (breit, 1H; OH).

{1H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 22.0 + 24.1 + 25.1 + 25.5 (CH₂ Cyclohexyl), 39.1 [N(CH₃)₂], 40.0 (NCH₃), 59.0 (CH₂N), 63.4 + 64.5 (CHN), 71.7 [CH(Ph)OH], 126.0 (CH_{meta}), 126.3 (CH_{para}), 127.9 (CH_{ortho}), 144.5 (C_{ipso}).

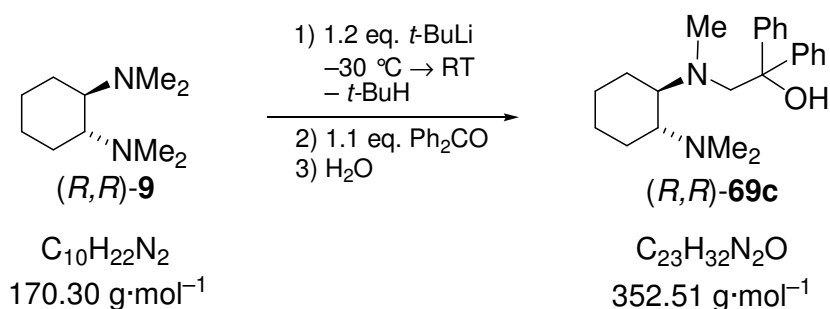
r_F-Wert 0.57 (Pentan/*iso*-Propanol/Et₃N = 11/10/1)

Spezifischer Drehung [α]_D²⁰ = 18.0 (Cyclohexan, 0.382 g/100ml)

Elementaranalyse analog zu Diastereomer 1.

GC-MS analog zu Diastereomer 1.

6.5.7 Darstellung von 2-[(1*R*,2*R*)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]-1,1-diphenylethanol [(*R,R*)-**69d**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.5.1. 5.00 g (29.4 mmol) (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**9**] wurden lithiiert und bei tiefen Temperaturen mit einer äquimolaren Menge Benzophenon versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (225 °C Ofentemperatur; 1·10⁻² mbar) gereinigt. Das Produkt [(*R,R*)-**69c**] wurde als leicht gelbliches Harz erhalten (6.72 g, 0.19 mmol; 65 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.02-1.14 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.74 [s, 3H; N(CH₃)CH₂], 1.75-1.79 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.84-1.87 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.92-1.97 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl),

2.22-2.29 (m, 1H; CHN), 2.31 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.36-2.43 (m, 1H; CHN), 3.06 + 3.27 (AB-System, ²J_{AB} = 12.2 Hz, 2H; CH₂N), 7.13-7.15 (m, 2H; CH_{para}), 7.16-7.21 (m, 4H; CH_{meta}), 7.23-7.27 (m, 2H; CH_{para}), 8.78 (br, 1H; OH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 21.3 + 23.7 + 25.4 + 25.5 (CH₂, Cyclohexyl), 38.9 [N(CH₃)₂], 42.2 (NCH₃), 60.4 (CH₂N), 63.7 + 66.1 (CHN), 75.8 (COH), 125.7 + 126.3 (CH_{para}, D1 + D2), 126.3 + 127.3 (CH_{meta}, D1 + D2), 127.0 + 127.9 (CH_{ortho}, D1 + D2), 148.0 + 148.2 (C_{ipso}, D1 + D2).

Elementaranalyse Gemessen: C 77.82 H 8.52 N 7.95
 Berechnet: C 78.37 H 9.15 N 7.95

GC-MS t_R = 12.41 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%):
 334 (5) (M⁺ – H₂O), 181 (25) {[C₆H₁₀(NMe₂)N(CH₃)C₂H₂]⁺}, 167 (40) [(Ph₂CH)⁺], 124 (25) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 105 (80) [(PhC₂H₄)⁺] 84 (55) [(C₆H₁₂)⁺], 77 (100) [(C₆H₅)⁺].

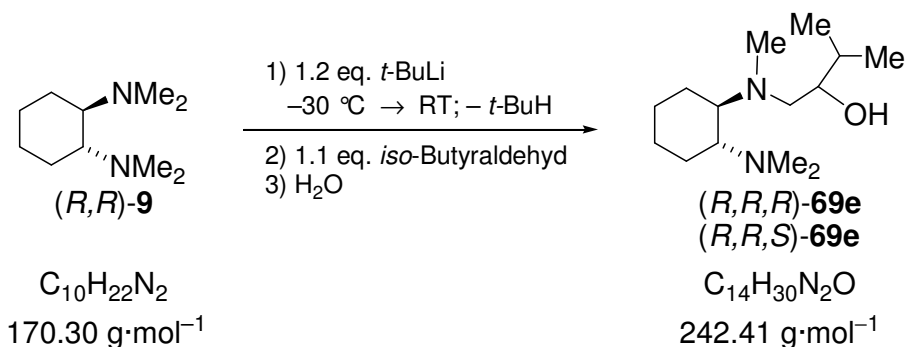
Darstellung des Hydroiodids von (*R,R*)-69d

45 mg (0.24 mmol) Kupfer(I)-Iodid wurde in 2.0 ml Acetonitril, 1.0 ml Aceton und 5 Tropfen Wasser gelöst und 80 mg (0.23 mmol) von Verbindung (*R,R*)-69d zugegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle des Hydroiodids von Verbindung (*R,R*)-69d.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.09-1.12 (m, 4H; CH₂ Cyclohexyl), 1.23 (br s, 1H; NH), 1.73 [s, 3H; N(CH₃)₂], 1.72-1.75 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 1.84-1.92 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 2.24-2.27 (m, 1H; CHN), 2.28 [s, 3H; N(CH₃)₂], 2.60 [s, 3H; N(CH₂)CH₃], 2.42-2.45 (m, 1H; CHN), 3.06 + 3.25 (AB-System, ²J_{AB} = 13.0 Hz, 2H; CH₂N), 7.13-7.17 (m, 2H; CH_{para}), 7.22-7.26 (m, 4H, CH_{arom}), 7.43-7.46 (m, 4H, CH_{arom}).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 21.4 + 23.5 + 25.1 + 25.4 (CH₂ Cyclohexyl), 38.6 [br, N(CH₃)₂], 42.7 (br, NCH₃), 60.5 (CH₂N), 63.7 + 65.8 (CHN), 75.9 (COH), 125.7 + 126.3 (CH_{para}), 126.2 + 126.8 + 127.3 + 127.8 (CH_{arom}), 128.1 + 129.9 (CH_{ipso}).

6.5.8 Darstellung von 1-[(1*R*,2*R*)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]-3-methylbutan-2-ol [(*R,R*)-**69e**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.5.1. 5.00 g (29.4 mmol) (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**9**] wurden lithiiert und bei tiefen Temperaturen mit einer äquimolaren Menge Isobutyraldehyd versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (125 °C; $1\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt beider Diastereomere von [(*R,R*)-**69e**] wurde dabei als farbloses Öl (4.98 g, 0.21 mmol; 70 %) erhalten. Beide Isomere wurden säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel: Pentan/*iso*-Propanol/ Et_3N = 11/10/1). Die erhaltenen Diastereoselektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Diastereomerenverhältnisse:

Temperatur	Ausbeute	d.r.
−40	60 %	65 : 35
−78	70 %	79 : 21
−110	65 %	82 : 18

Diastereomer 1 (angereichert)

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.89 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.78 Hz, 3H; CHCH_3 , D1), 0.93 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.85 Hz, 3H; CHCH_3 , D2), 0.98-1.16 (m, 4H, CH_2 , Cyclohexyl), 1.49-1.60 [m, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.71-1.75 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.80-1.83 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.91-1.95 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.17 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.08 + 2.31 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 12.1 Hz, 2H; CH_2N), 2.28-2.34 (m, 2H; CHN), 2.35 (s, 3H; NCH_3), 3.28-3.31 (m, 1H; CHOH), 8.78 (br, 1H; OH).

{1H} ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 18.1 + 18.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.3 + 23.7 + 25.4 + 25.6 (CH_2 , Cyclohexyl), 32.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.9 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.0 (NCH_3), 53.0 (NCH_2), 64.0 + 64.4 (CHN), 73.1 (CHOH).

r_F-Wert 0.65 (Pentan/*iso*-Propanol/Et₃N = 11/10/1)

Spezifischer Drehung $[\alpha]_D^{20} = -91.5$ (Cyclohexan, 0.219 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 69.41 H 12.46 N 11.51
Berechnet: C 69.37 H 12.47 N 11.56

GC-MS $t_R = 7.10$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%):
224 (5) (M⁺ – H₂O), 170 (40) {[C₆H₁₀(NMe₂)₂]⁺}, 124 (100)
{[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 84 (55) [(C₆H₁₂)⁺], 77 (100) [(C₆H₅)⁺], 58 (95)
{[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

Diastereomer 2

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.86 (d, ³J_{HH} = 6.80 Hz, 3H; CHCH₃, D1), 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.70 Hz, 3H; CHCH₃, D2), 1.09-1.19 (m, 4H, CH₂, Cyclohexyl), 1.56-1.62 [m, 1H; CH(CH₃)₂], 1.71-1.75 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.80-1.83 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.91-1.95 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 2.22 + 2.65 (AB-System, ²J_{AB} = 12.8 Hz, 2H; CH₂N), 2.26 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.29 (s, 3H; NCH₃), 2.28-2.34 (m, 2H; CHN), 3.21-3.25 (m, 1H; CHOH), 8.42 (br, 1H; OH).

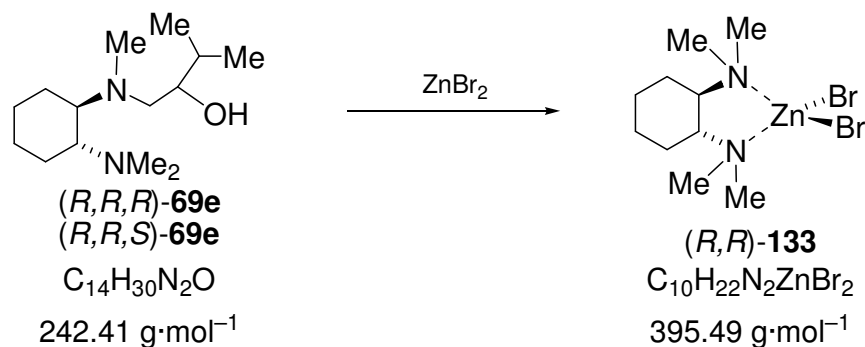
{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 18.6 + 19.1 [CH(CH₃)₂], 22.8 + 25.4 + 25.7 (CH₂, Cyclohexyl), 32.3 [CH(CH₃)₂], 37.4 [N(CH₃)₂], 40.1 (NCH₃), 57.7 (NCH₂), 64.5 + 65.4 (CHN), 72.9 (CHOH).

Elementaranalyse analog zu Diastereomer 1

r_F-Wert 0.45 (Pentan/*iso*-Propanol/Et₃N = 11/10/1)

GC-MS analog zu Diastereomer 1

Für das zweite Diastereomer von [(*R,R*)-**69e**] wurden im Massenspektrum dieselben Fragmente mit ähnlichen Intensitäten erhalten, jedoch mit einer Retentionszeit von 7.18 min. Die Integration in NMR und im Gaschromatogramm ergab ein Diastereomerenüberschuss von 82 %.

6.5.9 Zersetzung des Liganden **69e** mit Zinkbromid zu (*R,R*)-TMCD

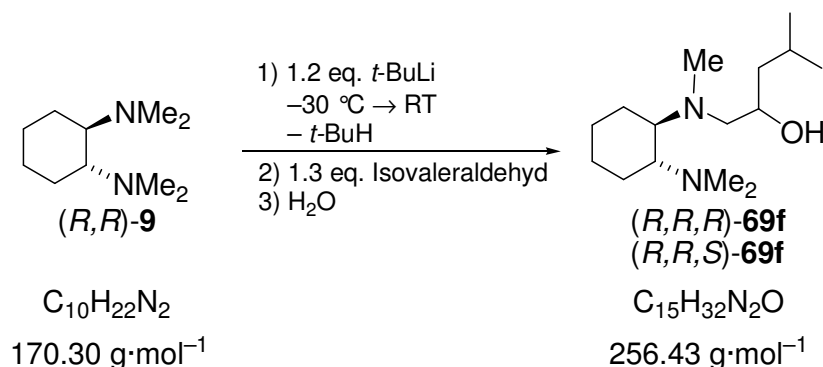
50 mg (0.21 mmol) des 3-Methylbutanol-Derivates (*R,R*)-**69e** und 47 mg (0.21 mmol) Zink(II)-bromid wurden in Aceton und Diethylether gelöst und zum Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dabei bildeten sich farblose Nadeln des Zinkbromid-Adduktes von (*R,R*)-TMCD als Folgeprodukt einer C–C-Bindungsspaltung unter Eliminierung von *iso*-Butyraldehyd. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-**133** erfolgt in *Kapitel 4.3.3*. Das Addukt lässt sich ebenfalls durch einfache Zugabe einer von 132 mg (0.59 mmol) Zink(II)bromid zu einer äquimolaren Menge Lösung von (*R,R*)-TMCD [(*R,R*)-**9**] in Aceton nach Abdampfen des Lösungsmittels isolieren (Ausbeute: 183 mg; 46 mmol, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.16-1.34 (m, 4H, CH_2 -Cyclohexyl), 1.84-1.89 (m, 2H; CH_2 -Cyclohexyl), 2.01-2.05 (m, 2H; CH_2 -Cyclohexyl), 2.42 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, D1], 2.57-2.60 (m, 2H; CHN), 2.63 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, D2].

{ ^1H } $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 22.3 + 24.2 (CH_2 -Cyclohexyl) 41.1 + 47.1 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, D1 und D2], 64.5 (CHN).

Elementaranalyse	Gemessen: C 30.50	H 5.55	N 7.10
	Berechnet: C 30.37	H 5.61	N 7.08

6.5.10 Darstellung von 1-[(1*R*,2*R*)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]-4-methylpentan-2-ol [(*R,R*)-**69f**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.5.1. 5.00 g (29.4 mmol) (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**9**] wurden lithiiert und bei -110°C mit Isovaleraldehyd versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (171°C ; $2\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt beider Diastereomere von [(*R,R*)-**69f**] im Verhältnis 78:22 wurde dabei als farbloses Öl (4.64 g, 0.18 mmol; 61 %) erhalten.

Angereichertes Diastereomer 1

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.87$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.62 \text{ Hz}$, 3H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, D1], 0.87 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.63 \text{ Hz}$, 3H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, D2], $0.97 + 1.27$ [m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, D1 + D2], $1.05\text{--}1.12$ (m, 4H, CH_2 , Cyclohexyl), $1.71\text{--}1.75$ (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), $1.74\text{--}1.81$ [m, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], $1.80\text{--}1.83$ (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), $1.89\text{--}1.93$ (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.03 , 2.27 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.5 \text{ Hz}$, 2H; CH_2N), 2.18 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $2.28\text{--}2.34$ (m, 2H; CHN), 2.36 (s, 3H; NCH_3), $3.57\text{--}3.62$ (m, 1H; CHOH), $6.75\text{--}7.05$ (br, 1H; OH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 21.1 + 23.6 + 25.4 + 25.6$ (CH_2 -Cyclohexyl), 22.3 , 23.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.56 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.9 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.2 (NCH_3), 44.3 [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 56.5 (NCH_2), $63.9 + 64.4$ (CHN), 66.4 (CHOH).

GC-MS $t_{\text{R}} = 7.613 \text{ min}$ [80°C (2 min) – $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 280°C (5min)]; m/z (%): 257 (1) (MH^+), 170 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2^+$], 128 (40) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$], 110 (40) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{NHCH}_2^+$], 96 (35) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}^+$].

r_{F} -Wert 0.53 (Pentan/*iso*-Propanol/ $\text{Et}_3\text{N} = 11/10/1$)

Elementaranalyse

Gemessen: C 69.60 H 12.30 N 11.61

Berechnet: C 70.26 H 12.58 N 10.92

Diastereomer 2 **$^1\text{H-NMR}$**

(500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.87 [d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.62 Hz, 3H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ D1], 0.87 [d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.63 Hz, 3H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ D2], 1.06 + 1.38 [AB-System, m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, D1 + D2], 1.07-1.16 (m, 4H, CH_2 , Cyclohexyl), 1.71-1.75 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.76-1.84 [m, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.80-1.83 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.89-1.93 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.14 + 2.66 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 13.1 Hz, 2H; CH_2N), 2.25 (s, 3H; NCH_3), 2.28 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.24-2.29 (m, 2H; CHN), 3.21 (m, 1H; CHOH), 6.75-7.10 (br, 1H; OH).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(125.7 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 21.1 + 22.5 + 25.3 + 25.6 (CH_2 -Cyclohexyl), 22.3, 23.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.9 (NCH_3), 40.1 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.5 (CH_2CHOH), 56.5 (NCH_2), 63.9 + 64.6 (CHN), 65.4 (CHOH).

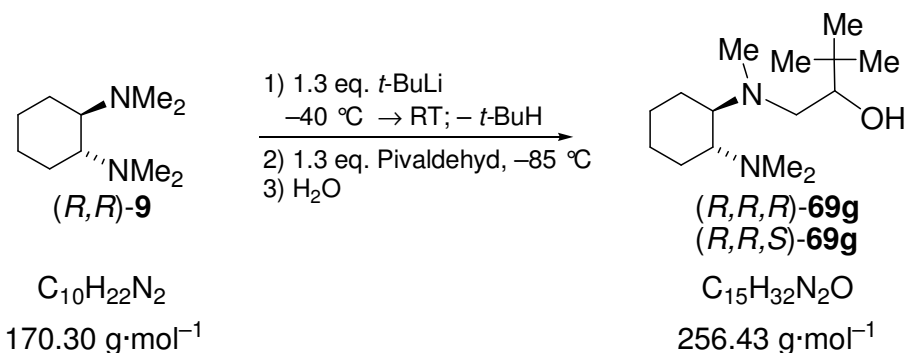
GC-MS

t_R = 7.669 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 257 (1) (MH^+), 238 (3) [$(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^+$], 170 (20) [$[\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2]^+$], 124 (100) [$[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+$], 84 (45) [$(\text{C}_6\text{H}_{12})^+$], 58 (52) [$[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+$].

 r_F -Wert0.39 (Pentan/*iso*-Propanol/ Et_3N = 11/10/1)**Elementaranalyse**

Analog zu Diastereomer 1.

6.5.11 Darstellung von 1-[(1*R*,2*R*)-2-(Dimethylamino)cyclohexyl(methyl)-amino]-3,3-dimethylbutan-2-ol [(*R,R*)-**69g**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.5.1. 5.09 g (29.9 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] wurden lithiiert und bei tiefen Temperaturen mit einem Äquivalent Pivaldehyd versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (125 °C; $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt beider Diastereomere von [(*R,R*)-**69g**] wurde dabei als farbloses Öl erhalten mit Diastereomerenverhältnisse abhängig von der jeweiligen Reaktionstemperatur:

Temperatur	Ausbeute [%]	d.r.
–40	61	55 : 45
–110	62	80 : 20

Angereichertes Diastereomer 1

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.88 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.05-1.14 (m, 4H, CH₂, Cyclohexyl), 1.71-1.75 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.80-1.83 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.93-1.96 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 2.12 + 2.32 (AB-System, $^2J_{AB}$ = 11.8 Hz, 1H; CH₂N), 2.24 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.28-2.37 (m, 2H; CHN), 2.35 (s, 3H; NCH₃), 23.27 (dd, $^3J_{HH}$ = 11.0 Hz, 1H; CHOH), 8.78 (br, 1H; OH).

{1H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 23.3 + 25.5 + 25.8 + 26.2 (CH₂, Cyclohexyl), 25.9 [C(CH₃)₃], 33.6 [C(CH₃)₃], 40.2 [N(CH₃)₂], 40.6 (NCH₃), 56.8 (NCH₂), 64.6 + 65.2 (CHN), 74.0 (CHOH).

GC-MS t_R = 7.290 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 257 (1) (MH⁺), 199 (15) [(M – CCH₃)⁺], 170 (50) {[C₆H₁₀(NMe₂)₂]⁺}, 124 (70) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 84 (45) [(C₆H₁₂)⁺], 58 (100) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

r_F-Wert: 0.67 (Pentan/*iso*-Propanol/Et₃N = 11/10/1)

Elementaranalyse Gemessen: C 69.55 H 12.62 N 11.88
 Berechnet: C 70.26 H 12.58 N 10.92

Diastereomer 2

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.86 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.05-1.14 (m, 4H, CH₂, Cyclohexyl), 1.71-1.75 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.79-1.91 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 2.19 + 2.65 (AB-System, $^2J_{AB}$ = 13.1 Hz,

1H ; CH_2N), 2.17 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.22 (s, 3H; NCH_3), 2.24-2.29 (m, 2H; CHN), 3.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1H; CHOH), 8.42 (br, 1H; OH).

$\{1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 21.2 + 23.7 + 25.6 + 25.7$ (CH_2 , Cyclohexyl), 25.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.4 (NCH_3), 39.0 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.6 (NCH_2), 63.9 + 64.6 (CHN), 75.4 (CHOH).

r_F -Wert 0.45 (Pentan/*iso*-Propanol/ Et_3N = 11/10/1)

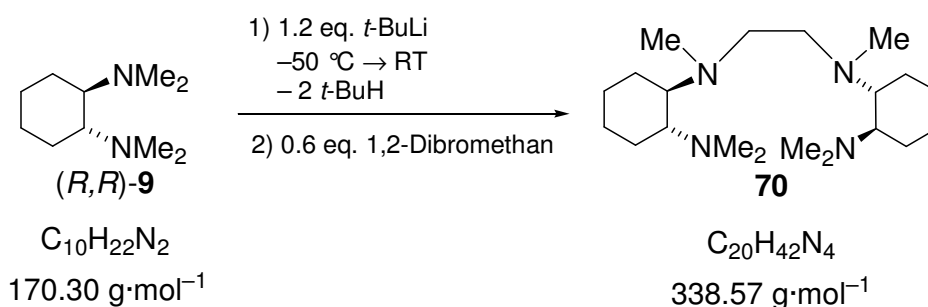
Elementaranalyse Analog zu Diastereomer 1

GC-MS Analog zu Diastereomer 1

Für das zweite Diastereomer von [(*R,R*)-**69g**] wurden im Massenspektrum dieselben Fragmente mit analogen Intensitäten erhalten, jedoch mit einer Retentionszeit von 7.167 min

6.6 Darstellung und Kristallisation weiterer Stickstoffliganden mit Cyclohexangrundgerüst

6.6.1 Darstellung von (1*R*,1'*R*,2*R*,2'*R*)-*N*1,*N*1'-[*Bis*-(*N*1,*N*2,*N*2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin)]-1,2-ethan, (*Bis*-TMCDA, **70**)



5.00 g (29.4 mmol) (*R,R*)-TMCD [(*R,R*)-**9**] wurden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und die Reaktionslösung auf -50 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 20 ml (34.0 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) zugegeben, wobei sich ein weißer Feststoff des entsprechenden *t*-BuLi·(*R,R*)-TMCD-Adduktes **80** bildete, der sich beim Aufwärmen langsam auflöste. Nach 4.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 3.31 g (17.6 mmol) 1,2-Dibromethan bei -30 °C zugegeben und weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der gebildete Niederschlag mit 30 ml Wasser aufgelöst und mit Diethylether (4 x 30 ml) extrahiert. Nach Trocknen über

Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation (210 °C Ofentemperatur, 10^{-2} mbar) aufgearbeitet. *Bis*-TMCD (70) wurde als farbloses Öl erhalten (3.09 g, 9.12 mmol; 62 %).

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.00-1.18 (m, 8H; CH_2 Cyclohexyl), 1.65-1.68 (m, 4H; CH_2 Cyclohexyl), 1.75-1.79 (m, 4H; CH_2 Cyclohexyl), 2.21 (s, 6H; NCH_3), 2.25 [s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.33-2.42 (m, 4H; CHN), 2.52-2.62 (m, 4H; CH_2N).

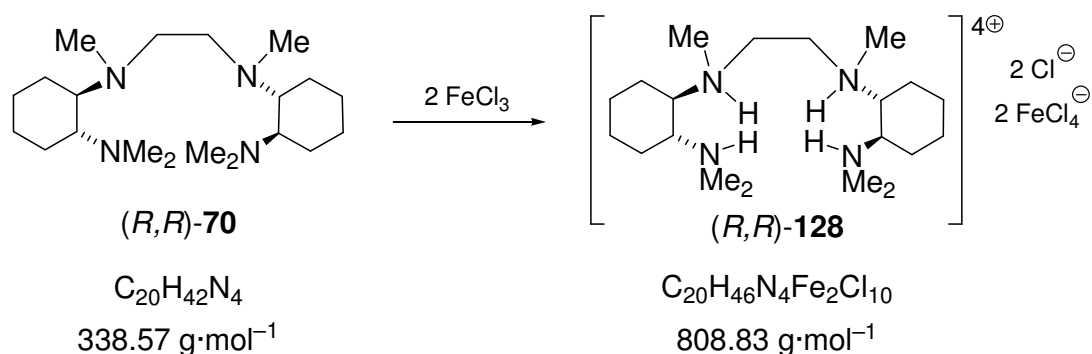
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 24.2 + 24.7 + 25.7 + 25.7 (CH_2 Cyclohexyl), 36.7 (NCH_3), 40.3 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 53.5 (CH_2N), 63.7 + 63.7 (CHN).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24.3$ (Cyclohexan, 0.502 g/100ml)

Elementaranalyse	Gemessen: C 70.64	H 12.36	N 16.85
	Berechnet: C 70.95	H 12.50	N 16.55

GC-MS $t_{\text{R}} = 10.839$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 339 (1) [$(\text{MH})^+$], 182 (30) $\{[\text{C}_6\text{H}_8(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_3]^+\}$, 169 (100) $\{[\text{C}_6\text{H}_8(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2]^+\}$, 126 (75) $\{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+\}$, 124 (35) $\{[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+\}$, 58 (35) $\{[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2]^+\}$.

Darstellung von protonierten *Bis*-TMCD 128

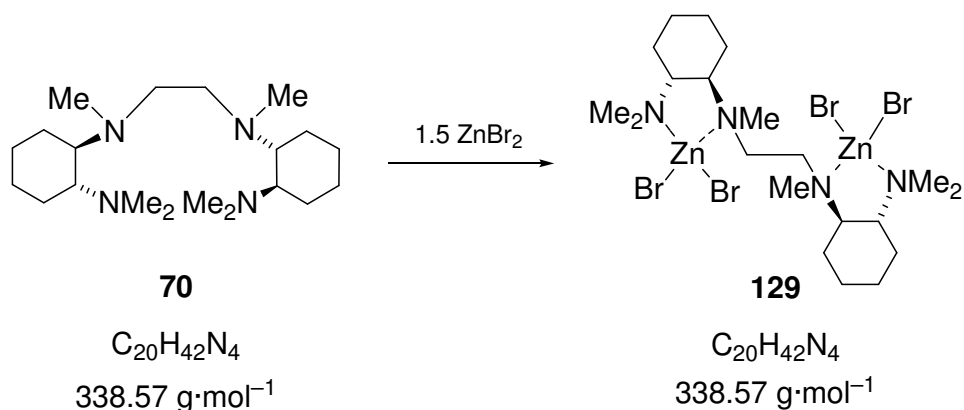


60 mg (0.37 mmol) Eisen(III)chlorid wurden in 3ml Acetonitril, 2 ml Diethylether und wenigen Tropfen wässriger HCl-Lösung gelöst und 102 mg (0.30 mmol) des Amins 70 zugegeben. Bei Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich farblose Kristalle des protonierten Amins 128. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 128 erfolgt in Kapitel 4.3.2.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O , D_2O): δ = 0.68-0.91 (m, 8H; CH_2 Cyclohexyl), 1.01-1.12 (m, 4H; CH_2 Cyclohexyl), 1.23-1.37 (br, 4H; CH_2 Cyclohexyl), 1.61-1.72 (br, 4H; CHN), 2.55-3.122.07 (s, 6H; NCH_3), 2.30 + 2.42 [br s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], (m, 4H; CH_2N), 4.65 (br, NH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_2O , D_2O): δ = 24.1 + 24.5 + 24.7 + 24.9 (CH_2 Cyclohexyl), 38.2 (br, NCH_3), 44.5 [br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 52.9 (br, CH_2N), 64.8 + 65.7 (CHN).

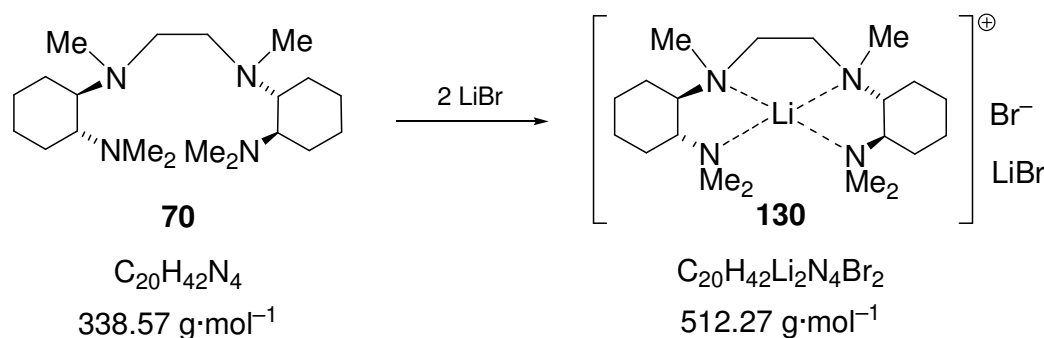
6.6.2 Darstellung des Zinkbromidadduktes von *Bis*-TMCD A **129**



100 mg (0.44 mmol) Zinkbromid wurden in 3ml Acetonitril und 2 ml Diethylether gelöst und 102 mg (0.30 mmol) des Amins **70** zugegeben. Bei Abdampfen des Lösungsmittelsgemisches bildeten sich farblose Kristalle des Adduktes (Ausbeute: 140 mg, 0.18; 62 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **129** erfolgt in *Kapitel 4.3.2*.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O , D_2O): δ = 1.04-1.43 (m, 8H; CH_2), 1.73-1.82 (m, 4H; CH_2), 1.91-1.99 (m, 4H; CH_2), 2.66 [s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.67 (br, 6H; NCH_3), 2.31-2.85 (m, 6H; CHN + CH_2N), 3.09-3.15 (m, 2H; CHN).

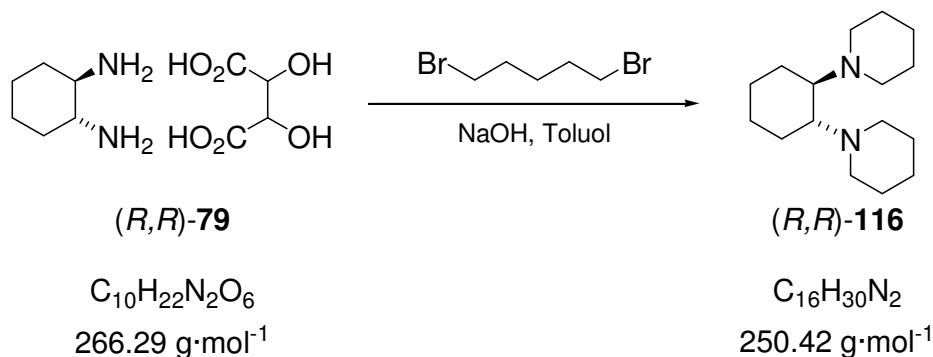
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, D_2O , D_2O): δ = 22.3 (CH_2), 22.7 (CH_2), 23.7 (CH_2), 24.0 (CH_2), 36.7 [br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 40.3 (br, NCH_3), 54.5 (CH_2N), 61.8 (br, CHN), 65.0 (CHN).

6.6.3 Darstellung des Lithiumbromidadduktes von *Bis*-TMCD A **130**

51 mg (0.58 mmol) Lithiumbromid wurden in 3 ml Acetonitril und 2 ml Diethylether gelöst und 102 mg (0.30 mmol) des Amins **70** zugegeben. Bei Abdampfen des Lösungsmittelsgemischs bildeten sich farblose Kristalle von LiBr·*Bis*-TMCD A (**130**). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **130** erfolgt in *Kapitel 4.3.2*.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.05-1.35 (m, 8H; CH_2), 1.72-1.83 (m, 4H; CH_2), 1.87-1.98 (m, 4H; CH_2), 2.10-2.40 (br, 6H; NCH_3), 2.43 [s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.52-3.25 (br, 8H; $\text{CH}_2\text{N} + \text{CHN}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 22.5 (br, CH_2 Cyclohexyl), 24.7 (br, CH_2 Cyclohexyl), 24.9 (CH_2 Cyclohexyl), 25.1 (CH_2 Cyclohexyl), 37.8 (br, NCH_3), 40.3 [br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 49.8 (br, CH_2N), 63.6 + 64.7 (CHN).

6.6.4 Darstellung von (1*R*,2*R*)-Di-1-piperidinocyclohexan [(*R,R*)-DPCH]

20.0 g (75.7 mmol) (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminomono-(+)-tartrat [(*R,R*)-**79**] wurden in 170 ml 2 M Natronlauge und 510 ml Toluol gelöst. Nach Zutropfen von 36.0 g (0.21 mol) 1,5-Dibrompentan wurde 19.5 h unter Rückfluss erhitzt und die Reaktionsmischung mit Diethylether (3 mal 100 ml) extrahiert. Anschließend wurden

die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (130-145 °C Ofentemperatur; $3 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Man erhielt (1*R*,2*R*)-Di-1-piperidinocyclohexan [(*R,R*)-**116**] als farbloses Öl in einer Ausbeute von 35.7 % (6.77 g, 27.0 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.98-1.08 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.11-1.20 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.37-1.41 (m, 4H; $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$), 1.41-1.52 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.61-1.64 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.75-1.78 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl) 2.31-2.36 (m, 2H; CHN), 2.56-2.65 (m, 8H; CH_2N).

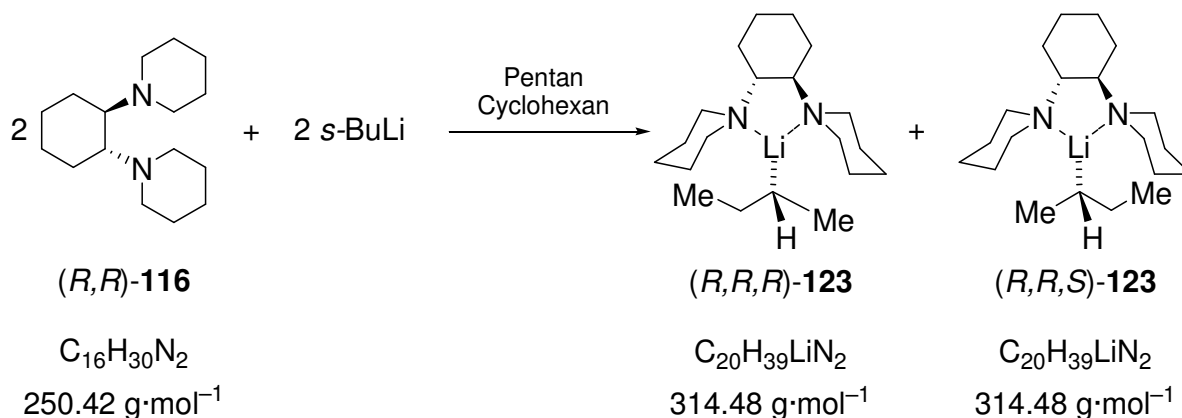
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 25.2 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$], 26.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 26.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 28.8 (CH_2CHN), 49.9 (CH_2N), 65.1 (CHN).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18.5$ (Cyclohexan, 0.5162 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 76.54 H 12.08 N 12.03
Berechnet: C 76.74 H 12.07 N 11.19

GC-MS $t_{\text{R}} = 8.043$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 250 (25) (M^+), 138 (15) [$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)]^+$], 124 (92) [$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$], 98 (100) [$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2]^+$], 84 (52) [$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$].

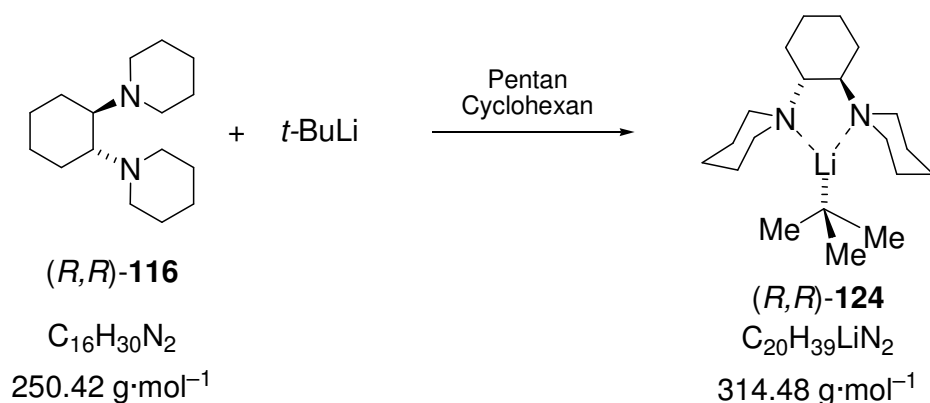
6.6.5 Darstellung von [s-BuLi·(*R,R*)-DPCH] [(*R,R*)-**123**]



150 mg (0.60 mmol) (*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-**116**] wurden in 2 ml *n*-Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf –35 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.5 ml

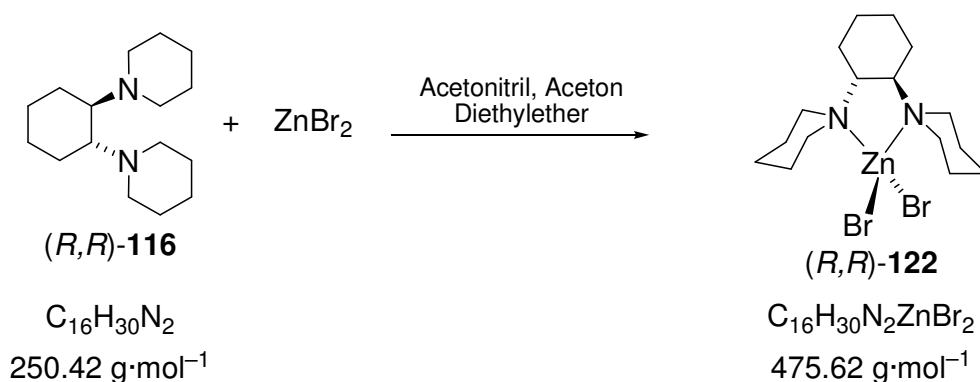
(0.85 mmol) *s*-BuLi (1.7 M Lösung in Cyclohexan) vorsichtig zugegeben, wobei sich beim Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose, nadelförmige Kristalle der monomeren Verbindung [(*R,R*)-**123**] bildeten, in der beide möglichen Diastereomere enthalten sind. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **123** erfolgt in Kapitel 4.3.1.

6.6.6 Darstellung von [*t*-BuLi·(*R,R*)-DPCH] [(*R,R*)-**124**]



150 mg (0.60 mmol) (*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-**116**] wurden in 2 ml *n*-Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.5 ml (0.85 mmol) *t*-BuLi (1.7 M Lösung in Pentan) vorsichtig zugegeben, wobei sich beim Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose, nadelförmige Kristalle der monomeren Verbindung [(*R,R*)-**124**] bildeten, in der beide möglichen Diastereomere enthalten sind. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [(*R,R*)-**124**] erfolgt in Kapitel 4.3.1.

6.6.7 Darstellung von $\text{ZnBr}_2\cdot(R,R)\text{-DPCH}$ [(*R,R*)-**122**]

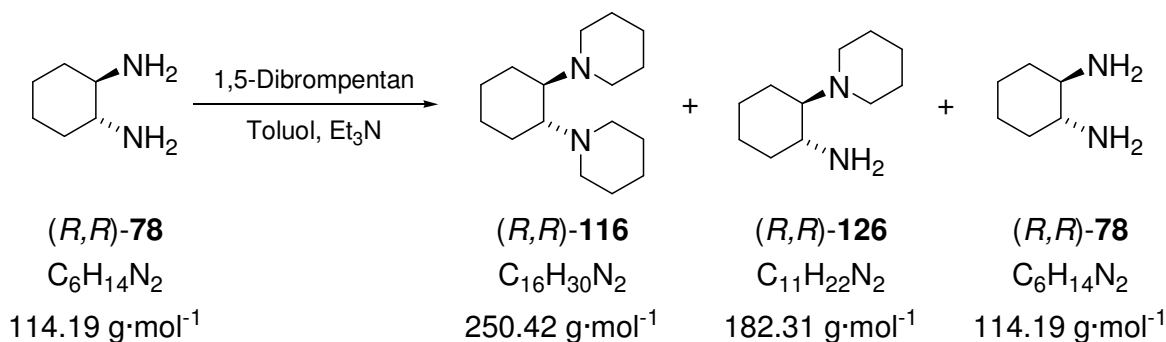


50 mg (0.20 mmol) (*R,R*)-DPCH [(*R,R*)-**116**] und 45 mg (0.20 mmol) Zinkbromid wurden in einem Gemisch aus Acetonitril, Aceton und Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur zur Kristallisation aufbewahrt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich farblose Kristalle des monomeren Zinkbromidadduktes (*R,R*)-**122**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-**122** erfolgt in Kapitel 4.3.1.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.12-1.23 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.44-1.47 [m, 2H; CH₂(CH₂CH₂)₂N], 1.62-1.70 (m, 4H; CH₂CH₂N), 1.77-1.86 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 2.09-2.15 [m, 2H; CH₂(CH₂CH₂)₂N], 2.38-2.44 (m, 2H CH₂CH₂N), 2.46-2.51 (m, 2H CH₂N), 2.53-2.59 (m, 2H CH₂CH₂N), 2.65-2.70 (m, 2H CH₂N), 2.76-2.78 (m, 2H; CHN), 3.06-3.21 (m, 4H; CH₂N).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 23.1 (CH₂ Cyclohexyl) 24.0 (CH₂(CH₂CH₂)₂N), 24.5 (CH₂CH₂N), 24.8 (CH₂ Cyclohexyl), 25.2 (CH₂CH₂N), 48.8 (CH₂N, D1), 55.0 (CH₂N, D2), 65.2 (CHN).

6.6.8 Darstellung von (1*R*,2*R*)-2-(Piperidin-1-yl)cyclohexanamin [(*R,R*)-**126**]



9.12 g (79.9 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**] und 20.0 g (87.0 mmol) 1,5-Dibrompentan wurden in 25 ml Toluol und mit 30 g (0.30 mol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt, weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit wässriger HCl-Lösung auf pH = 1 gebracht und mittels Ethertrennungsgang aufgearbeitet.^[131] Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels fraktionierender Destillation gereinigt, wobei das einfach substituierte Produkt (*R,R*)-**126** (70 °C, 10⁻² mbar; 4.37 g, 24.0 mmol; 30 %) und DPCH [(*R,R*)-**116**] (105 °C, 10⁻² mbar; 6.40 g, 25.6 mmol;

32 %) sowie das freie Amin (3,05 g, 26.7 mmol; 33 %) als farblose Öle in einem ungefähren 1:1:1-Verhältnis erhalten wurden.

Spektroskopische Daten zu (*R,R*)-**78** und (*R,R*)-DPCH siehe 6.6.4 bzw. 6.4.1. Spektroskopische Daten von Verbindung (*R,R*)-**126**:

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.02-1.23 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.38-1.43 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂N), 1.45-1.59 (m, 4H; CH₂CH₂N), 1.62-1.66 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.70 (br, 2H; NH₂), 1.75-1.78 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.93-1.99 (m, 2H, CHNH₂ + CH₂, Cyclohexyl), 2.26-2.31 (m, 2H; CH₂N), 2.56-2.64 (m, 3H; CH₂N + CHN).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 22.5 (CH₂CH₂CH₂N), 25.06 + 25.11 + 25.94 (CH₂ Cyclohexyl), 35.2 (CH₂CHN), 49.7 (br, CH₂N), 50.7 (br, CHNH₂), 71.2 (CHN).

GC-MS t_R = 7.301 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 183 (100) (MH⁺), 166 (90) [MH-NH₂]⁺, 112 (18) [(C₆H₁₂N₂)⁺], 98 (22) [(C₆H₁₀NH₂)⁺].

6.6.9 Darstellung von 1-[(1*R*,2*R*)-2-(pyrrolidin-1-yl)cyclohexyl]piperidin [(*R,R*)-**127**]

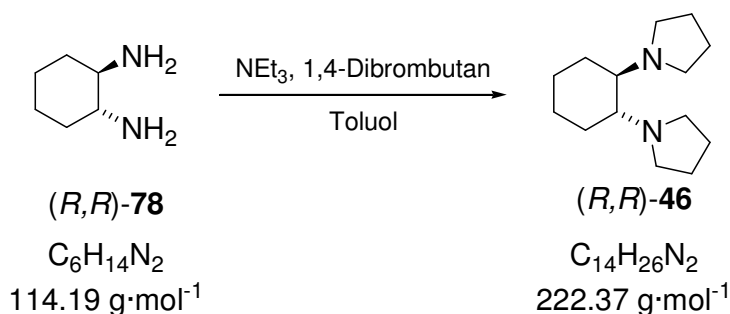


2.94 g (16.1 mmol) (1*R*,2*R*)-2-(Piperidin-1-yl)cyclohexanamin [(*R,R*)-**126**] und 3.48 g (16.1 mol) 1,4-Dibrombutan wurden in 5 ml Toluol und 4 ml Wasser gelöst und mit 3.3 g (32.3 mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt, weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit wässriger HCl-Lösung auf pH = 1 gebracht und mittels Ethertrennungsgang aufgearbeitet.^[131] Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 128-135 °C, 2·10⁻² mbar) gereinigt, wobei man das Produkt (*R,R*)-**127** als farbloses Öl erhielt (2.43 g, 10.3 mmol; 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.05-1.24 [m, 4H; CH_2 Cyclohexyl], 1.34-1.37 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.42-1.47 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.60-1.64 (m, 2H; CH_2 Cyclohexyl), 1.65-1.68 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.74-1.78 (m, 1H; CH_2 Cyclohexyl), 1.83-1.86 (m, 1H; CH_2 Cyclohexyl), 2.26-2.28-2.34 (m, 1H; CHN), 2.39-2.44 (m, 2H; CH_2N), 2.47-2.51 (m, 1H; CHN), 2.52-2.58 (m, 2H; CH_2N), 2.60-2.66 (m, 2H; CH_2N), 2.81-2.85 (m, 2H; CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 23.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 25.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 25.2 + 25.3 + 29.65 + 29.67 (CH_2 Cyclohexyl), 26.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 49.13 + 49.16 + 50.1 (br) (4 x CH_2N), 59.7 + 66.6 (2 x CHN).

6.6.10 Darstellung von (1*R*,2*R*)-Di-1-pyrrolidinocyclohexan [(*R,R*)-DPyCH, (*R,R*)-**46**]



8.52 g (74.6 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**78**] und 32.3 g (0.15 mol) 1,4-Dibrombutan wurden in 25 ml Toluol und 20 ml Wasser gelöst und mit 30 g (0.30 mol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt, weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit wässriger HCl-Lösung auf pH = 1 gebracht und mittels Ethertrennungsgang aufgearbeitet.^[131] Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels fraktionierender Destillation (128-135 °C, $2\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt, wobei man das Produkt (*R,R*)-**46** als farbloses Öl erhielt (8.93 g, 40.2 mmol; 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.26-1.30 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.44-1.48 (m, 2H; CH_2CHN), 1.60-1.75 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.69-

1.75 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.87-1.93 (m, 2H; CH_2CHN), 2.29-2.39 (m, 2H; CHN), 2.49-2.61 (m, 8H; CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 21.6 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 23.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) 25.2 (CH_2CHN), 51.2 (br, CH_2N), 62.9 (CHN).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 6.54$ (Cyclohexan, 0.382 g/100ml)

Elementaranalyse Gemessen: C 75.48 H 11.93 N 13.08
 Berechnet: C 75.62 H 11.78 N 12.60

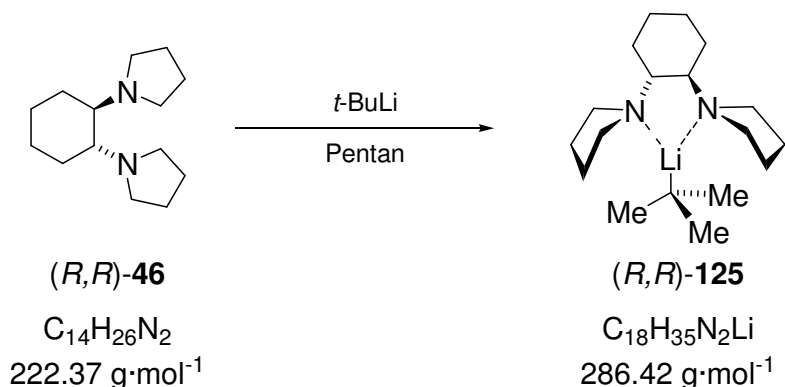
GC-MS $t_{\text{R}} = 7.301$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%):
 222 (17) (M^+), 151 (18) $\{[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)]^+\}$, 123 (22) $[(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{CH}_2)^+]$,
 110 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)^+]$, 97 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_9\text{NH}_2)^+]$, 84 (55) $[(\text{C}_6\text{H}_{12})]$, 71
 (42) $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})^+]$.

Kristallisation des zweifach protonierten DPyCH

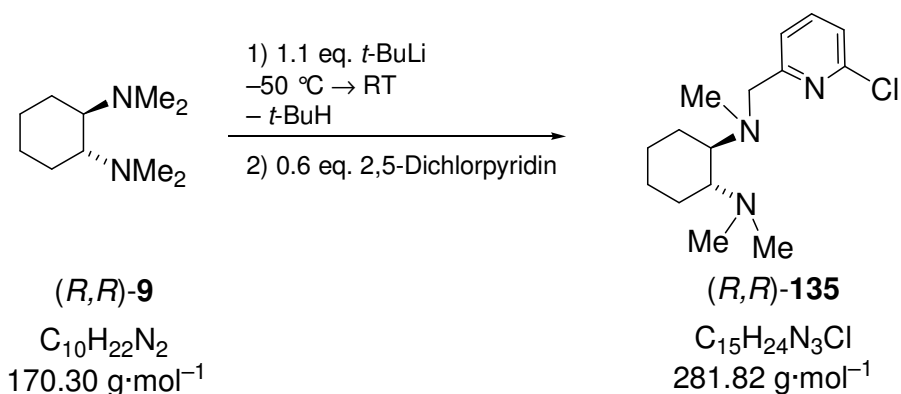
50 mg (0.22 mmol) DPyCH [(*R,R*)-**46**] und 50.6 mg (0.23 mmol) ZnBr_2 wurden in 2 ml Diethylether und 3 ml Aceton gelöst und bei Raumtemperatur zur Kristallisation aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle der zweifach protonierten Verbindung mit ZnBr_4^{2-} als Gegenion. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von protoniertem (*R,R*)-**46** erfolgt in Kapitel 4.3.1.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.11-1.24 (m, 2H; CH_2), 1.26-1.44 (m, 2H; CH_2), 1.51 (br, 2H; NH), 1.74-1.90 (m, 6H; 3 x CH_2), 1.98-2.03 (m, 2H; CH_2), 2.03-2.13 (m, 2H; CH_2), 2.14-2.28 (m, 2H; CH_2), 2.58-2.61 (m, 2H; CH_2N), 2.61-2.73 (m, 2H; CH_2N), 2.83-2.91 (m, 2H; CHN), 3.21-3.25 (m, 2H; CH_2N), 3.47-3.51 (m, 2H; CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 22.1 + 23.2 + 23.6 + 24.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ + CH_2CHN), 47.1 (CH_2N), 53.8 (CH_2N), 61.9 (CHN).

6.6.11 Darstellung von $t\text{-BuLi} \cdot (R,R)\text{-DPyCH}$ [(R,R)-**125**]

100 mg (0.47 mmol) (R,R)-DPyCH wurden in 3 ml Pentan gelöst und bei -50°C 0.3 ml (0.49 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.62 M Lösung in Pentan) zugegeben. Beim langsamen Abkühlen auf -78°C bildeten sich farblose Plättchen der monomeren Verbindung. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (R,R)-**125** erfolgt in Kapitel 4.3.1.

6.6.12 ($1R,2R$)- N [(6-Chlorpyridin-2-yl)methyl]- N,N',N' -trimethylcyclohexan-1,2-diamin [(R,R)-**135**]

7.00 g (41.1 mmol) (R,R)-TMCDAs [(R,R)-**9**] wurden in 20 ml Pentan gelöst und die Reaktionslösung auf -50°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 25 ml (42.5 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.7 molare Lösung in n -Pentan) zugegeben und nach Aufwärmen auf Raumtemperatur weitere 4 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -30°C wurden 3.04 g (20.6 mmol) 2,5-Dichlorpyridin zugegeben und weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der gebildete Niederschlag mit 30 ml 2.5 M Salzsäure aufgelöst und mit Diethylether (2 x 30 ml) und Wasser (2 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden erneut auf pH = 11 gebracht und mit Diethylether (3 x 30 ml) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt und der

Rückstand mittels Kugelrohrdestillation aufgearbeitet. Das Produkt (*R,R*)-**135** wurde als leicht gelbliches Öl erhalten (178 °C Ofentemperatur, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Ausbeute: 2.97 g, 10.5 mmol; 26 %).

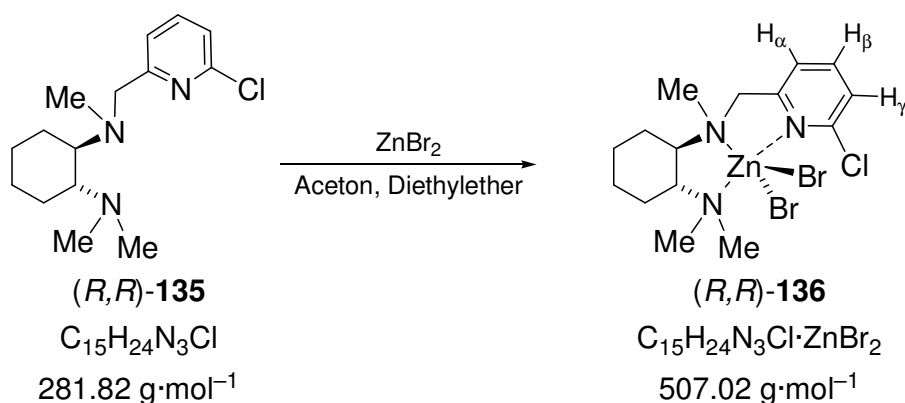
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.07-1.11 (m, 3H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.12-1.26 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.64-1.72 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.83-1.98 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.23 (s, 3H; NCH_3), 2.29 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.46-2.49 (m, 2H; CHN), 3.78 + 3.82 (AB-System, $^3J_{\text{AB}}$ = 15.0 Hz, 2H; CH_2N), 7.12-7.14 (m, 1H; CH_{para}), 7.52-7.61 (m, 2H; CH_{meta}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 23.8 + 25.5 + 25.6 + 25.9 (CH_2 , Cyclohexyl), 36.5 (NCH_3), 40.3 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.2 (CH_2N), 63.8 + 64.2 (CHN), 121.1 ($\text{CH}_{\text{meta}}\text{CCl}$), 121.9 1 ($\text{CH}_{\text{meta}}\text{CN}$), 139.0 (CH_{para}), 150.1 (CCl), 162.6 (CCH_2).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -45.0$ (Cyclohexan, 0.219 g/100ml)

GC-MS $t_{\text{R}} = 9.185$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 281 (10) (M^+) 169 (20) $\{[\text{C}_6\text{H}_8(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2]^+\}$, 155 (80) $\{[\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)\text{NHCH}_2]^+ + \cdot\}$, 127 (83) $\{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+\}$, 124 (75) $\{[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+\}$, 110 (78) $[(\text{C}_5\text{HNCI})^+]$, 84 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{12})^+]$.

Kristallisation des Zinkbromidadduktes [(*R,R*)-**136**]



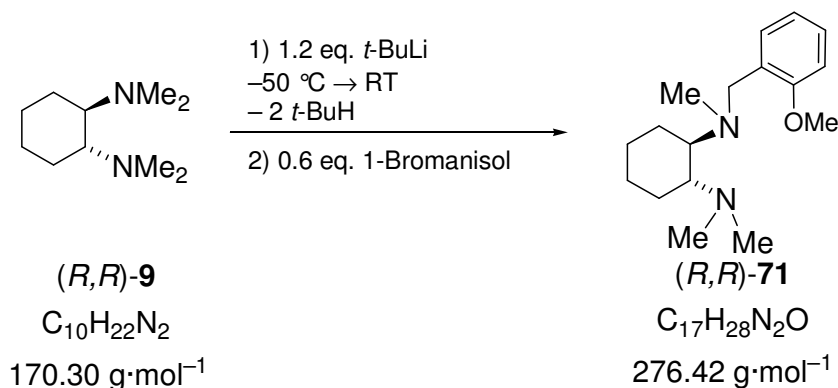
50 mg (0.18 mmol) der Pyridinverbindung (*R,R*)-**135** und 40.5 mg (0.18 mmol) Zink(II)-bromid wurden in 3 ml Aceton und 2 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gestellt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich farblose Kristalle des Adduktes (*R,R*)-**136** (62 mg, 0.12 mmol; 67 %).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-**136** erfolgt in Kapitel 4.3.4.

¹H-NMR: (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.12-1.21 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.80-1.83 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.97-2.03 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 2.30 (s, 3H; NCH₃), 2.41 (s, 3H; NCH₃), 2.57 (s, 3H; NCH₃), 2.58-2.62 (m, 1H; CHN), 2.87-2.92 (m, 1H; CHN), 3.99 + 4.16 (AB-System, ³J_{AB} = 14.1 Hz, 2H; CH₂N), 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.88 Hz, 1H; CH_α), 7.33 (d, ³J_{HH} = 7.56 Hz, 1H; CH_γ), 7.65 (t, ³J_{HH} = 7.81 Hz, 1H; CH_β).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 22.3 + 24.0 + 24.27 + 24.28 (CH₂, Cyclohexyl), 38.0 (NCH₃), 41.5 (NCH₃), 47.3 (NCH₃), 61.1 (CH₂N), 62.9 + 63.8 (CHN), 122.1 (CH_γ), 124.2 (CH_α), 139.8 (CH_β), 151.4 (CCI), 153.4 (CCH₂).

6.6.13 (1*R*,2*R*)-*N*1-(2-Methoxybenzyl)-*N*1,*N*2,*N*2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin, [(*R,R*)-**71**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.6.11. Dabei wurden 7.00 g (41.1 mmol) (*R,R*)-TMCD A [(*R,R*)-**9**] mit 11.0 g (58.8) 2-Bromanisol bei −30 °C umgesetzt, wobei nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation (201 °C, 2·10^{−2} mbar) das Produkt (*R,R*)-**71** als leicht gelbliches Öl gewonnen wurde (7.30 g, 26.4 mmol; 64 %).

¹H-NMR: (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.04-1.29 (m, 4H; CH₂, Cyclohexyl), 1.67-1.75 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.83-1.89 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 1.93-1.97 (m, 1H; CH₂, Cyclohexyl), 2.21 (s, 3H; NCH₃), 2.28 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.48-2.51 (m, 2H; CHN), 3.61 + 3.70 (AB-System, ³J_{AB} = 13.4 Hz, 2H; CH₂N), 3.79 (OCH₃) 6.81-6.83 (m, 1H;

CH_{arom}), 6.87-6.91 (m, 1H; CH_{arom}), 7.17-7.21 (m, 1H; CH_{arom}), 7.38-7.43 (m, 1H; CH_{arom}).

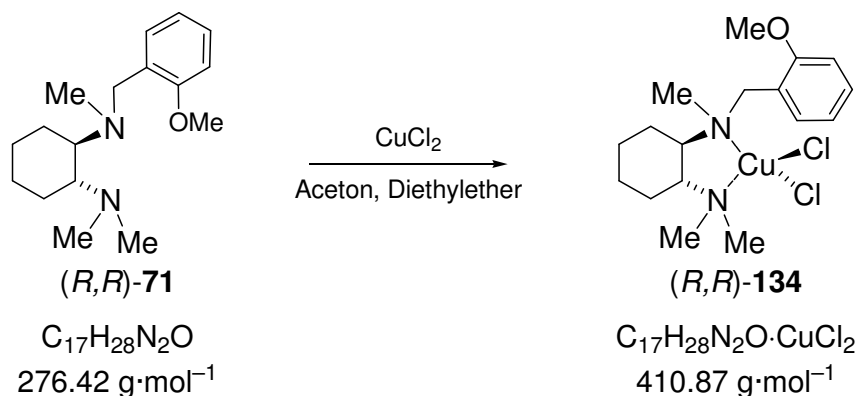
$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, $CDCl_3$): δ = 24.4 + 24.8 + 25.6 + 25.79 (CH_2 Cyclohexyl), 35.8 (NCH_3), 40.2 [$N(CH_3)_2$], 52.9 (CH_2N), 55.1 (OCH_3) 62.6 + 63.8 (CHN), 110.1 (CH_{arom}), 120.2 (CH_{para}), 127.8 + 127.9 + 130.9 (CH_{arom}), 157.8 ($COCH_3$).

Spezifischer Drehung $[\alpha]_D^{20} = -18.9$ (Cyclohexan, 0.422 g/100ml)

Elementaranalyse	Gemessen: C 73.39	H 12.42	N 11.36
	Berechnet: C 73.87	H 10.21	N 10.13

GC-MS t_R = 9.090 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 276 (20) (M^+), 150 (65) $\{[C_6H_4(OMe)C_2H_5N]^+\}$, 124 (37) $\{[C_6H_9N(CH_3)CH_2]^+\}$, 121 (98) $\{[C_6H_4(OCH_3)CH_2]^+\}$, 91 (100) $[(C_6H_5CH_2)^+]$, 84 (60) $[(C_6H_{12})^+]$.

Kristallisation des Kupfer(II)chloridadduktes (*R,R*)-134



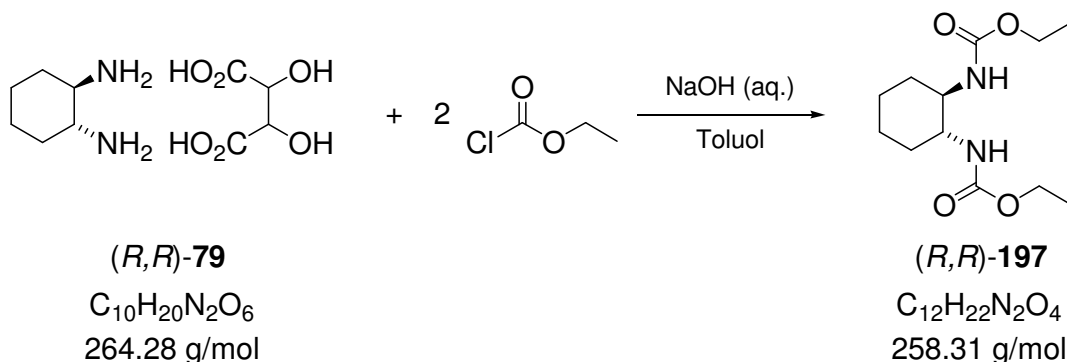
50 mg (0.18 mmol) der Anisolverbindung (*R,R*)-71 und 25 mg (0.19 mmol) Kupfer(II)-chlorid wurden in 3 ml Aceton und 2 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gestellt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich bläuliche Kristalle des Adduktes (*R,R*)-134 (46 mg, 0.11 mmol; 62 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-134 erfolgt in Kapitel 4.3.4.

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, $CDCl_3$): δ = 1.21-1.33 (m, 4H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.78-1.87 (br, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.15 (br, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.31 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.37 (bs, 3H; NCH_3), 2.66 [bs, 6H;

$N(CH_3)_2]$, 2.71-2.77 (m, 1H; CHN), 2.98-3.04 (m, 1H; CHN), 3.61 + 3.72 (br m, 2H; CH_2N), 3.95 (bs, 3H; OCH_3), 6.90-6.97 (m, 1H; CH_{arom}), 7.31-7.42 (m, 1H; CH_{arom}), 7.96 (br, 1H; CH_{arom}), 8.98 (br, 1H; CH_{arom}).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, $CDCl_3$): δ = 21.6 + 23.0 + 23.2 + 24.6 (CH_2 , Cyclohexyl), 35.0 (br, NCH_3), 38.7 (br, NCH_3), 39.5 (br, NCH_3), 52.4 (br, CH_2N), 54.5 (OCH_3), 59.0 + 63.0 (br, CHN), 108.9 (CH_{arom}), 119.1 (CH_{arom}), 123.0 (C_{ipso}), 127.9 + 130.8 (CH_{arom}), 156.1 ($COCH_3$).

6.6.14 Darstellung von Diethyl-(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diylldicarbamat, [(*R,R*)-**197**]

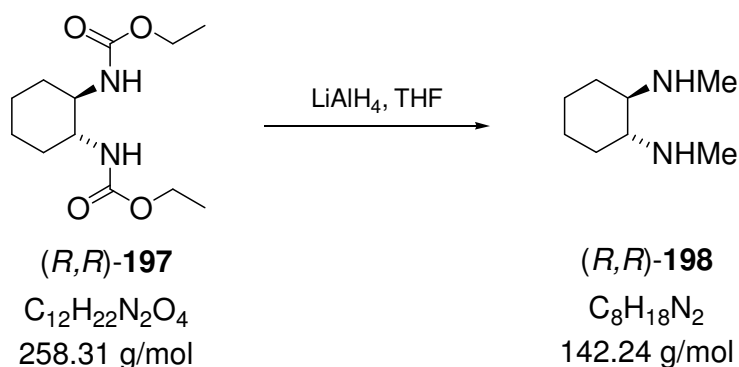


32.0 g (0.12 mol) (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminomono-(+)-tartrat [(*R,R*)-**79**] wurden in 150 ml Toluol suspendiert und unter Eiskühlung wurden über Tropftrichter gleichzeitig 29.5 g (2.1 eq.) Chlorameisensäureethylester und 40 ml 2.4 M NaOH (8 eq.) zugetropft, so dass ein Temperaturbereich von 0-10 °C eingehalten wurde. Anschließend wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Toluol unter verminderten Druck entfernt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit gekühltem Wasser gewaschen. Man erhielt Diethyl-(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diylldicarbamat [(*R,R*)-**197**] als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 91.1 % (28.48 g, 0.11 mol).^[132]

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, $CDCl_3$): δ = 1.13-1.17 (t, $^3J_{HH}$ = 7.01 Hz, 6H; CH_3), 1.07-1.25 (m, 4H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.65-1.70 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.97-2.00 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 3.25-3.29 (br, 2H; CHN), 3.96-4.08 (m, 4H; CH_2CH_3), 4.80-4.91 (b, 2H; NH).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, $CDCl_3$): δ = 14.6 (CH_3), 24.8 [$CH_2(CH_2)_2$], 32.9 (CH_2CHN), 55.4 (CHN), 60.8 (CH_2CO), 157.1 (CO).

6.6.15 Darstellung von (1*R*,2*R*)-*N*¹,*N*²-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin, [(*R,R*)-**198**]



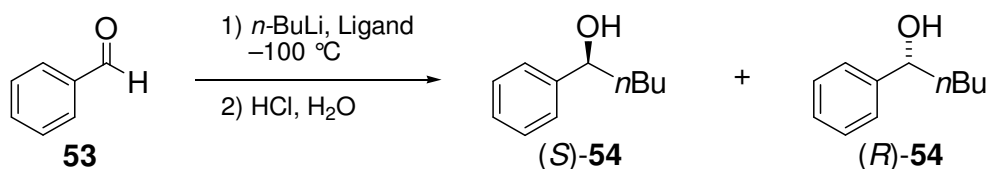
10.0 g (0.26 mol) LiAlH_4 wurden in 350 ml THF gelöst und unter Eiskühlung wurden anschließend 13.56 g (52.5 mmol) Diethyl-(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diyldicarbamat [(*R,R*)-**197**] hinzugegeben. Nach 4 h unter Rückfluss wurde die Reaktion unter Eiskühlung mit 16 ml Wasser und 12.5 ml 4 M NaOH abgefangen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 650 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wurde der Diethylether entfernt und das Produkt durch Kugelrohrdestillation (10^{-3} mbar/60 °C) gereinigt. Man erhielt (1*R*,2*R*)-*N*¹,*N*²-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**198**] als farblosen hygroskopischen Feststoff in kristalliner Form in einer Ausbeute von 62.4 % (4.68 g, 32.9 mmol).^[133,134]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.86-0.94 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.13-1.19 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.61-1.67 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.68-1.75 (b, 2H; NH), 1.93-2.00 (m, 2H CH_2 , Cyclohexyl), 2.02-2.06 (m, 2H; CHN), 2.33 (s, 6H; CH_3).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 25.0 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 30.8 (CH_2CHN), 33.7 (CH_3), 63.2 (CHN).

6.7 Asymmetrische Synthese unter Einsatz der synthetisierten Liganden

6.7.1 1,2-Addition von Lithiumalkylen an Benzaldehyd (**53**)



Allgemeine Versuchsvorschrift der 1,2-Addition

100 mg (0.94 mmol) Benzaldehyd und 1 mmol Ligand wurden in Diethylether gelöst und das Reaktionsgemisch auf die in der folgenden Tabelle angegebene Temperatur abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1 mmol *n*-Butyllithium (1.6 molare Lösung in Pentan) hinzugegeben und zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 2M wässriger Salzsäurelösung gequencht und auf pH=2 gebracht. Nach Extrahieren mit Diethylether (3 x 5 ml) wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation aufgearbeitet (120 °C Ofentemperatur, $5 \cdot 10^{-2}$ mbar).

NMR-Daten des Racemats von 1-Phenylpentan-1-ol (**54**):

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.80 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.14 Hz, 3H; CH_3], 1.09-1.30 [m, 4H; $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 1.56-1.75 (m, 2H, CH_2CHOH), 1.91 (br, 1H; OH), 4.53-4.57 (m, 1H; CHOH), 7.15-7.21 (m, 5H; CH_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2CH_3), 27.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 38.9 (CH_2CHOH), 74.6 (CHOH), 125.9 (CH_{meta}), 127.4 (CH_{para}), 128.4 (CH_{ortho}), 144.9 (C_{ipso}).

Die Bestimmung der Enantionmerenreinheit erfolgte über NMR-Spektroskopie mittels Zusatz des Shift-Reagenzes Europium-tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat [$\text{Eu}(\text{hfc})_3$, **137**]. Im Gegensatz zu (*R*)-(-)-Mandelsäure, ergab sich hierbei eine Aufspaltung der Signale (Mischung: 40 mg 1-Phenylpentan-1-ol, 40 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$, 0.8 ml CDCl_3).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.99 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.33 Hz, 6 H; CH₃, E1 & E2), 1.50-1.59 (m, 4H; CH₂CH₃, E1 & E2), 1.80 [br, 2H; CH₂CH₂CH₃, (*S*)-Enantiomer], 1.91-2.00 [m, 2H; CH₂CHOH, (*R*)-Enantiomer], 2.55-2.62 [m, 2H; CH₂CHOH, (*S*)-Enantiomer], 2.81 [br, 2H; CH₂CH₂CH₃, (*R*)-Enantiomer], 3.48 (br, 2H; OH, E1 & E2), 6.75 [br, 1 H; CHOH, (*S*)-Enantiomer], 6.86 [br, 1 H; CHOH, (*R*)-Enantiomer], 7.41-7.47 (m, 2H; CH_{para}, E1 & E2), 7.50-7.58 (m, 4H; CH_{arom.}, E1 & E2), 8.20-7.31 (m, 4H; CH_{arom.}, E1 & E2).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 23.0 (CH₂CH₃), 28.76, 28.77 [CH₂CH₂CH₃, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer], 40.09, 40.10 [CH₂CHOH, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer], 78.78, 78.89 [CHOH, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer], 126.81, 126.82 [CH_{meta}, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer], 127.76, 127.77 [CH_{para}, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer], 128.85, 128.86 [CH_{ortho}, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer], 145.71, 145.75 [CH_{ipso}, (*R*)- und (*S*)-Enantiomer].

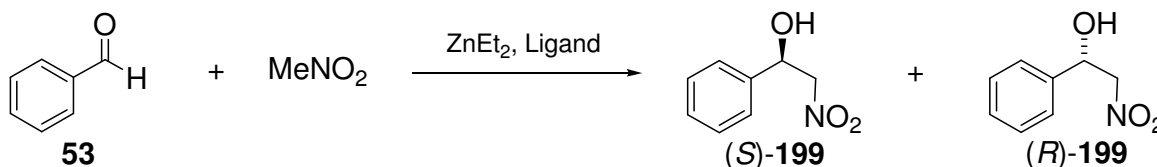
Die (*R*)- und (*S*)-Zuordnung erfolgte analog zur Literatur.^[60,65,66]

Folgende Ausbeuten und Enantiomerenreinheiten wurden hierbei erhalten:

Ligand	Reaktionsdauer [h]	Solvent	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Konfiguration (Hauptisomer)	ee [%]
TMEDA (5)	2	Et ₂ O	−50	98	-	0
(<i>R,R</i>)-TMCDA (9)	2	Et ₂ O	−100	99	<i>S</i>	5
(<i>R,R</i>)-TMCDA (9)	4	Pentan/Et ₂ O	−80	60	<i>S</i>	8
(<i>R,R</i>)- 69a	3	Et ₂ O	−115	71	<i>R</i>	4
(<i>R,R</i>)- 69d D1	4	Pentan/Et ₂ O	−100	69	<i>R</i>	9
(<i>R,R</i>)-DPCH (116)	4	Pentan/Et ₂ O	−100	65	<i>S</i>	3

*Bei allen Liganden mit zusätzlicher Hydroxylfunktion wurden 2 Äquivalente *n*-Butyllithium zur zusätzlichen Deprotonierung des Alkohols eingesetzt.

6.7.2 Henryreaktion von Benzaldehyd und Nitromethan



0.45 (2.26 mmol, 8 mol-%) PMTDA wurden in 20 ml Diethylether gelöst. Nach Abkühlen auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 40 ml Diethylzink (1.0 M in Hexan), 15 g (246 mmol) Nitromethan und 3 g (28.3 mmol) Benzaldehyd zugegeben. Nach ca. 1.5 h Rühren und Erwärmen auf RT wurde mit verd. HCl angesäuert, mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die anschließende Reinigung durch Kugelrohrdestillation ergab ein klares gelbliches Öl in einer Ausbeute von 15 % (0.73 g, 4.36 mmol).

NMR-Daten des Racemats von 2-Nitro-1-phenylethanol (**199**):

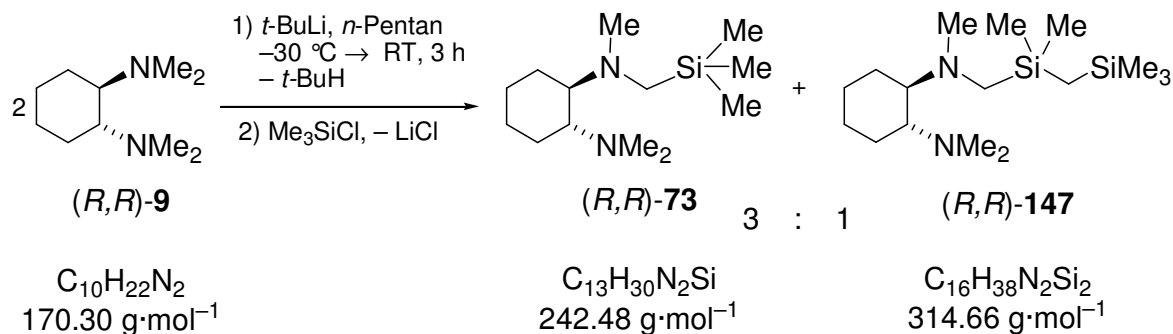
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 2.80 (br, 1H; OH), 4.52, 4.53 (ABX-System, $^3J_{\text{AB}}$ = 13.3 Hz, 2H; CH_2NO_2 , A- und B-Teil), 5.45 (dd als X-Teil des ABX-System, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.54 Hz, 1H; CHOH), 7.35-7.39 (m, 5H; CH_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 71.0 (CH_2NO_2), 81.2 (CHOH), 125.9 (CH_{meta}), 128.97 (CH_{para}), 129.001 (CH_{ortho}), 138.0 (C_{ipso}).

Mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ konnte keine ausreichende Auftrennung der Signale erreicht werden.

6.8 α -Funktionalisierte Silane ausgehend von lithiiertem (*R,R*)-TMCD

6.8.1 Darstellung von Trimethyl[*N*¹,*N*²,*N*³-Trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]silan [(*R,R*)-**73**]



3.90 g (22.9 mmol) (*R,R*)-TMCD [(*R,R*)-**9**] wurden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 17.6 ml (29.9 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 3.30 g (30.4 mmol) Trimethylchloresilan zugegeben und erneut 12 h bei RT gerührt. Das gebildete Lithiumchlorid wurde durch Zugabe von 20 ml 2.5 M HCl-Lösung gelöst und das Gemisch durch Ethertrennungsgang^[131] aufgearbeitet. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und durch Kugelrohrdestillation gereinigt, wobei Verbindungen [(*R,R*)-**73**] (Ofentemperatur $128\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3\cdot 10^{-2}$ mbar; Ausbeute: 2.72 g, 11.2 mmol, 49 %) und [(*R,R*)-**147**] (Ofentemperatur $148\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3\cdot 10^{-2}$ mbar; Ausbeute: 1.21 g, 3.84 mmol, 17 %) im Verhältnis 3:1 als farblose Flüssigkeiten erhalten wurden.

Spektroskopische Daten des Trimethylsilans [(*R,R*)-**73**]

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = 0.13 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.00-1.14 (m, 4H; 2 CH₂, Cyclohexyl), 1.68-1.73 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.78-1.87 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.90 + 2.13 [AB-System, ²J_{AB} = 14.4 Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 2.26 [s, 3H; N(CH₃)CH₂Si], 2.27-2.33 [m, 2H; CHN], 2.31 [s, 6H; N(CH₃)₂].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = -0.96 [Si(CH₃)₃], 25.2 + 26.1 + 26.5 + 26.6 (CH₂, Cyclohexyl), 40.7 [N(CH₃)CH₂Si], 41.0 [N(CH₃)₂], 45.5 [N(CH₂)Si], 64.7 (CHN), 67.8 (CHN).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = -0.62 .

GC-MS $t_R = 11.53$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 242 (22) (M^+), 169 (60) {[M – Si(CH₃)₃]⁺}, 124 (100) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 73 (45) {[Si(CH₃)₃]⁺}, 58 (80) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

Spektroskopische Daten des (Trimethylsilylmethyl)silans [(*R,R*)-**147**]

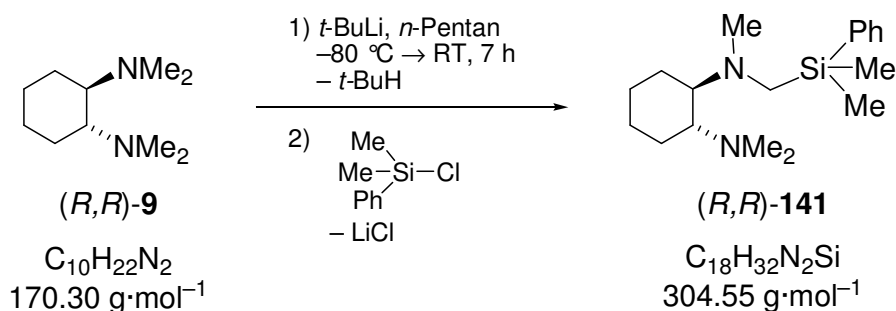
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = -0.18$ (s, 2H; SiCH₂Si), 0.12 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.21 [s, 6H; Si(CH₂)CH₂Si], 1.00-1.14 (m, 4H; 2 CH₂, Cyclohexyl), 1.68-1.73 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.78-1.87 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.94 + 2.11 [AB-System, ²J_{AB} = 14.5 Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 2.26 [s, 3H; N(CH₃)CH₂Si], 2.27-2.33 [m, 2H; CHN], 2.31 [s, 6H; N(CH₃)₂].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = 0.65$ (SiCH₂Si), 2.0 [Si(CH₃)₃], 3.0 (SiCH₂Si), 25.6 + 25.7 + 26.1 + 26.6 (CH₂, Cyclohexyl), 40.8 [N(CH₃)CH₂Si], 40.9 [N(CH₃)₂], 46.5 [N(CH₂)Si], 64.7 (CHN), 67.7 (CHN).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = -0.11 + 0.45$.

GC-MS $t_R = 15.75$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 314 (15) (M^+), 228 (23) [MH – CH₂Si(CH₃)₃], 169 (100) {[M – Si(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₃]⁺}, 145 (20) {[Si(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₃]⁺}, 124 (75) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 73 (43) {[Si(CH₃)₃]⁺}, 58 (48) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

6.8.2 Darstellung von Dimethyl[*N*¹,*N*²,*N*³-Trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]phenylsilan [(*R,R*)-**141**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.7.1. 3.90 g (22.9 mmol) (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] wurden mit 17.6 ml (29.9 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt und mit 5.12 g (29.9 mmol) Dimethylphenylchlorsilan abgefangen. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt, wobei man das Produkt [(*R,R*)-**141**] als farbloses Öl erhielt (Ofentemperatur $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Ausbeute: 4.32 g, 14.2 mmol, 62 %).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = 0.50 [s, 3H; Si(CH_3)], 0.51 [s, 3H; Si(CH_3)], 1.03-1.17 (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), 1.70-1.73 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.84-1.89 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.26 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.2 Hz, 1H; N(CH_2)Si, D1], 2.35 [s, 3H; N(CH_3) CH_2 Si], 2.38 [s, 6H; N(CH_3) $_2$], 2.36-2.43 [m, 2H; CHN], 2.53 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.2 Hz, 1H; N(CH_2)Si, D2], 7.34-7.36 (m, 3H; H_{arom}), 7.75-7.77 (m, 2H; H_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = $-2.43 + -2.40$ [Si(CH_3) $_2$], 24.8 (CH_2CHN), 25.0 (CH_2CHN), 26.1 [(CH_2) $_2\text{CH}_2$], 40.4 [N(CH_3) CH_2 Si], 40.5 [N(CH_3) $_2$], 44.2 [N(CH_2)Si], 64.3 (CHN), 67.1 (CHN), 128.0 ($\text{CH}_{\text{meta-Ph}}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{para-Ph}}$), 134.2 ($\text{CH}_{\text{ortho-Ph}}$), 139.9 ($\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$).

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = -6.2 .

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15.1$ (Cyclohexan, 0.7784 g/100ml)

Elementaranalyse	Gemessen: C 70.98	H 10.71	N 9.22
	Berechnet: C 70.99	H 10.56	N 9.20

GC-MS t_{R} = 9.71 min [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) – $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ – $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5min)]; m/z (%): 304 (6) (M^+), 218 (25) $\{[M - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\}$, 192 (30) $\{[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]^+\}$, 169 (85) $\{[M - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]^+\}$, 135 (50) $\{[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]^+\}$, 124 (95) $\{[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+\}$, 58 (100) $\{[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+\}$.

Darstellung des Zinkchlorid- und Zinkbromidadduktes [(*R,R*)-**143**] und [(*R,R*)-**144**]

100 mg (0.33 mmol) des Silans (*R,R*)-**141** und 45 mg (0.33 mmol) Zink(II)chlorid wurden in 2 ml Diethylether und 3 ml Aceton gelöst. Beim Abdampfen des

Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle der monomeren Verbindung (*R,R*)-**144** (128 mg, 0.29 mmol; 88 %). Analog lässt sich das Zink(II)bromidaddukt darstellen. Die Darstellung des Zinkbromidadduktes (161 mg, 30 mmol; 92 %) erfolgte analog aus 100 mg (0.33 mmol) des Silans (*R,R*)-**141** und 74 mg (0.33 mmol) Zink(II)bromid. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beider Verbindungen (*R,R*)-**143** und (*R,R*)-**144** erfolgt in Kapitel 4.4.2.

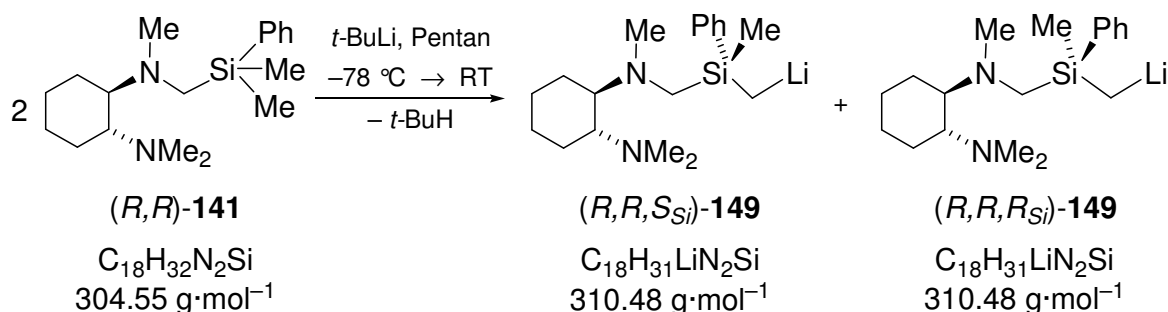
Spektroskopische Daten des Zinkbromidadduktes (*R,R*)-**144**:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.54 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.69 [s, 3H; Si(CH₃)], 1.10-1.37 (m, 4H; 2 CH₂, Cyclohexyl), 1.83-1.86 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 2.01-2.16 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 2.33 [s, 3H; N(CH₃)], 2.43 [s, 3H; N(CH₃)], 2.55-2.57 [m, 2H; CHN], 2.63 [s, 3H; N(CH₃)], 2.67 + 2.91 [AB-System, ²J_{AB} = 13.8 Hz, 1H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 7.34-7.36 (m, 3H; H_{arom}), 7.57-7.60 (m, 2H; H_{arom}).

{¹H}¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -1.68 + -1.89 [Si(CH₃)₂], 21.8 + 22.4 + 24.2 + 24.3 (CH₂, Cyclohexyl), 40.9 + 41.8 + 47.4 [N(CH₃)], 49.3 [N(CH₂)Si], 64.1 (CHN), 67.6 (CHN), 127.8 (CH_{meta}), 129.2 (CH_{para}), 133.6 (CH_{ortho}), 137.4 (C_{ipso}).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -5.5.

6.8.2 Lithiierung von Dimethyl[*N*¹,*N*²,*N*³-Trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-di-amino-*N*¹-methyl]phenylsilan [(*R,R*)-**141**]

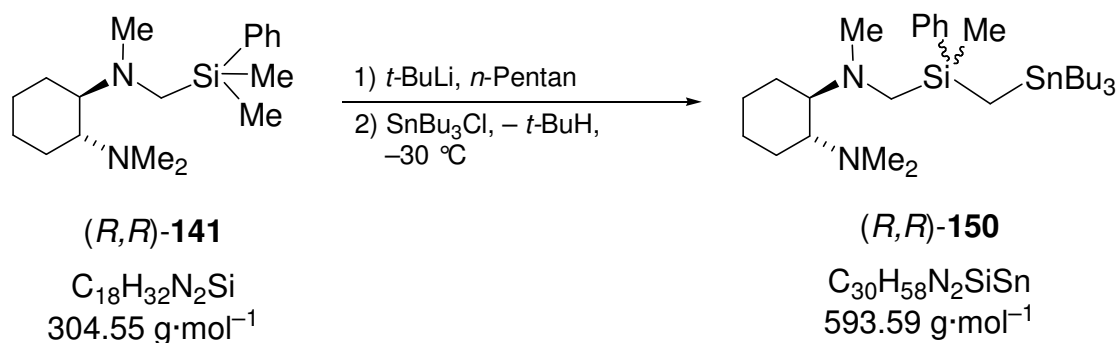


120 mg (0.39 mmol) des Silans (*R,R*)-**141** wurden in 0.8 ml Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf -100 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.3 ml (0.45 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Pentan) zugegeben und langsam -78 °C aufgewärmt. Hierbei bildeten sich nach 24 h farblose, nadelförmige Kristalle der

diastereomerenreinen Verbindung (*R,R,S_{Si}*)-**149**. Bei Zusammengabe des Lithiumreagenzes bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten Kristalle des 1:1-Aggregates beider Diastereomere (*R,R,S_{Si}*)-**149** und (*R,R,R_{Si}*)-**149** aus. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beider Verbindungen von **149** erfolgt in *Kapitel 4.4.2*.

6.8.3 Abfrangreaktionen von lithiiertem Dimethyl[*N*¹,*N*²,*N*³-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]phenylsilan [(*R,R*)-**149**]

Abfangreaktion mit Tributylzinnchlorid



120 mg (0.39 mmol) des Silans (*R,R*)-**141** wurden in 0.8 ml Pentan gelöst und das Reaktionsgemisch auf die in der folgenden Tabelle angegebene Temperatur abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.3 ml (0.45 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Pentan) zugegeben und über 24 h langsam aufgewärmt [$^{\circ}\text{C}$, Tabelle (s.u.)]. Nach Abfangen des Reaktionsgemischs mit 280 mg (0.85 mmol) Tributylzinnchlorid wurde das Gemisch mittels Ethertrennungsgang^[131] aufgearbeitet, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch auf Diastereomerenreinheit untersucht.

Begünstigtes Diastereomer 1

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 0.22$ [s, 2H, $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}) = 31.1\text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 32.2\text{ Hz}$; SiCH_2Sn], 0.63 [s, 3H, $^4J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}) = 20.0\text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.98 (t, $^3J = 7.33\text{ Hz}$, 6 H; SnCH_2), 1.03 (t, $^3J = 7.27\text{ Hz}$, 9 H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.98\text{--}1.10$ (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), $1.44\text{--}1.48$ (m, 6H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.57\text{--}1.63$ (m, 6H; SnCH_2CH_2), $1.81\text{--}1.87$ (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), $1.93\text{--}1.97$ (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl),

2.35 + 2.62 [AB-System, $^2J_{AB} = 14.0$ Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 2.36 [s, 3H; N(CH₃)CH₂Si], 2.40 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.39-2.43 [m, 2H; CHN], 7.29-7.38 (m, 3H; *H*_{arom}), 7.71-7.80 (m, 2H; *H*_{arom}).

¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = -9.59$ [$^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 93.9$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 98.1$ Hz; SiCH₂Sn), -1.49 [$^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si}) = 3.77$ Hz, SiCH₃], 10.7 [$^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 155.3$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 162.6$ Hz; SnCH₂], 13.9 [$^4J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn}) = 3.9$ Hz, SnCH₂CH₂CH₂CH₃], $24.9 + 25.2 + 26.1 + 26.2$ (CH₂, Cyclohexyl), 27.8 [$^3J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 28.34$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 29.64$ Hz; SnCH₂CH₂CH₂], 29.6 [$^2J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn}) = 9.70$ Hz; SnCH₂CH₂], 40.5 [N(CH₃)₂], 40.7 (NCH₃), 46.0 (NCH₂Si), 64.49 (CHN), 67.1 (CHN), 127.9 (CH_{meta}), 128.9 (CH_{para}), 134.20 (CH_{ortho}), 141.0 (C_{ipso}).

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = -3.6$ [$^2J(^{29}\text{Si}^{117/119}\text{Sn}) = 11.5$ Hz].

¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = -0.7$.

Diastereomer 2

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = 0.24$ [s, 2H, $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}) = 31.1$ Hz, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 32.2$ Hz; SiCH₂Sn], 0.64 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz, 6 H; SnCH₂), 1.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.27$ Hz, 9 H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.98 - 1.10 (m, 4H; 2 CH₂, Cyclohexyl), 1.44 - 1.48 (m, 6H; SnCH₂CH₂CH₂), 1.57 - 1.63 (m, 6H; SnCH₂CH₂), 1.84 - 1.87 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), 1.93 - 1.97 (m, 2H; CH₂, Cyclohexyl), $2.26 + 2.55$ [AB-System, $^2J_{AB} = 14.0$ Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 2.35 [s, 3H; N(CH₃)CH₂Si], 2.38 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.39 - 2.43 [m, 2H; CHN], 7.29 - 7.38 (m, 3H; *H*_{arom}), 7.71 - 7.80 (m, 2H; *H*_{arom}).

¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, C₆D₆): $\delta = -9.66$ [$^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 98.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 93.9$ Hz; SiCH₂Sn), -1.56 (SiCH₃), 8.3 [$^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 155.3$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 162.6$ Hz; SnCH₂], 14.1 [$^4J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn}) = 3.9$ Hz, SnCH₂CH₂CH₂CH₃], $24.7 + 25.2 + 26.1 + 26.6$ (CH₂, Cyclohexyl), 27.8 [$^3J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 28.34$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 29.64$ Hz; SnCH₂CH₂CH₂], 29.8 [$^2J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn}) = 9.70$ Hz; SnCH₂CH₂], 40.5 [N(CH₃)₂], 40.8 N(CH₃), 45.9 [N(CH₂)Si], 64.54 (CHN), 67.0 (CHN), 128.0 (CH-Ph), 129.0 (CH_{para}), 134.16 (CH-Ph), 141.1 (C_{ipso}).

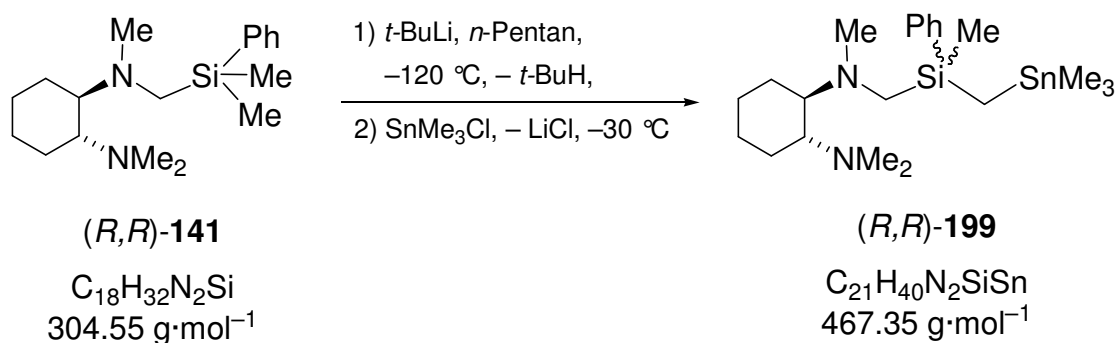
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -3.6$ [$^2J(^{29}\text{Si}^{117/119}\text{Sn}) = 11.5$ Hz].

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186.5 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -0.9$.

Diastereomerenverhältnisse:

Temperaturbereich [°C]		d.r.
-78 auf -30	Reaktionsgemisch	71 : 29
-100 auf -78	Reaktionsgemisch	74 : 26
-120 auf -78	Reaktionsgemisch	80 : 20
-120 auf -78	Kristalle	80 : 20

Abfangreaktion mit Trimethylzinnchlorid



500 mg (1.64 mmol) des Dimethylsilans (*R,R*)-**141** wurden in 5 ml Pentan gelöst und auf -100°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.4 ml (1.68 mmol) *t*-BuLi (1.2 M in Pentan) zugegeben und langsam auf -78°C aufgewärmt. Nach Aufbewahren für 24 h wurde das Reaktionsgemisch mit 380 mg (1.91 mmol) Trimethylzinnchlorid abgefangen und über 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mittels Ethertrennungsgang^[131] aufgearbeitet, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 235°C , $5\cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt, wobei man beide Diastereomere von (*R,R*)-**199** im Verhältnis 71 : 29 als farbloses Öl erhielt (523 mg, 1.12 mmol; 68 %).

Hauptdiastereomer 1

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 0.19$ [s, 9H, $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}) = 25.6$ Hz, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 26.8$ Hz; SnCH_3], 0.33 [s, $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}) = 24.9$ Hz, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 26.1$ Hz, 2 H; SnCH_2Si], 0.59 (s, 3H; SiCH_3), 1.05-1.10 (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), 1.71-1.75 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.83-

1.86 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.93-1.97 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.38 + 2.60 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$ Hz, 2H; $\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$, D1 + D2], 2.37 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.39 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.39-2.43 [m, 2H; CHN], 7.28-7.39 (m, 3H; H_{arom}), 7.74-7.79 (m, 2H; H_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -7.95$ [$^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 158.7$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 166.3$ Hz; SnCH_3], -6.80 (SiCH_2Sn), -1.64 ($^1J_{\text{SiC}} = 5$ Hz, SiCH_3), $24.7 + 25.2 + 26.1 + 26.2$ (CH_2 , Cyclohexyl), 40.5 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 40.6 (NCH_3), 45.68 (NCH_2Si), 64.4 (CHN), 67.0 (CHN), 127.9 (CH_{meta}), 129.0 (CH_{para}), 134.2 (CH_{ortho}), 140.8 (C_{ipso}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -3.86$.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186.5 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 6.54$.

GC-MS $t_{\text{R}} = 10.92$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 468 (1) (M^+), 453 (3) [$(M - \text{CH}_3)^+$], 299 (7) [$(\text{CH}_3)\text{SiPhCH}_2\text{SnMe}_3^+$], 169 (100) [$(M - \text{PhSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SnMe}_3)^+$], 135 (25) [$(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})^+$], 124 (78) [$(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)^+$], 58 (82) [$(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)^+$].

Diastereomer 2

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 0.19$ [s, 9H, $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}) = 25.6$ Hz, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 26.7$ Hz; SnCH_3], 0.34 (s, $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}) = 24.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 26.0$ Hz, 2 H; SnCH_2Si), 0.60 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.06 - 1.11 (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), 1.72 - 1.76 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.83 - 1.86 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.93 - 1.97 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), $2.36 + 2.55$ [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.2$ Hz, 1H; $\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$, D1 + D2], 2.37 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.39 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.38 - 2.43 [m, 2H; CHN], 7.29 - 7.38 (m, 3H; H_{arom}), 7.73 - 7.79 (m, 2H; H_{arom}).

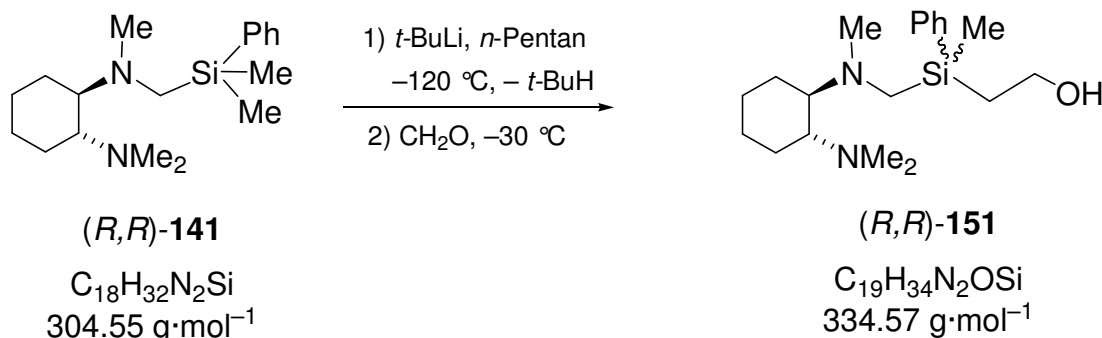
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -7.92$ [$^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}) = 158.8$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 166.4$ Hz; SiCH_3], -6.84 (SiCH_2Sn), -1.79 (SiCH_3), $24.7 + 25.2 + 26.1 + 26.6$ (CH_2 , Cyclohexyl), 40.7 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 40.9 (NCH_3), 45.70 [$\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$], 64.5 (CHN), 66.9 (CHN), 128.0 (CH_{meta}), 129.1 (CH_{para}), 134.1 (CH_{ortho}), 140.9 (C_{ipso}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -3.87$.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186.5 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -6.33$.

GC-MS analog zu Diastereomer 1

Abfangreaktion mit Paraformaldehyd



500 mg (1.64 mmol) des Dimethylsilans $(R,R)\text{-141}$ wurden in 5 ml Pentan gelöst und auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.4 ml (1.68 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.2 M in Pentan) zugegeben und langsam auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach Aufbewahren für 24 h wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mg (3.33 mmol) Paraformaldehyd abgefangen und über 16 h auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mittels Ethertrennungsgang^[131] aufgearbeitet, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

Hauptdiastereomer 1

$^1\text{H-NMR}$ (5400.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 0.512$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.98-1.10 (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), 1.32-1.38 (m, 1H; SiCH_2 , D1), 1.57-1.63 (m, 1H; SiCH_2 , D2), 1.67-1.71 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.84-1.88 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.22 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.28-2.37 [m, 2H; CHN], 2.31 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.33 + 2.47 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.3 \text{ Hz}$, 1H; $\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$, D1 + D2], 4.07-4.27 (m, 2H; CH_2OH), 5.43 (br, 1H; OH), 7.33-7.39 (m, 3H; H_{arom}), 7.68-7.70 (m, 2H; H_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -2.26$ (SiCH_3), 18.5 (SiCH_2), 22.11 + 24.3 + 25.3 + 25.9 (CH_2 , Cyclohexyl), 39.90 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.46 (NCH_3), 41.98 (NCH_2Si), 58.3 (CH_2OH), 64.0 (CHN), 66.2 (CHN), 127.79 (CH-Ph), 129.1 (CH_{para}), 134.1 (CH-Ph), 139.8 (C_{ipso}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -4.4$.

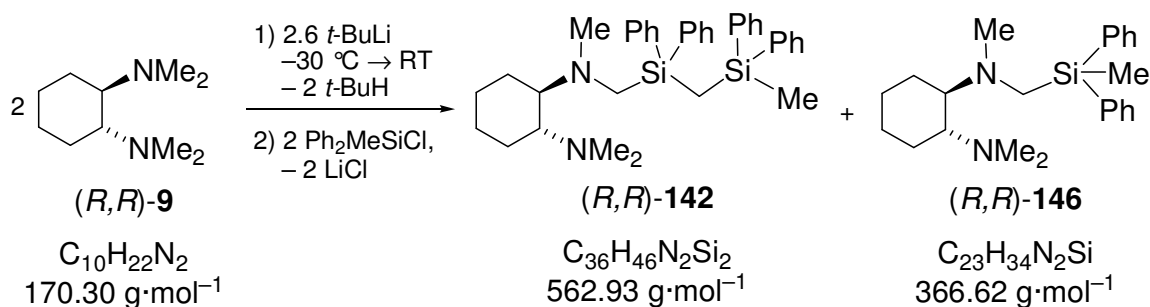
Diastereomer 2

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 0.510$ [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.92-1.01 (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), 1.30-1.35 (m, 1H; SiCH_2 , D_1), 1.55-1.61 (m, 1H; SiCH_2 , D_2), 1.67-1.71 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.84-1.88 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.15 + 2.55 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.1$ Hz, 2H; $\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$, $\text{D}_1 + \text{D}_2$], 2.21 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.32 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.31-2.41 (m, 2H; CHN), 4.11-4.26 (m, 2H; CH_2OH), 5.40 (br, 1H; OH), 7.31-7.38 (m, 3H; H_{arom}), 7.71-7.76 (m, 2H; H_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -1.96$ (SiCH_3), 19.6 (SiCH_2), 22.1 + 24.0 + 25.6 + 25.9 (CH_2 , Cyclohexyl), 39.88 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.66 $\text{N}(\text{CH}_3)$, 42.04 [$\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$], 58.1 (CH_2OH), 66.3 (CHN), 65.9 (CHN), 127.78 (CH_{meta}), 129.2 (CH_{para}), 134.4 (CH_{ortho}), 139.9 (C_{ipso}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -4.6$.

6.8.4 Darstellung von Methyl[N^1, N^1, N^2 -Trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino- N^2 -methyl]diphenylsilan [(*R,R*)-**142**] und (1*R*,2*R*)- N^1, N^1, N^2 -Trimethyl- N^2 -{[(methyl)diphenylsilyl)methyl](diphenylsilyl)methyl}-cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**146**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.7.1. 4.00 g (23.5 mmol) (*R,R*)-TMCDAs wurden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und bei -30 °C 20 ml (30.0 mmol) *t*-BuLi (1.5 molare Lösung in *n*-Pentan) zugegeben. Nach vorsichtigem Abfangen mit 7.0 g (30.1 mmol) Diphenylmethylchlorsilan bei tiefen Temperaturen und Aufarbeitung durch Ether-trennungsgang^[131] wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhielt dabei das gewünschte (Aminomethyl)silan (*R,R*)-**142** (Ofentemperatur 225-

225 °C, $6 \cdot 10^{-4}$ mbar; Ausbeute: 5.12 g, 14.0 mmol, 59 %) und die (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-**146** (Ofentemperatur: 260 °C, $6 \cdot 10^{-4}$ mbar) als Ummetallierungsprodukt jeweils als farblose, stark viskose Öle. Die erhaltenen Produktverhältnisse sind in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Temperatur	(<i>R,R</i>)- 142	(<i>R,R</i>)- 146	isolierte Gesamtausbeute
–30 °C	2	1	69%
–50 °C	3	1	68%
–70 °C	4	1	63%

Spektroskopische Daten des Diphenylmethyilsilans (*R,R*)-**142**:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, *d*-Tol, *d*-Tol): δ = 0.66 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.87-1.05 [m, 4H; 2 x CH₂CH₂], 1.57-1.62 [m, 2H; CH₂CHN(CH₃)CH₂], 1.67-1.72 [m, 1H; CH₂CHN(CH₃)CH₂], 1.76-1.80 [m, 1H; CH₂CHN(CH₃)CH₂], 2.19 [s, 3H; N(CH₃)CH₂Si], 2.22 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.24-2.27 [m, 2H; 2 x CHN], 2.48 + 2.74 [AB-System, $^2J_{AB}$ = 14.4 Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 7.02-7.22 (m, 6H; Aromat.-H), 7.64-7.70 (m, 4H; Aromat.-H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, *d*-Tol, *d*-Tol): δ = –3.6 [Si(CH₃)], 24.1 (CH₂CHN), 24.7 (CH₂CHN), 26.4 [(CH₂)₂CH₂], 26.2 [(CH₂)₂CH₂], 40.3 [N(CH₃)₂], 40.8 [N(CH₃)CH₂Si], 42.7 [N(CH₂)Si], 64.5 (CHN), 66.9 (CHN), 128.00 + 128.01 (CH_{meta}), 129.28 + 129.29 (CH_{para}), 135.1 + 135.2 (CH_{ortho}), 138.0 + 138.1 (C_{ipso}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, *d*-Tol, *d*-Tol): δ = –11.2.

Elementaranalyse	Gemessen:	C 75.48	H 9.20	N 7.35
	Berechnet:	C 75.35	H 9.35	N 7.64

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = –6.8 (Cyclohexan, 1.057 g/100ml)

GC-MS t_{R} = 12.14 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min^{–1} – 280 °C (5min)]; m/z (%): 366 (3) [M^+], 197 (32) {[Si(CH₃)Ph₂]⁺}, 169 (100) {[M – Si(CH₃)Ph₂]⁺}, 124 (58) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 58 (100) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

Spektroskopische Daten der (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-**146**:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.23 (s, 3H SiCH_3), 0.80-1.04 [m, 4H; CH_2 , Cyclohexyl], 0.96 (s, 2H; SiCH_2Si), 1.57-1.70 [m, 3H; CH_2 , Cyclohexyl], 1.79-1.81 [m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl], 2.01 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.22 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.22-2.29 [m, 2H; CHN], 2.34 + 2.54 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.6 Hz, 2H; $\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$, D1 + D2], 7.27-7.36 (m, 12H; H_{arom}), 7.37-7.48 (m, 4H; H_{arom}) 7.55 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz; H_{ortho}), 7.64 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz; H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = -2.63 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -2.18 (SiCH_2Si), 23.0 + 24.9 + 25.3 + 25.6 (CH_2 Cyclohexyl), 39.9 [$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 40.3 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.9 [$\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$], 63.9 (CHN), 65.8 (CHN), 127.46 + 127.48 + 127.57 + 127.59 (CH_{meta}), 128.78 + 128.84 + 128.98 + 129.02 (CH_{para}), 134.21 + 134.25 + 135.1 + 135.4 (CH_{ortho}), 136.8 (br) + 137.4 + 138.8 (C_{ipso}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, *d*-Tol, *d*-Tol): δ = -11.10, -8.04.

6.8.5 Darstellung der Zink(II)bromidaddukte der Verbindungen (*R,R*)-**145** und (*R,R*)-**148**

Darstellung des Zinkbromid- und Zinkchloridadduktes des Diphenylmethylsilans (*R,R*)-**142**

100 mg (0.27 mmol) des Silans (*R,R*)-**142** und 61 mg (0.27 mmol) Zink(II)bromid wurden in 2 ml Diethylether und 3 ml Aceton gelöst. Beim Abdampfen des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle der monomeren Verbindung (*R,R*)-**145** (123 mg, 0.21 mmol; 78 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-**145** erfolgt in Kapitel 4.4.1. Analog konnte mit einem Äquivalent an Zink(II)chlorid das entsprechende ZnCl_2 -Addukt dargestellt werden.

Spektroskopische Daten des Zinkbromidaddukts

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.13-1.37 (m, 4H; 2 CH_2 , Cyclohexyl), 1.18 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 1.86-1.88 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.03-2.07 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.19 + 2.48 + 2.65 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.53-

2.61 [m, 2H; CHN], 3.09 + 3.25 [AB-System, $^2J_{AB} = 14.3$ Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 7.29-7.35 (m, 3H; *H*_{arom}), 7.44-7.46 (m, 3H; *H*_{arom}), 7.55-7.58 (m, 2H; *H*_{arom}), 7.66-7.70 (m, 2H; *H*_{arom}).

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -2.97 [Si(CH₃)₂], 21.9 + 22.6 + 24.3 + 24.4 (CH₂, Cyclohexyl), 41.3 + 42.0 + 47.3 [N(CH₃)], 47.5 [N(CH₂)Si], 64.1 (CHN), 67.7 (CHN), 127.8 + 128.2 (CH_{meta}), 129.5 + 129.7 (CH_{para}), 134.5 + 134.9 (CH_{ortho}), 135.0 + 135.33 (C_{ipso}).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -10.5.

Darstellung des Zinkbromidadduktes der (Silylmethyl)silylverbindung (*R,R*)-146

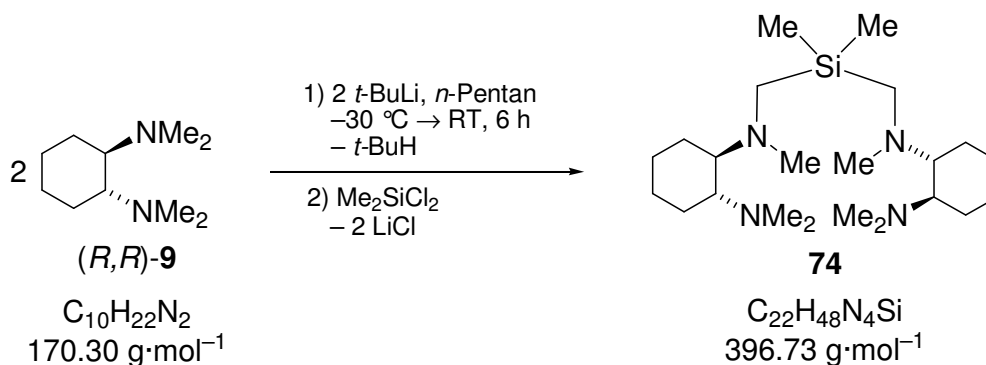
100 mg (0.18 mmol) des (Silylmethyl)Silans (*R,R*)-146 und 40 mg (0.18 mmol) Zink(II)bromid wurden in 5 ml Aceton gelöst. Beim Abdampfen des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Plättchen der monomeren Verbindung (*R,R*)-148 (125 mg, 0.16 mmol; 88 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*)-148 erfolgt in Kapitel 4.4.1.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.13 (s, 3H SiCH₃), 1.04-1.198 [m, 6H; CH₂, Cyclohexyl + SiCH₂Si], 1.77-1.85 [m, 2H; CH₂, Cyclohexyl], 2.01-2.05 [m, 2H; CH₂, Cyclohexyl], 2.07 + 2.50 + 2.67 [s, 3H; N(CH₃)], 2.52-2.62 [m, 2H; CHN], 2.84 + 3.31 [AB-System, $^2J_{AB} = 14.0$ Hz, 2H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 7.27-7.36 (m, 12H; *H*_{arom}), 7.45-7.49 (m, 4H; *H*_{arom}) 7.52 - 7.58 (m, 4H; *H*_{arom}).

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -2.94 (SiCH₃), -2.47 (SiCH₂Si), 21.9 + 22.6 + 24.3 + 24.4 (CH₂, Cyclohexyl), 41.2 + 42.0 [N(CH₃)₂], 47.4 [N(CH₂)Si], 47.5 [N(CH₃)CH₂Si], 64.2 (CHN), 67.7 (CHN), 127.5 + 127.9 (br) + 128.2 (CH_{meta}), 128.7 + 129.6 (br) + 129.8 (CH_{para}), 134.5 + 134.6 + 134.7 + 134.9 (CH_{ortho}), 135.1 + 135.3 + 135.4 + 135.6 (C_{ipso}).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -8.0, -10.5.

6.8.6 Darstellung von (1*R*,1'*R*,2*R*,2'*R*)-*N*1,*N*1'-(Dimethylsilandiyl)bis-(methylen)-bis(*N*1,*N*2,*N*2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin) [(*R,R,R,R*)-**74**]



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.7.1. 6.00 g (35.2 mmol) (*R,R*)-TMCDAs [(*R,R*)-**9**] wurden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und bei -30°C 29 ml (43.5 mmol) *t*-BuLi (1.50 molare Lösung in *n*-Pentan) zugegeben. Nach Abfangen mit 6.00 g (47.6 mmol) Dimethyldichlorsilan und Aufarbeiten^[131] wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 200°C , $4\cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt. Das Produkt **74** wurde als farbloses, stark viskoses Öl erhalten (5.82 g, 15.9 mmol, 68 %).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = 0.44 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.08-1.26 [m, 8H; 4 x CH₂CH₂], 1.73-1.78 [m, 4H; 2 x CH₂CHN], 1.89-1.91 [m, 2H; CH₂CHN], 1.98-2.00 [m, 2H; CH₂CHN], 2.19 + 2.42 [AB-System, ²*J*_{AB} = 14.2 Hz, 4H; N(CH₂)Si, D1 + D2], 2.41-2.47 [m, 4H; 2 x CHN], 2.45 [s, 12H; N(CH₃)₂], 2.46 [s, 6H; N(CH₃)CH₂Si].

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = -2.0 [Si(CH₃)₃], 24.9 (CH₂CHN), 25.4 (CH₂CHN), 26.17 + 26.18 [(CH₂)₂CH₂], 40.5 [N(CH₃)CH₂Si], 40.6 [N(CH₃)₂], 43.8 [N(CH₂)Si], 64.4 (CHN), 67.4 (CHN).

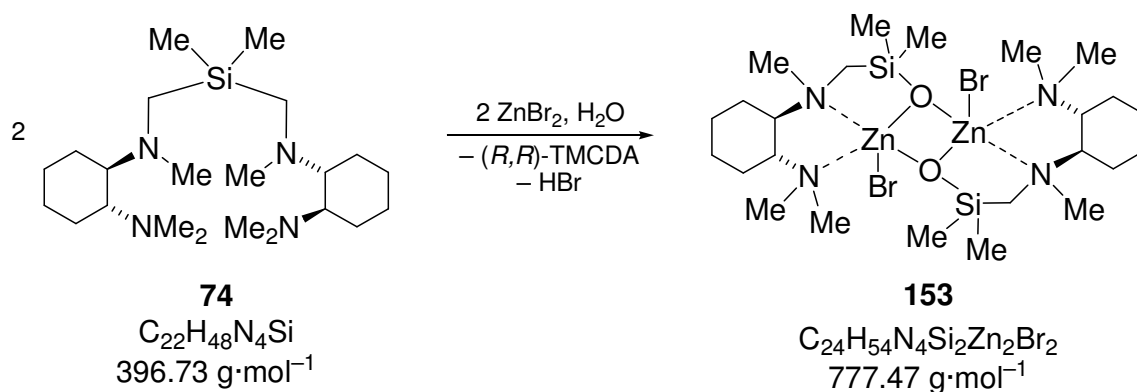
²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = -1.2.

Elementaranalyse	Gemessen: C 66.23	H 12.17	N 14.49
	Berechnet: C 66.60	H 12.19	N 14.12

Spezifischer Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28.1$ (Cyclohexan, 0.827 g/100ml)

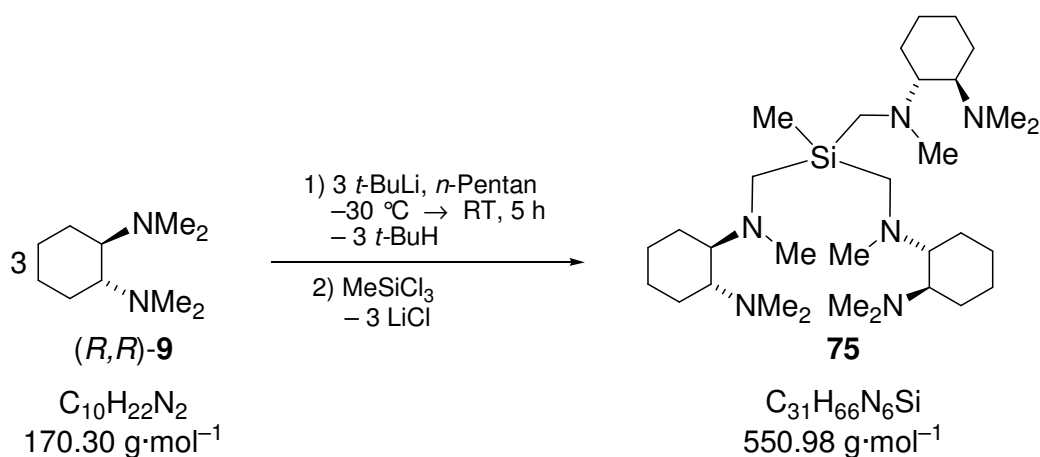
GC-MS $t_{\text{R}} = 11.99$ min [80°C (2 min) – $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 280°C (5min)]; *m/z* (%): 381 (2) [(*M* – CH₃)⁺], 227 (100) [(*M* – (C₁₀H₂₁N₂))⁺], 170 (15) [(*R,R*)-TMCDAs], 124 (25) [C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺, 58 (60) [N(CH₃)₂CH₂]⁺.

Kristallisation mit ZnBr



Zu 100 mg (0.25 mmol) des Silans **74** wurden mit 56 mg (0.25 mmol) Zink(II)bromid in 10 ml Aceton gelöst. Beim Abdampfen des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Plättchen der monomeren Verbindung **153**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **153** erfolgt in Kapitel 4.4.3.

6.8.7 Darstellung von (1*R*,1'*R*,1''*R*,2*R*,2'*R*,2''*R*)-*N*1,*N*1',*N*1''-(methylsilan-triyl)tris(methylen)tris(*N*1,*N*2,*N*2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin) (**75**)



Die Darstellung erfolgte analog zu 6.7.1. 4.00 g (23.5 mmol) (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**9**] wurden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und bei -30°C 15 ml (25.5 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) zugegeben. Nach portionsweisem Abfangen mit 1.5 g (10.0 mmol) Methyltrichlorsilan und Aufarbeiten wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 290°C , $4\cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt. Das Produkt **75** wurde als leicht gelbliches, stark viskoses Öl erhalten (1.35 g, 2.45 mmol, 31 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = 0.65 [s, 3H; SiCH_3], 1.15-1.31 [m, 12H; 6 x CH_2CH_2], 1.75-1.79 [m, 6H; 3 x CH_2CHN], 1.90-1.93 [m, 3H; CH_2CHN], 2.05-2.08 [m, 3H; CH_2CHN], 2.41 + 2.62 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.2 Hz, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$, D1 + D2], 2.41-2.54 [m, 6H; 6 x CHN], 2.49 [s, 18H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.56 [s, 9H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = -3.0 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 25.0 (2 x CH_2CHN), 26.20, 26.24 [$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 40.6 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 40.8 [$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 42.7 [$\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}$], 64.5 (CHN), 67.5 (CHN).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = -1.4.

Elementaranalyse:	gemessen:	C 66.17	H 12.59	N 14.72
	Berechnet:	C 67.58	H 12.07	N 15.25

Spezifischer Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33.5$ (Cyclohexan, 0.618 g/100ml)

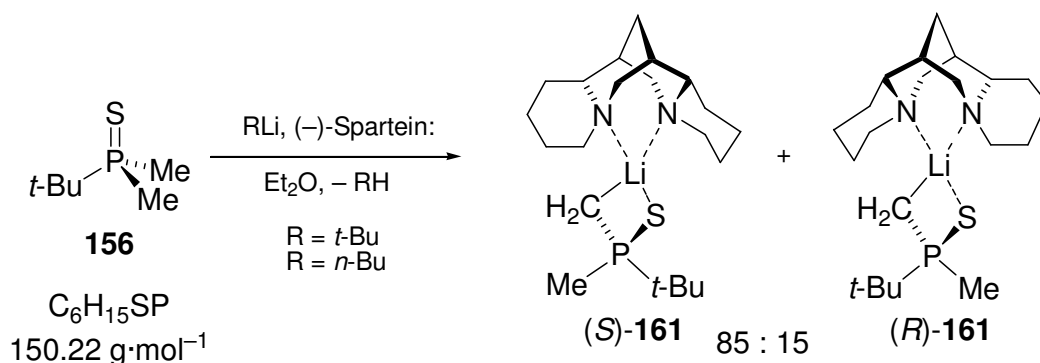
GC-MS t_{R} = 19.26 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 381 (20) $\{[M - (\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2)]^+\}$, 170 (35) [(*R,R*)-TMCD], 124 (25) $\{[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+\}$, 84 (100) $\{[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_4]^+\}$, 71 (63) $\{[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]^+\}$, 58 (92) $\{[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+\}$.

Kristallisation mit ZnBr_2

Die Kristallisation des Silans führte zur Zersetzung der Verbindung unter Abspaltung von (*R,R*)-TMCD. Dieses kristallisierte als farblose Kristalle des Zink(II)bromid-Adduktes **133** aus, entsprechend der Kristalle, die durch Zersetzung des 3-Methylbutanol-Derivates von (*R,R*)-TMCD erhalten wurden (vgl. Kapitel 6.5.9).

6.9 Mono- und Dilithiierung prochiraler Phosphorverbindungen

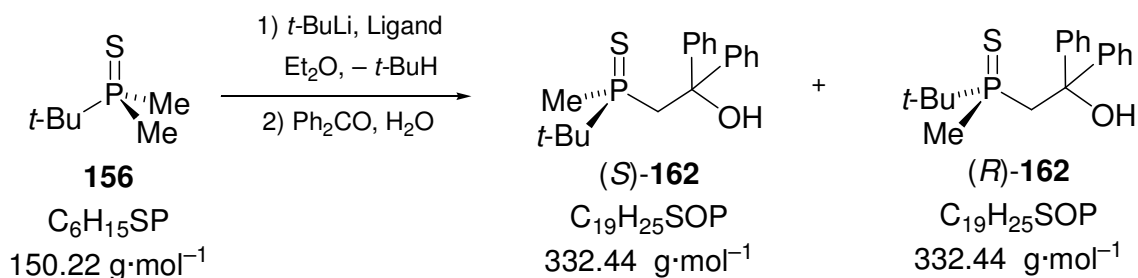
6.9.1 Lithiierung von Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfid (**156**)



(-)-Sparteine-Addukt 161: 100 mg (0.67 mmol) Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfid (**156**) wurden in 2 ml Diethylether gelöst und auf -90°C gekühlt. 190 mg (0.82 mmol) (-)-Sparteine wurden in einem weiteren Schlenkgefäß in 3 ml Diethylether gelöst und 0.5 ml (0.75 mmol) *t*-BuLi (1.5 M in Pentan) bei -30°C zugegeben. Die *t*-BuLi(-)-Sparteine-Suspension **81** wurde dann langsam zum Phosphinoboran gegeben und das Reaktionsgemisch auf -78°C aufgewärmt. Nach Ausbleiben der Kristallisation wurde das Gemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und auf -78°C abgekühlt, wobei sich nach 48 h farblose Kristalle der lithiierten Verbindung **161** bildeten. Eine analoge Lithiierung und Kristallisation wurde mit *n*-Butyllithium durchgeführt mit Bildung desselben Adduktes **161**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **161** erfolgt in Kapitel 4.5.2.

(*R,R*)-TMCDA 163: Die Darstellung der lithiierten Verbindung erfolgte analog mit zwischenzeitlichem Aufwärmen des Reaktionsgemisches. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **163** erfolgt in Kapitel 4.5.2

Abfangreaktion



Die Lithiierung erfolgte analog zur Kristallisation der lithiierten Spezies **161**. Die Kristalle sowie die überstehende Reaktionslösung wurden nach 48 h bei -75°C mit

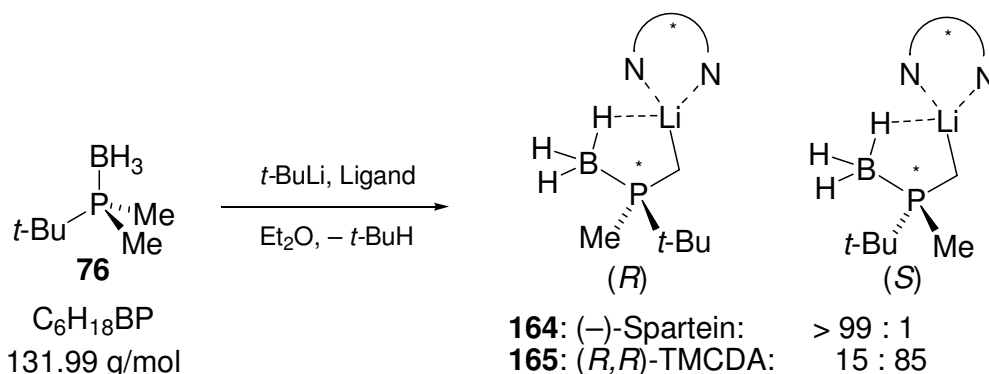
170 mg (0.93 mmol) Benzophenon abgefangen und das Gemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach Zugabe von 5 ml 2.5 M HCl wurde mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand auf Enantiomerenreinheit untersucht (siehe Tabelle). Zur Bestimmung der Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse wurde der Rückstand mit Essigsäurediethylester mehrmals umkristallisiert bis Reinheiten von ee > 99 % erreicht wurden. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **162** erfolgt in *Kapitel 4.5.2*.

Phosphorverbindung	Lithiumalkyl	Ligand	e.r.
Sulfid	<i>n</i> -BuLi	(–)-Sparteine	88 : 12
Sulfid	<i>t</i> -BuLi	(–)-Sparteine	83 : 17
Sulfid	<i>t</i> -BuLi	(<i>R,R</i>)-TMEDA	57 : 43

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.98 [(d, 3H, ²J_{HP} = 12.3 Hz; P(CH₃)], 1.21 (d, ³J_{HP} = 16.3 Hz; PC(CH₃)₃), 2.82 (dd, 1H, ²J_{HH} = 14.1 Hz, ²J_{HP} = 10.6 Hz; PCH₂, D1), 2.95 (dd, 1H, ²J_{HH} = 14.2 Hz, ²J_{HP} = 8.12 Hz; PCH₂; D2), 4.75 (br s, 1H; OH), 7.19-7.25 (m, 2H; CH_{para}), 7.28-7.34 (m, 4H; CH_{ortho}), 7.42-7.53 (m, 4H; CH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 14.9 [d, ¹J_{CP} = 49.7 Hz; P(CH₃)], 23.9 [d, ²J_{CP} = 1.61 Hz; C(CH₃)₃], 23.8 [d, ¹J_{CP} = 50.8 Hz; PC(CH₃)₃], 36.0 (d, ¹J_{CP} = 47.6 Hz; PCH₂), 77.1 (d, ²J_{CP} = 4.84 Hz; COH), 125.3 (d, ⁴J_{CP} = 1.07 Hz; CH_{ortho}, D1), 126.6 (CH_{para}), 127.1 (d, ⁴J_{CP} = 3.22 Hz; CH_{ortho}, D2), 128.1 + 128.2 (CH_{meta}, D1 + D2), 145.3 (d, ³J_{CP} = 2.41 Hz; C_{ipso}, D1), 148.0 (d, ³J_{CP} = 10.2 Hz; C_{ipso}, D2).

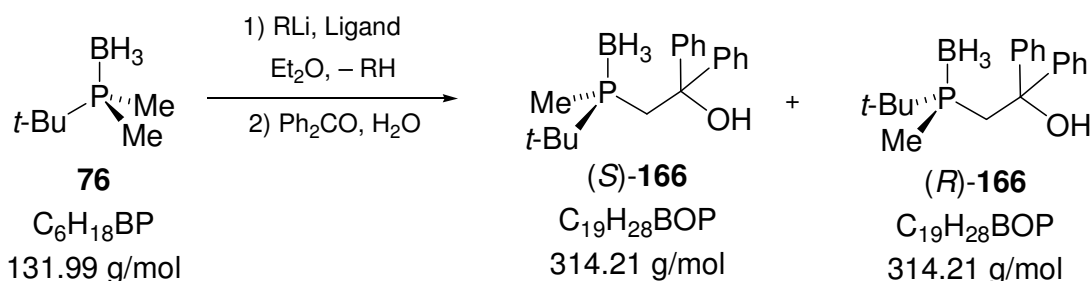
³¹P-NMR (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 54.0.

6.9.2 Lithiierung von Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoboran (**76**)

(–)-Sparteine-Addukt 164: 100 mg (0.76 mmol) Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoboran (**76**) wurden in 2 ml Diethylether gelöst und auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 190 mg (0.82 mmol) (–)-Sparteine wurden in einem weiteren Schlenkgefäß in 3 ml Diethylether gelöst und 0.5 ml (0.75 mmol) *t*-BuLi (1.5 M in Pentan) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Die *t*-BuLi(–)-Sparteine-Suspension **81** wurde dann langsam zum Phosphinoboran gegeben und das Reaktionsgemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt. Nach leichtem Aufwärmen und Reduktion des Lösungsmittels bildeten sich nach 48 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle der lithiierten Verbindung **164** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **164** erfolgt in Kapitel 4.5.2.

(*R,R*)-TMCDA-Addukt 165: Die Darstellung der lithiierten Verbindung erfolgte analog, jedoch ohne zwischenzeitliches Aufwärmen des Reaktionsgemisches. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **165** erfolgt in Kapitel 4.5.2.

Abfangreaktion



Die Lithiierung erfolgte analog zur Kristallisation der lithiierten Spezies **164**. Die Kristalle sowie die überstehende Reaktionslösung wurden nach 48 h bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 170 mg (0.93 mmol) Benzophenon abgefangen und das Gemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach Zugabe von 5 ml 2.5 M HCl wurde mit Diethylether (3 x 10

ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand auf Enantiomerenreinheit untersucht (siehe Tabelle). Zur Bestimmung der Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse wurde der Rückstand mit Essigsäurediethylester mehrmals umkristallisiert bis Reinheiten von $ee > 99\%$ erreicht wurden. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **166** erfolgt in *Kapitel 4.5.2*.

Phosphorverbindung	Lithiumalkyl	Ligand	e.r.
Boran	<i>t</i> -BuLi	(-)-Sparteine	92 : 8
Boran	<i>s</i> -BuLi	(-)-Sparteine	51 : 49

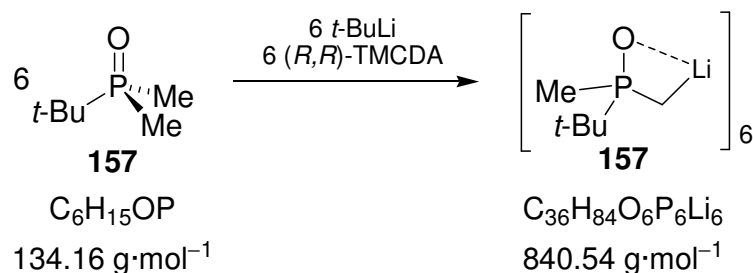
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.50$ (br q, $^1J_{\text{HB}} = 89.8$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 14.6$ Hz; BH_3), 0.63 [(d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 10.1$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)$], 1.09 (d, $^3J_{\text{HP}} = 13.7$ Hz; $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 2.59 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 6.54$ Hz; PCH_2 , D1), 2.81 (t, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, PCH_2 ; D2), 4.51 (br s, 1H; OH), 7.12-7.17 (m, 2H; CH_{para}), 7.21-7.32 (m, 4H; CH_{ortho}), 7.43-7.52 (m, 4H; CH_{meta}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 6.44$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 34.9$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)$], 24.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 2.15$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.0 [d, $^1J_{\text{CP}} = 36.3$ Hz; $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 34.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz; PCH_2), 77.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.34$ Hz; COH), 125.3 (d, 0.54 Hz; CH_{ortho} , D1), 126.1 (CH_{para} , D1 + D2), 127.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.07$ Hz; CH_{ortho} , D2), 128.1 + 128.2 (CH_{meta} , D1 + D2), 145.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.15$ Hz; C_{ipso} , D1), 147.71 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.59$ Hz; C_{ipso} , D2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.0$ (br).

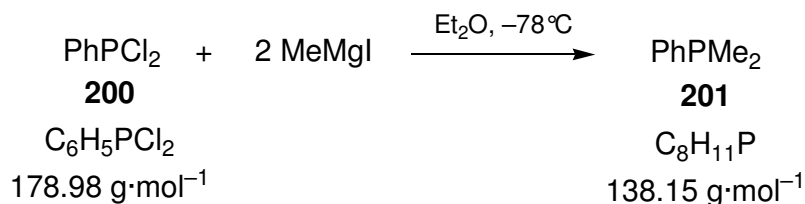
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -41.0$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 57.2$ Hz).

6.9.3 Lithiierung von Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoxid (**157**)



100 mg (0.75 mmol) Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinoxid (**157**) wurden in 2 ml Diethylether gelöst und auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 140 mg (0.82 mmol) (*R,R*)-TMCDa [(*R,R*)-**9**] wurden in einem weiteren Schlenkgefäß in 3 ml Diethylether gelöst und 0.5 ml (0.75 mmol) *t*-BuLi (1.5 M in Pentan) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Die *t*-BuLi-(*R,R*)-TMCDa-Suspension **80** wurde dann langsam zum Phosphinoxid gegeben und das Reaktionsgemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt. Nach leichtem Aufwärmen und Reduktion des Lösungsmittels bildeten sich nach 48 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle der lithiierten Verbindung **167** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **167** erfolgt in Kapitel 4.5.2.

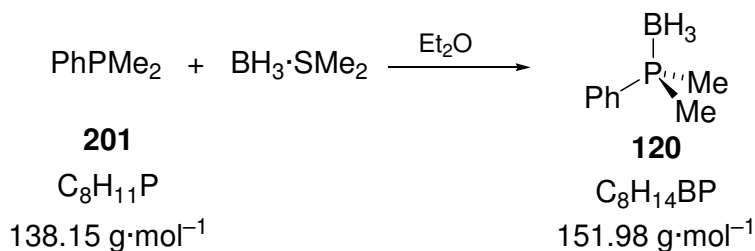
6.9.4 Darstellung von Dimethylphenylphosphinoboran (**120**)



In einer Rückflussapparatur mit KPG-Rührer wurden 10.9 g (0.45 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit wenig Diethylether versetzt. Anschließend wurden vorsichtig wenige Tropfen der insgesamt 27.8 ml (63.5 g; 0.45 mol) Methyljodid zugegeben und nach Beginn der Reaktion das verbleibende Methyljodid in 200 ml Diethylether über die Dauer von 1 h zugetropft. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 20.3 ml (26.8 g; 0.15 mol) Dichlorphenylphosphan (**200**) (gelöst in 90 ml Diethylether) unter starkem Rühren zugetropft und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eisbadkühlung wurden anschließend 120 ml 4M Salzsäure zugegeben, die klare Etherphase abdekantiert und verworfen. Anschließend wurden erneut 100 ml Diethylether zur wässrigen Phase hinzugegeben und das Gemisch unter Kühlung mit 60 ml 16%ige Ammoniaklösung alkalisch gemacht. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether (5 x 50 ml), wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Der Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation ($81\text{--}83\text{ }^{\circ}\text{C}$; 15 mbar) gereinigt, wobei man das Produkt **201** als farbloses Öl erhielt (13.9 g, 0.10 mol; 67%).^[135]

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 1.32$ [(d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 2.4\text{ Hz}$; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 7.25-7.41 (m, 3H; CH_{arom}), 7.42-7.52 (m, 2H; CH_{arom}).

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -45.1$.

Quarternisierung

4.20 g (30.4 mmol) Dimethylphenylphosphan (**201**) wurde in 20 ml Diethylether gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei dieser Temperatur wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Destillation gereinigt ($5\cdot 10^{-3}$ mbar, $85\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$). Man erhielt das Produkt **120** als farbloses Öl (4.20 g, 27.6 mmol; 91 %).^[53]

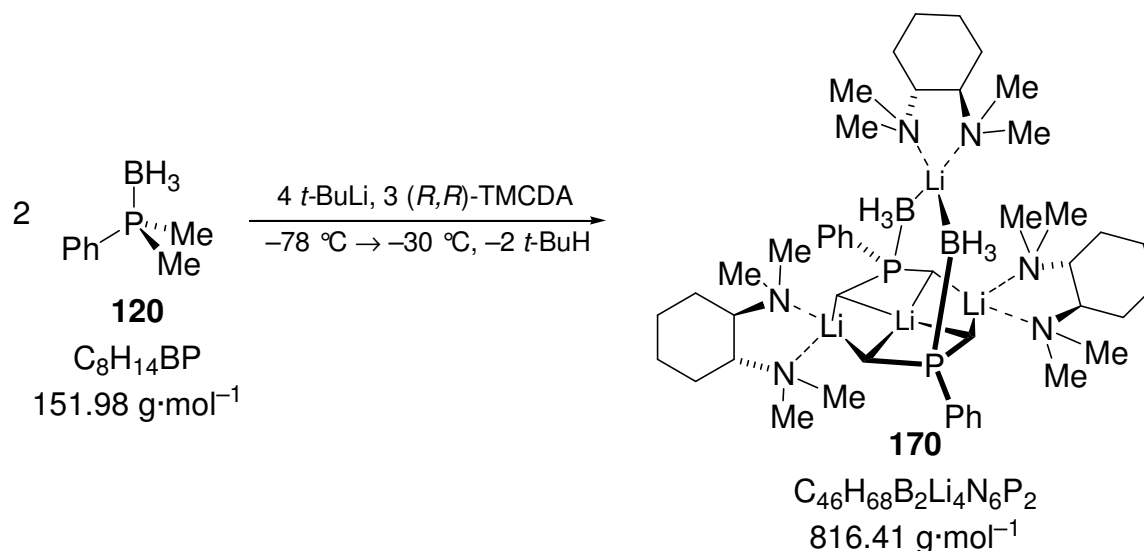
^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 1.10$ [(d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 10.2$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 1.71 (dq, 3H, $^1J_{\text{HB}} = 96.9$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 14.6$ Hz; BH_3), 7.15–7.18 (m, 3H; $\text{CH}_{\text{meta/para}}$), 7.59–7.63 (m, 2H; CH_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 12.6$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 37.9$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz; CH_{ortho}), 131.03 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz; CH_{para}), 131.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz; CH_{meta}), 131.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.2$ Hz; C_{ipso}).

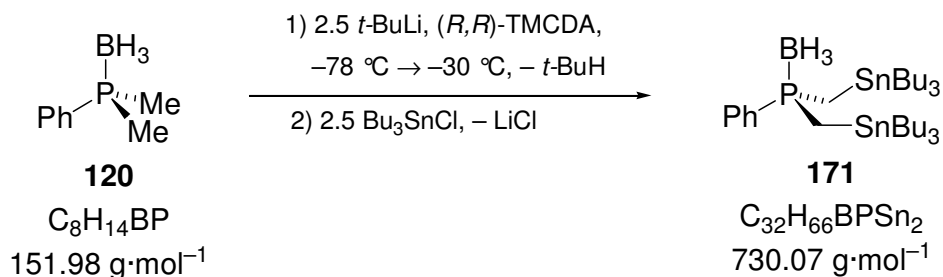
^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 3.0$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 56.7$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -38.3$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 57.2$ Hz).

GC-MS $t_{\text{R}} = 10.25$ min [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) – $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5min)]; m/z (%): 152 (1) (M^+), 149 (35) [$(\text{M} - 2\text{H})^+$], 138 (100) [PhPMe_2], 123 (30) (PhPMe).

6.9.5 Darstellung des dilithiierten Phosphinoborans **170**

150 mg (0.88 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] wurden in 2 ml Diethylether gelöst und 100 mg (0.66 mmol) Phosphinoboran **120** hinzu gegeben. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden vorsichtig 0.9 ml (1.35 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Pentan) zugegeben und langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt, wobei sich nach 24 h farblose Nadeln der dilithiierten Verbindung bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **170** erfolgt in Kapitel 5.4.3. Eine analoge Dilithiierung konnte mit TMEDA (**5**) als Lewis Base beobachtet werden, jedoch mit geringerer Qualität der dargestellten Kristalle. Die Synthese erfolgte dabei analog zu der Darstellung mit (*R,R*)-TMCDA.

6.9.6 Abfangreaktion des dilithiierten Phosphinoborans **169** mit Tributylzinnchlorid

250 mg (1.64 mmol) Phosphinoboran **120** wurden in 6 ml Diethylether gelöst und 560 mg (3.29 mmol) (*R,R*)-TMCDA hinzugegeben. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden vorsichtig 2 ml (3.40 mmol) *t*-BuLi (1.70 M Lösung in Pentan) zugegeben und langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt, wobei sich Kristalle der dilithiierten Verbindung bildeten. Nach 24 h wurde die überstehende Lösung entfernt und der kristalline Feststoff bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.20 g (3.69 mmol) Tributylzinnchlorid abgefangen und langsam auf Raumtemperatur

aufgewärmt. Nach Zugabe von 10 ml 2.5 M HCl-Lösung wurde mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 2.5 M HCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt Produkt **171** als farbloses Öl (1.01 g, 1.38 mmol; 84%).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = 1.05 (t, ³J_{CH} = 7.3 Hz, 18H; CH₃), 1.06 – 1.16 (m, 12H; SnCH₂); 1.13 – 2.10 (m, 3H; BH₃) 1.29 – 1.32 (m, 4H; PCH₂Sn), 1.44 (sextett, ³J_{CH} = 7.2 Hz, 12 H; CH₂CH₃), 1.53 – 1.70 (m, 12H; SnCH₂CH₂), 7.24-7.25 (m, 3H, CH_{meta,para}), 7.81-7.85 (m, 2H, CH_{ortho}).

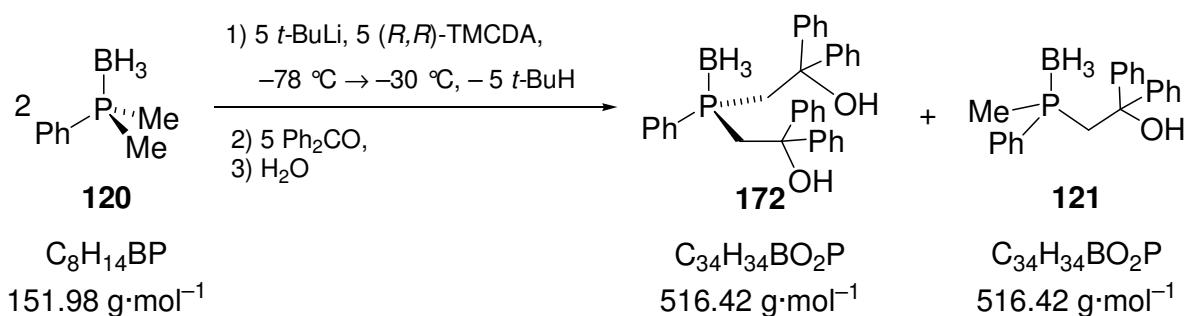
{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = 10.4 (d, ¹J_{CP} = 20.9 Hz; PCH₂Sn), 11.1 [d, ³J_{CP} = 1.7 Hz, ¹J(¹¹⁷SnC) = 161.4 Hz, ¹J(¹¹⁹SnC) = 168.9 Hz; PCH₂SnCH₂], 13.9 (CH₃), 27.7 [³J(¹¹⁷SnC) = 30.1 Hz, ³J(¹¹⁹SnC) = 31.5 Hz; SnCH₂CH₂CH₂], 29.3 [²J(¹¹⁷SnC) = 8.8 Hz, ²J(¹¹⁹SnC) = 9.9 Hz; SnCH₂CH₂], 128.7 (d, ³J_{CP} = 9.4 Hz, CH_{meta}), 130.7 (d, ⁴J_{CP} = 2.2 Hz, CH_{para}), 131.5 (d, ²J_{CP} = 9.1 Hz, CH_{ortho}), 136.2 (d, ¹J_{CP} = 52.4 Hz, ³J_{SnC} = 8.7 Hz; C_{ipso}).

¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = -12.5 (d, ²J_{SnP} = 21.1 Hz).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = 18.1 (d, ¹J_{PB} = 67.1 Hz)

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, C₆D₆): δ = -37.3 (d, ¹J_{PB} = 57.2 Hz).

6.9.7 Abfangreaktion des dilithiierten Phosphinoborans **169** mit Benzophenon



500 mg (3.29 mmol) Phosphinoboran **120** und 1.32 g (7.75 mmol) (*R,R*)-TMCD wurden in 7 ml Diethylether gelöst und die Lösung auf -78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 5 ml (7.50 mmol) *t*-BuLi (1.5 M in Pentan) zugegeben, langsam

auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt und weitere 3 Tagen zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch einer Lösung von 1.37 g (7.52 mmol) Benzophenon in 4 ml Diethylether abgefangen und die langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 15 ml 2.5 M wässriger HCL-Lösung wurde mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei man ein Produktgemisch der mono- **121** und disubstituierten Verbindung **172** im Verhältnis 1 : 2 als farblosen Feststoff erhielt:

Dialkohol **172**

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = 0.43-1.12 (m, 3H; BH_3), 3.04 (dd, $^2J_{\text{HP}}$ = 10.6 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz; 4 H; PCH_2), 3.98 (br, 2H; OH), 6.92-7.11 (m, 7H, CH_{para} + CH_{meta}), 7.13 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.52 Hz, 8H; CH_{meta}), 7.30 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.45 Hz, $^5J_{\text{HP}}$ = 1.85 Hz, 4 H; CH_{ortho}), 7.36 (m, 2H; CH Ph), 7.50 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.65 Hz, 4 H; CH_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = 41.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 32.5 Hz; PCH_2), 77.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.35 Hz; COH), 126.4 (CH_{ortho}), 126.5 (CH_{ortho}), 127.1+ 127.4 (CH_{para}), 128.3 (CH_{meta}), 128.3 (CH_{meta}), 128.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz; CH_{ortho}) 130.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 55.9 Hz; PC_{ipso}), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.59 Hz, CH_{para}), 132.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.05 Hz, CH_{meta}), 146.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.6 Hz, C_{ipso}), 147.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.0 Hz; C_{ipso}).

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = 4.6 (br).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): δ = -38.2 (br).

Monoalkohol **121**

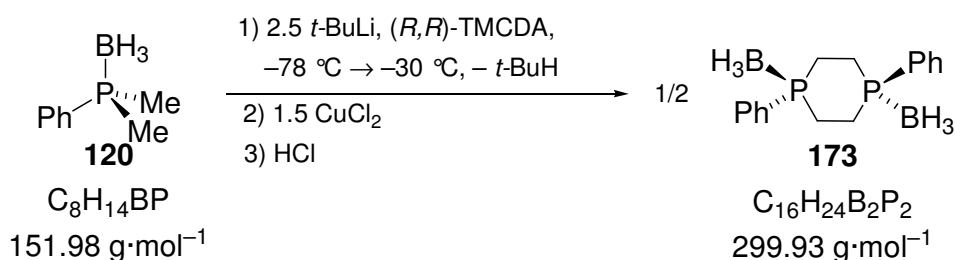
^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 1.04 (br q, $^1J_{\text{HB}}$ = 87.8 Hz, 3H; BH_3), 1.44 [(d, 3H, $^2J_{\text{HP}}$ = 10.3 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)$], 3.15-3.25 (m, 2H, PCH_2), 4.37 (br s, 1H; OH), 7.21-7.60 (m, 15H; CH_{arom}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 11.9 [d, $^1J_{\text{CP}}$ = 40.3 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)$], 41.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 32.2 Hz; PCH_2), 77.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 0.80 Hz; COH), 125.7 (CH_{ortho} , D1), 175.8 (CH_{ortho} , D2), 127.1 + 127.3 (CH_{para} , D1 + D2), 128.0 + 128.3 (CH_{meta} , D1 + D2), 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz; CH_{ortho}), 129.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.5 Hz; C_{ipso}), 131.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.69 Hz; CH_{para}), 132.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.40 Hz; CH_{meta}), 145.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.17 Hz; C_{ipso} , D1), 146.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.64 Hz; C_{ipso} , D2).

^{31}P -NMR (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.4$ (br).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -38.1$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 54.3$ Hz).

6.9.8 Kupplung des dilithiierten Phosphinoborans **169**



982 mg (6.46 mmol) Phosphinoboran **120** und 3.10 g (18.2 mmol) (R,R)-TMCD wurden in 20 ml Diethylether gelöst und bei -45°C 9 ml (15.3 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1.70 M Lösung in Pentan) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 24 h bei -30°C aufbewahrt und mit 3.68 g (27.4 mmol) getrocknetem Kupfer(II)-chlorid umgesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Rühren für 2 h wurde die Lösung mit 15 ml 2.5 M Salzsäure versetzt und mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der gebildete weiße Feststoff wurde anschließend in Essigsäureethylester gelöst und auf -30°C abgekühlt, wobei sich farblose Kristalle des Produktes bildeten (321 mg, 1.07 mmol; 33 %). Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **173** erfolgt in Kapitel 4.5.3.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 0.85$ (br q, $^1J_{\text{BH}} = 92.5$ Hz, 6H; BH_3), 2.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 21.5$ Hz, 4 H; PCH_2), 2.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 4 H; PCH_2), 7.49-7.58 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{meta,para}}$), 7.84-7.89 (m, 4H, CH_{ortho}).

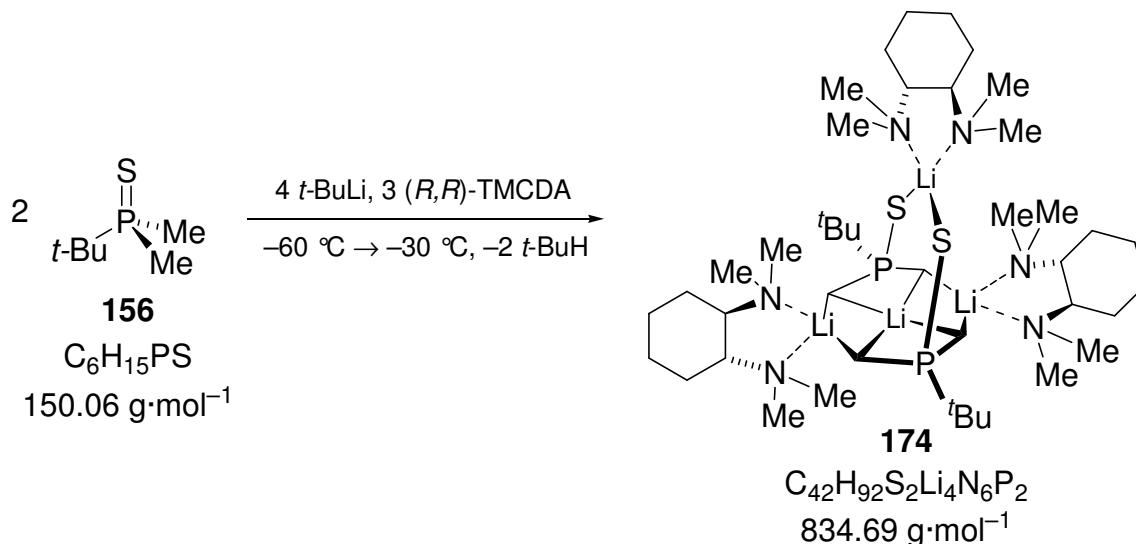
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 19.7$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 33.4$ Hz; PCH_2), 127.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 56.0$ Hz; PC_{ipso}), 129.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_{ortho}), 131.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.48$ Hz, CH_{meta}), 132.3 (t, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, CH_{para}).

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = 7.09$ (br d, $^3J_{\text{PP}} = 69.5$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , C_6D_6): $\delta = -43.4$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 54.3$ Hz).

GC-MS $t_R = 10.621$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5min)]; m/z (%): 272 (100) [(M – 2 BH₃)⁺], 183 (52) [(C₉H₁₃P₂)⁺], 138 (25) [PhPMe₂], 107 (78) {[CH₂PH(CH₂)₂PH₂]⁺}, 77 (41) [(C₆H₅)⁺].

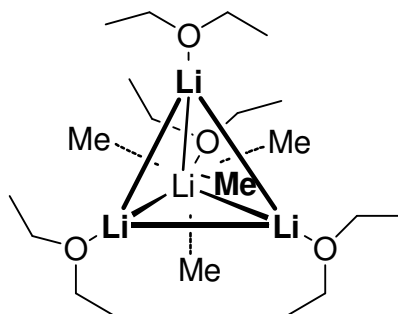
6.9.9 Dilithiierung von Dimethyl(*tert*-butyl)phosphinsulfid (**156**)



220 mg (1.29 mmol) (*R,R*)-TMCD [(*R,R*)-**9**] wurden in 2 ml Diethylether gelöst und 100 mg (0.67 mmol) Phosphinsulfid **156** hinzu gegeben. Bei –78 °C wurden vorsichtig 0.75 ml (1.28 mmol) *t*-BuLi (1.7 M Lösung in Pentan) zugegeben und langsam auf –30 °C aufgewärmt, wobei sich nach 3 Tagen leicht gelbliche blockförmige Kristalle der dilithiierten Verbindung **174** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **174** erfolgt in *Kapitel 4.5.3*.

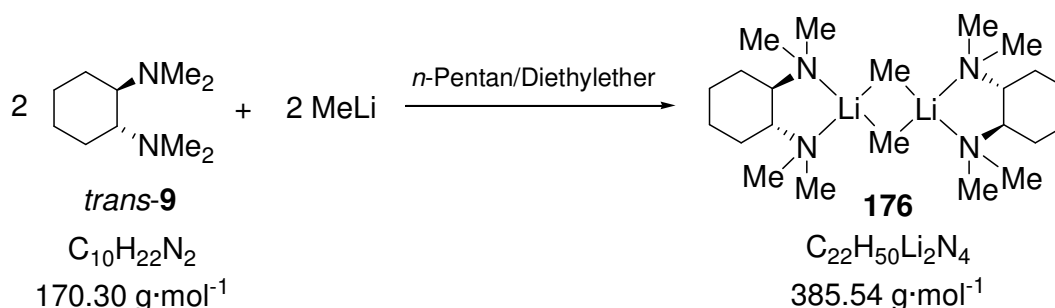
6.10 Synthesen in Kooperationsprojekten aus Kapitel 4.6

6.10.1 Darstellung von (MeLi·Et₂O)₄ (**175**)



160 mg (1.24 mmol) 1,3,5- Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (**66**) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf –60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 ml (1.60 mmol) MeLi (1.6 molare Lösung in Diethylether) vorsichtig zugegeben. Beim langsamen Abkühlen auf –78 °C bildeten sich nach 6 Tagen farblose, nadelförmige Kristalle der tetrameren Verbindung **175**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **175** erfolgt in *Kapitel 4.6.1*.

6.10.2 Darstellung von (MeLi·*trans*-TMCD A)₂ (**176**)



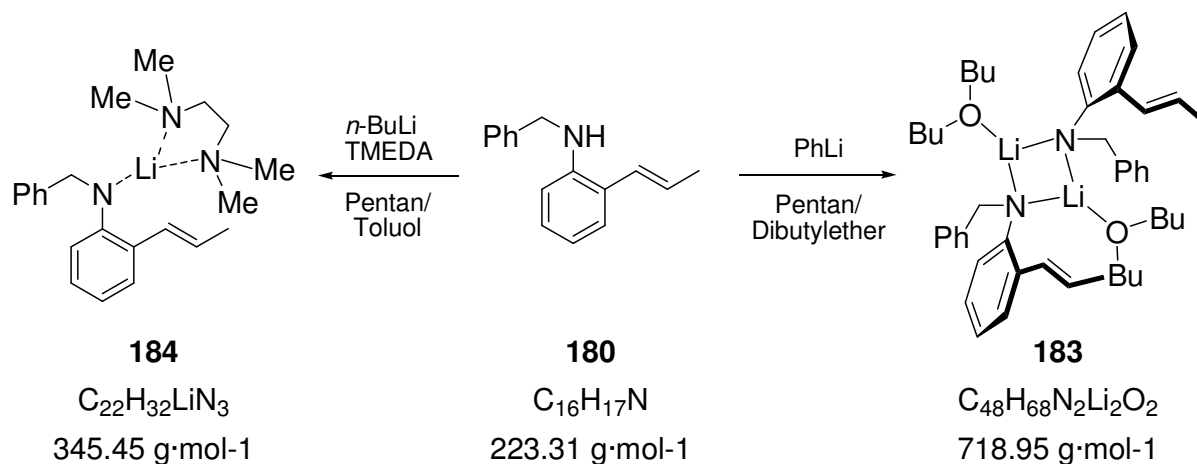
110 mg (0.65 mmol) *trans*-TMCD A (*trans*-**9**) wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf –78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 0.6 ml (0.96 mmol) MeLi (1.6 molare Lösung in Diethylether) vorsichtig zugegeben und das Reaktionsgemisch auf RT aufgewärmt. Bei –30 °C bildeten sich nach 3 Tagen farblose, rhombenförmige Kristalle. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **176** erfolgt in *Kapitel 4.6.1*.

¹H-NMR (500.1 MHz, Tol-*d*⁶, Tol-*d*⁶): δ = –1.55 (s, 3H; CH₃Li), 0.81-0.87 (m, 4H; 2 x CH₂), 1.48-1.50 (m, 2H; CH₂), 1.54-1.57 (m, 2H; CH₂), 2.10-2.16 (m, 2H; 2 x NCH), 2.25 [br, 12H; 2 x N(CH₃)₂].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{Tol-}d^6$, $\text{Tol-}d^6$): $\delta = -11.6$ (CH_3Li), 22.4, (CH_2), 25.4 (CH_2), 35-45 [br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.0 (CHN).

$^7\text{Li-NMR}$ (194.4 MHz, $\text{Tol-}d^6$, $\text{Tol-}d^6$): $\delta = 2.9$.

6.10.3 Darstellung der Lithiumamide **183** und **184**



Synthese des dimeren Lithiumamids **183**

100 mg (0.45 mmol) (*E*)-Benzyl-(2-propenylaryl)amin **180** wurden in 1 ml *n*-Pentan und Toluol vollständig gelöst und die Mischung auf -80°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.27 ml (0.50 mmol) PhLi (1.85 M in Dibutylether) vorsichtig zugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Erneutes Abkühlen auf -78°C gab gelbe Kristall der dimeren Verbindung **183** nach drei Tagen. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **183** erfolgt in Kapitel 4.6.3.

Synthese des monomeren Lithiumamids **184**

100 mg (0.45 mmol) (*E*)-Benzyl-(2-propenylaryl)amin **180** und 0.60 mg (0.52 mmol) TMEDA (**5**) were dissolved in 1 ml *n*-Pentan und Toluol vollständig gelöst und die Mischung auf -70°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.33 ml (0.48 mmol) *n*-BuLi (1.45 M in Hexan) zugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei sich der gebildete Feststoff auflöste. Erneutes Abkühlen auf -78°C gab gelbe Nadeln der monomeren Verbindung **184** nach drei Tagen. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **184** erfolgt in Kapitel 4.6.3.

6.10.4 Darstellung des Zink(II)chloridadduktes von (*R,R*)-TMCDA (**194**)

100 mg (0.59 mmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**9**] und 80 mg (0.59 mmol) Zink(II)chlorid wurden in 5 ml Aceton gelöst. Bei Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich farblose Kristalle des Adduktes **194**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **194** erfolgt in *Kapitel 4.6.5*. Ein analoges Addukt konnte mit Zink(II)bromid erhalten werden (siehe 6.5.9)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.14-1.32 (m, 4H; CH₂ Cyclohexyl), 1.82-1.88 (m, 2H; CH₂ Cyclohexyl), 2.00-2.07 [m, 2H; CH₂(CH₂)₂], 2.40 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.56-2.59 (m, 2H; CHNMe₂), 2.63 [s, 6H; N(CH₃)₂].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 22.2 (CH₂ Cyclohexyl), 24.2 (CH₂ Cyclohexyl), 40.25 + 46.5 [N(CH₃)₂], 64.6 (CHNMe₂).

Elementaranalyse	Gemessen: C 39.00	H 7.20	N 9.30
	Berechnet: C 39.18	H 7.28	N 9.14

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Schlenk, E. Bergmann, B. Benedikt, O. Blum, C. Bresiewicz, I. Rodloff, J. Appenrodt, K. Ehninger, H. Ender, R. Israel, A. Knorr, T. Kohler, A. Michael, E. Muller, E. Rubens, W. Schmidt-Nickels, W. Stoffers, A. Wiegandt, H. Willstadt, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 463, 1.
- [2] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262.
- [3] a) R. Bauer, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 167; b) P. Eggert, J. Priem, E. Wettig in Lithium – a raw material with a future, **1989**, 26, 6.
- [4] a) G. Wittig, U. Pockels, H. Droge, *Chem. Ber.* **1938**, 71, 1903; b) H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 109.
- [5] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, 12, 1457; b) E.-U. Würthwein, K. Behrens, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3459; c) M. J. McGrath, J. L. Bilke, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2607; d) K. B. Wieberg, W. F. Bailey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2127; e) K. B. Wieberg, W. F. Bailey, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9365.
- [6] S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9708.
- [7] a) Lead Structures in Lithium Organic Chemistry, T. Stey, D. Stalke in The Chemistry of Organolithium Compounds; Z. Rappoport and I. Marek (Hrsg.); John Wiley & Sons Limited: Chichester, **2004**; b) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320-3334.
- [8] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 681
- [9] a) H. Hope, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1988**, 44, 22; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 615; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [10] a) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2206; b) C.G. Hartung, V. Snieckus, *In Modern Arene Chemistry*; Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002; pp 330-367; c) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 356.
- [11] a) E. A. C. Lucken, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 197; b) T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580; c) U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammmler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5507; d) R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 106, 6048; e) A. Maercker, M. Bsata, W. Buchmeier, B. Engelen, *Chem. Ber.* **1984**, 128, 2547; f) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2847.
- [12] a) G. D. Graham, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4572; b) H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 172; c) A.

- Streitwieser Jr., J. E. Williams Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778; d) E. Kaufmann, D. Rahgavachari, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597; e) W. Wu, R. McWeeny, *Theochem* **1995**, *341*, 279; f) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. F. Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923; g) F. M. Bickelhaupt, M. Sola, C. F. Guerra, *J. Mol. Modell.* **2006**, *12*, 563.
- [13] a) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901; b) J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317; c) N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563; d) B. Dittrich, T. Koritsánsky, M. Grosche, W. Scherer, R. Flaig, A. Wagner, H. G. Krane, H. Schmidt, H. Kessler, C. Riemer, A. M. M. Schreurs, P. Luger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 721; e) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072.
- [14] a) A. Streitwieser Jr., J. E. Williams Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778; b) A. Streitwieser Jr., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 1; c) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, C25; d) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1990**, 1143; e) F. M. Bickelhaupt, M. Sol, C. Fonseca Guerra *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 965.
- [15] a) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893; b) K. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8765.
- [16] a) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923; b) C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [17] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952.
- [18] a) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79; b) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197.
- [19] a) E. Matito, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, M. Sola, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7189; b) H. Gerard, A. de la Lande, J. Maddaluno, O. Parisel, M. E. Tuckerman, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4787.
- [20] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson IV, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1960.
- [21] a) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1057; b) P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4395.
- [22] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *160*, 1.

- [23] B. Walfort, L. Lameyer, W. Weiss, R. Herbst-Irmer, R. Bertermann, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1417.
- [24] C. Strohmman, K. Strohfeldt, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389.
- [25] Beispiele für dimere Alkylolithiumverbindungen: a) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568; b) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573; c) C. Strohmman, K. Strohfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672; d) C. Strohmman, S. Dilsky, K. Strohfeldt, *Organometallics* **2006**, *25*, 41.
- [26] Monomere lithiumorganische Verbindungen: a) U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *3*, 222; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215; b) J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3273; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303; d) C. Strohmman, T. Seidel, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9876; e) C. Strohmman, T. Seibel, K. Strohfeldt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4531; f) C. Strohmman, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281.
- [27] a) D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5810; b) J. L. Rutherford, D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 264.
- [28] M. A. Nichols, R. M. Sobinsky, A. D. Hunter, M. Zeller, *J. Chem. Cryst.* **2007**, *37*, 433.
- [29] a) C. Strohmman, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4566.
- [30] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457; b) D. Hoppe, G. Christoph in *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Z. Rappoport and I. Marek (Hrsg.); John Wiley Sons Limited: Chichester, **2004**.
- [31] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; b) C. Quesnelle, T. Lihama, T. Aubert, H. Perrier, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2625; c) M. Watababem, M. Date, K. Kawanishi, T. Hori, S. Furnkawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 2637; d) A. J. Bridges, A. Lee, E. C. Maduakor, C. E. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7495; e) G. Katsoulos, S. Takagishi, M. Schlosser, *Synlett* **1991**, 731; f) S. Takagishi, G. Katsoulos, M. Schlosser, *Synlett* **1992**, 360.
- [32] a) C. Strohmman, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079; b) C. Strohmman, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453; c) C. Strohmman, B.C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149; d) C. Strohmman, D. H. M. Buchold, K. Wild, D. Schildbach in *Organosilicon Chemistry V*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.);

- Wiley-VCH: Weinheim, 2003, pp 155; e) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901.
- [33] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19d, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 15-83; b) M. Braun in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19d, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 932-958; c) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [34] a) S. T. Chadwick, R. A. Rennels, J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8640, b) F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9187; c) S. T. Chadwick, A. Ramirez, L. Gupta, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2259; d) A. S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6772.
- [35] a) M. P. Bernstein, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 789; b) M. P. Bernstein, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8008; c) S. Liao, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15114.
- [36] a) X. Sun, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2452; b) X. Sun, S. L. Kenkre, J. F. Remenar, J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4765; c) J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5573; d) M. P. Bernstein, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 789; e) M. P. Bernstein, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8008; f) J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4081.
- [37] A. C. Jones, A. W. Sanders, W. H. Sikorski, K. L. Jansen, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6060; b) H. J. Reich, W. H. Sikorski, J. L. Thompson, A. W. Sanders, A. C. Jones, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4003.
- [38] a) F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1477; b) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 827.
- [39] Beispiele für eine teilweise Zersetzung von Lithiumorganylen; a) A. E. H. Wheatley, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 265; b) K. M. Fromm, E. D. Gueneau, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1479; c) C. Lambert, F. Hampel, P. v. R. Schleyer, M. G. Davidson, R. Snaith, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 139; d) C. Strohmam, V. H. Gessner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 2285.
- [40] a) M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*; 3. durchgesehene Auflage; C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.); B. G. Teubner: Stuttgart, **2003**, 36.
- [41] N. G. Rondan, K. N. Houk, P. Beak, W. J. Zajdel, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4108.

- [42] a) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 373; b) D. J. Peterson, *Organomet. Chem. Rev.* **1972**, A7, 295; c) D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4027; d) R. E. Gawley, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5763; 3) C. Strohmann, B. C. Abele, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2378; f) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 721; g) F. Becke, F. W. Heinemann, T. Rüffer, P. Wiegeleben, R. Boese, D. Bläser, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 205; h) C. Bruhn, F. Becke, D. Steinborn *Organometallics* **1998**, 17, 2124; i) X. Tian, R. Fröhlich, T. Pape, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2005**, 24, 5294; j) X. Tian, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1442; k) A. R. Katritzky, M. Qi, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2647; und darin enthaltene Literatur.
- [43] a) F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 2081; b) S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1994**, 13, 5173; c) M. Schakel, M. P. Aarnts, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, 109, 305; d) G. W. Klumpp, H. Luitjes, M. Schakel, E. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 633; e) H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 483; f) J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3273.
- [44] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1201.
- [45] H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, *Tetrahedron* **1971**, 27, 905
- [46] A. Orechoff, M. Rabinowitch, R. Kolowanowa, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 621.
- [47] a) N. R. Norcross, J. P. Melbardis, M. F. Solera, M. A. Sephton, C. Kilner, L. N. Zakharov, P. C. Astles, S. L. Warriner, P. R. Blakemore, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7939; b) A. Dixon, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Org. Synth.* **2006**, 83, 141; c) H. Paulsen, C. Graeve, D. Hoppe, *Synthesis* **1996**, 141; d) A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 716; e) M. Paetow, M. Kotthaus, M. Grehl, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Synlett* **1994**, 1034; f) M. Schlosser, D. Limat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12342.
- [48] a) E.-U. Würthwein, K. Behrens, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 3459; b) J. G. Peters, M. Seppi, R. Fröhlich, B. Wibbeling, D. Hoppe, *Synthesis* **2002**, 381.
- [49] a) O. Zschage, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5657; b) O. Zschage, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 296; c) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 69; d) D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1024; e) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 321; f) H. Paulsen, C. Graeve, D. Hoppe, *Synthesis* **1996**, 141; g) W. Zeng, R. Fröhlich, D. Hoppe, *D. Tetrahedron* **2005**, 61, 3281.

- [50] a) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231; b) M. E. Kopach, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6764; c) P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552.
- [51] a) M. J. Dearden, C. R. Firkin, J.-P. R. Hermet, P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11870; b) J.-P. R. Hermet, D. W. Porter, M. J. Dearden, J. R. Harrison, T. Koplin, P. O'Brien, J. Parmene, V. Tyurin, A. C. Whitwood, J. Gilday, N. M. Smith, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3977; c) D. Stead, P. O'Brien, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1885.
- [52] C. Genet, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1376.
- [53] a) D. Stead, P. O'Brien, A. Sanderson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1409; b) J. L. Bilke, P. O'Brien, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6452.
- [54] M. J. McGrath, J. L. Bilke, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2607.
- [55] W. F. Bailey, P. Beak, S. T. Kerrick, S. Ma, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1889.
- [56] X. Li, L. B. Schenkel, M. Kozlowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 875.
- [57] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9075.
- [58] a) T. Aratani, T. Gonda, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *27*, 2265; b) T. Aratani, T. Gonda, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5453; c) D. Marquading, H. Klusacek, G. W. Gokel, P. Hoffmann, I. K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389; d) M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685; e) Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, K. Ohe, S. Uemera, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1172.
- [59] C. Metallinos, V. Snieckus, *Organic Letters* **2002**, *4*, 1953.
- [60] H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *38*, 4097
- [61] a) T. Mukaiyama, K. Soai, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1978**, 219; b) T. Mukaiyama, K. Soai, T. Sato, H. Shimizu, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1455; c) K. Soai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1978**, 491; d) J.-P. Mazaleyrat, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4585.
- [62] P. Rönholm, M. Södergren, G. Hilmersson, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3781.
- [63] J. Granander, J. Eriksson, G. Hilmersson, *Tetrahedron Asymm* **2006**, *17*, 2021.
- [64] a) A. Corruble, J.-Y. Valnot, J. Maddaluno, P. Duhamel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8266; b) A. Corruble, D. Davoust, S. Desjardins, C. Fressigne, C. Giessner-Prettre, A. Harrison-Marchand, H. Houte, M.-C. Lasne, J. Maddaluno, H. Oulyadi, J.-Y. Valnot, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15267; c) A. Corruble, J.-Y. Valnot, J. Maddaluno, P. Duhamel, *Tetrahedron Asymm.* **1997**, *8*, 1519.

- [65] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dorr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nissler, H.-A. Oei, M. Schmidt; *Helv. Chim. Acta*. **1977**, *60*, 301.
- [66] D. Seebach, W. Langer, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1701.
- [67] a) S. E. Denmark, N. Nakajima, O. J.-C. Nicaise, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8797; b) C. A. Gittins, M. North, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3789; c) S. Arrasate, E. Lete, N. Sotomayor, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2077; d) D. A. Pflum, D. Krishnamurthy, Z. Han, S. A. Wald, C. H. Senanayake, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 923.
- [68] a) D. Tanner, A. Harden, F. Johansson, P. Wyatt, P. G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 361; b) P. G. Andersson, F. Johansson, D. Tanner, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11549.
- [69] a) J.-C. Kizirian, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8893; b) J.-C.; Kizirian, N. Cabello, A. Alexakis, *A. Tetrahedron* **2005**, *61*, 8939; c) S. Gille, N. Cabello, J.-C. Kizirian, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1045.
- [70] N. Cabello, J.-C. Kizirian, A. Alexakis, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4639.
- [71] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561; c) S. Woodward, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1017.
- [72] Ausgewählte Beispiele: a) D. Seebach, G. Crass, E.-M. Wilka, D. Hilvert, E. Brunner, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2695; b) Y. Asano, A. Iida, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8973; c) Y. Asano, A. Iida, K. Tomioka, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 184; d) Y. Asano, M. Yamashita, K. Nagai, M. Kuriyama, K.-I. Yamada, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8493; e) F. Xu, R. D. Tillyer, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1651.
- [73] a) K. Tomioka, M. Shindo, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8266; b) M. Shindo, K. Koga, K. Tomioka, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9353; c) J.-C. Kizirian, *Chem. Rev. B*, **2008**, *108*, 140.
- [74] Beispiele zur asymmetrischen Carbolithierung: a) A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4237; b) J. P. Morken, M. T. Diduak, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6997; c) A. F. Houry, Z. Xu, D. A. Cogan, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943; d) J. P. Morken, M. T. Didiuk, M. S. Visser, A. H. Hoveyda *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3123; e) M. S. Visser, A. H. Hoveyda *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 4383; f) M. S. Visser, J. P. A. Harrity, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3779; g) L. Bell, R. J. Whitby, R. J. Jones, M. C. H. Standen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7139; h) D.Y. Kondakov, E.J. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10771; i) D. Y. Kondakov, E. J. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1577; j) I. Coldham,

- R. Hufton, D. J. Snowden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5322; k) M. Isaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7428; l) K. Kubota, M. Nakamura, M. Isaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5867.
- [75] S. Norsikian, I. Marek, J.-F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7523.
- [76] a) J. F. Larrox, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939; b) J.-C. Kizirian, N. Cabello, L. Pinchard, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8939.
- [77] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719.
- [78] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876.
- [79] E. Keller, Schakal99, Universität Freiburg (Germany): Freiburg **1999**.
- [80] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, *MOLEKEL 4.0*, Manno (Switzerland), **2000**.
- [81] a) R. Knorr, T. P. Hoang, H. Noth, G. Linti, *Organometallics* **1992**, *11*, 2669; b) A. Furstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 440; c) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, J. H. Van Lenthe, *Organometallics* **1991**, *10*, 1623; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1989**, *8*, 1696.
- [82] a) Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch; b) Gaussian 03 (Revision B.04), M. J. Frisch et al.; c) Gaussian 03 (Revision C.02), M. J. Frisch; d) Gaussian 03 (Revision D.01), M. J. Frisch et al.; e) Gaussian03 (Revision E.01), M. J. Frisch et al.; Vollständige Zitate, siehe Anhang.
- [83] a) P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1997**, 2143; b) R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430; c) J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *463*, 463; d) M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 172.
- [84] a) J. D. Roberts, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1658; b) W. Fuhrer, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1133; c) J. J. Fitt, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 4029.
- [85] a) S. T. Chadwick, R. A. Rennels, J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8640; b) S. T. Chadwick, A. Ramirez, L. Gupta, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2259; c) F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9187; d) P. G. Williard, Q.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3380; e) M. Eiermann, K. J. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 135; f) J. B. Gill, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1127; g) H. J. Adler, L. Lochmann, D. T. Dotcheva, C. B. Tsvetanov, *Makromolecules* **1986**, *187*, 1253; h) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*,

- 693; i) D. B. Collum, A. J. McNeil, A. Ramirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3002.
- [86] Vier Amine können ein *tert*-Butyllithium-Dimer aus sterischen Gründen nicht koordinieren.
- [87] X. Tian, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 307.
- [88] a) D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176; b) R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327.
- [89] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929.
- [90] Weitere Molekülstrukturen mit drei Lithiumzentren: a) B. Walfort, R. Bertermann, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1424; b) A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2006**, *1185*, 454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 440; c) A. Antinolo, C. Huertas, I. del Hierro, M. F. Lappert, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, E. Villasenor, *Organometallics* **1998**, *17*, 5874; d) T. Gebauer, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1444.
- [91] a) R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430; b) D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157.
- [92] Manuskript in Bearbeitung.
- [93] a) A. Seggio, F. Chevallier, M. Vaultier, F. Mongin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6602; b) M. Linnert, C. Bruhn, T. Ruffer, H. Schmidt, D. Steinborn, *Organomet.* **2004**, *23*, 3669; c) D. R. Anderson, N. C. Faibish, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7553; d) R. A. Rennels, A. J. Maliakal, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 421; e) D. R. Hay, Z. Song, S. G. Smith, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8145; f) F. Gohier, A.-S. Castanet, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1501.
- [94] A. Hildebrand, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2006**, 967.
- [95] V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412.
- [96] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *E65*, o383.
- [97] Beispiele für Unterschiede zwischen TMEDA und TEEDA: a) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448; b) Craseoue, G.; Abadie, M.; Schue, F. *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 747; c) A. M. Costa, C. Jimeno, J. Gavenonis, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6929; d) K. Takai, S. Toshikawa, A. Inoue, R. Kokumai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12990.
- [98] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381.
- [99] Für Beispiele von Lithiumamidstrukturen vergleiche: a) C. Sun, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7829; b) D. Neculai, H. W. Roesky, A. M.

- Neculai, J. Magull, R. Herbst-Irmer, B. Walfort, D. Stalke, *Organometallics* **2003**, *22*, 2279; c) P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4981. d) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302; e) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3416. f) P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1.
- [100] G. Boche, J. C. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697.
- [101] A. Maercker, W. Demuth, *Angew. Chem.* **1973**, *2*, 90.
- [102] A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7345.
- [103] a) E. J. Corey, S. Sarshar, M. D. Azimioara, R. C. Newbold, M. C.; Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7851; b) G. Fraenkel, J. Gallucci, H. S. Rosenzweig, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 677.
- [104] a) M. J. Johansson, L. Schwartz, M. Amedjkouh, N. Kann, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1894; b) M. J. Johansson, L. Schwartz, M. Amedjkouh, N. Kann, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3531.
- [105] a) H. J. C. Yeh, S. K. Balani, H. Yagi, R. M. E. Greene, N. D. Sharma, D. R. Boyd, D. M. Jerina, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5439; b) L. M. Sweeting, D. C. Crans, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2273.
- [106] http://www.wacker.com/internet/noc/Products/P_SilanSilox/P_Alkoxyasilane/
- [107] Beispiele für asymmetrische Synthesen mit Si-chiralen Verbindungen: a) G. T. Notte, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6676; b) S. Shirakawa, R. Berger, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2858; c) S. Shirakawa, P. J. Lombardi, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9974; d) S. E. Denmark, T. Wynn, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13405; e) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7800.
- [108] C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766.
- [109] a) C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780; b) C. Strohmann, C. Däschlein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2499, c) C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *E64*, o1950; d) L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619; b) L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7051; c) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 176; d) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159.
- [110] D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190.

- [111] a) C. Sylđatk, A. Stoffregen, A. Brans, K. Fritsche, H. Andree, F. Wagner, H. Hengelsberg, A. Tafel, F. Wuttke, H. Zilch, R. Tacke, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1988**, 542, 330; b) P. Huber, S. Bratovanov, S. Bienz, C. Sylđatk, M. Pietzsch, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, 7, 69.
- [112] V. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1965**, 6, 683; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1965**, 4, 201.
- [113] a) C. Däschlein, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund **2009**; b) C. H. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, Manuskript eingereicht.
- [114] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9075.
- [115] W.-P. Leung, K. S. M. Poon, T. C. W. Mak, Z.-Y. Zhang, *Organometallics* **1996**, 15, 3262.
- [116] D. Schildbach, C. Strohmann, in *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Z. Rappoport and I. Marek (Hrsg.); Wiley, Chichester, **2004**, pp. 941-996.
- [117] Y. Morisaki, H. Imoto, Y. Ouchi, Y. Nagata, Y. Chujo, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1489.
- [118] a) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1057; b) P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4395.
- [119] S. Norsikian, I. Marek, S. Klein, J. F. Poisson, J. F. Normant, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2055.
- [120] a) T. Tricotet, P. Fleming, J. Cotter, A.-M. L. Hogan, C. Strohmann, V. H. Gessner, D. I. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3142.
- [121] a) A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* **2008**, 3839; b) J. Cotter, A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1493.
- [122] a) A. L. Hogan, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10360; b) A. L. Hogan, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2503; c) A.-M. L. Hogan, T. Tricotet, A. Meek, S. S. Khokhar, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6041.
- [123] a) M. J. Jin, V. B. Takale, M. S. Sarkar, Y. M. Kim, *Chem. Commun.* **2006**, 663; b) W.-P. Deng, S.-L. You, X.-L. Hou, L.-X. Sai, Y.-H. Yu, W. Xia, J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6508; c) L. Xiao, W. Weissensteiner, K. Mereiter, M. Widhalm, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2206; d) J.-H. Lee, S.-U. Son and Y.-K. Chung, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 2109; e) R.-J. Kloetzing, M. Lotz, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 255; f) A. Farrell, R. Goddard, P. J. Guiry, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4209.
- [124] a) T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1138; b) A. Togni, N. Bieler, U. Burckhardt, C. Kollner, G. Pioda, R. Schneider, A. Schnyder, *A. Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1531; c) W. Chen, W. Mbafor, S. M. Roberts, J. Whittall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3922; d) F. Rebiere, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 568; e) O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5835; f) T. Sammakia, H. A. Latham, H. A. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6002; f) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett.* **1995**, 74; g) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79.
- [125] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5389.
- [126] a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147; b) J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 602; c) H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* **2001**, 43, 49.
- [127] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, 5, 2362.
- [128] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615; b) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [129] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1990**.
- [130] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [131] Der Ethertrennungsgang wird häufig als Aufarbeitungsschritt zum Trennen von Aminen von Verbindungen ohne Stickstofffunktionen verwendet. Das Reaktionsgemisch wird hierbei zunächst angesäuert ($\text{pH} \approx 1$), wodurch das protonierte Amin als Ammoniumsalz in die wässrige Phase übergeht und weitere organische Bestandteile in der organischen Phase verbleiben. Nach mehrmaligen Waschen der organischen Phase mit HCl-Lösung wird die saure, wässrige Phase alkalisch gemacht ($\text{pH} \approx 11$) und dadurch das Amin in die organische Phase überführt. Die wässrige Phase wird nun mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigte organische Phase zur weiteren Aufarbeitung verwendet.
- [132] A. Alexakis, A.-S. Chauvin, R. Stouvenel, E. Vrancken, S. Mutti, P. Mangeney, *Tetrahedron* **2001**, 12, 1171.
- [133] S. C. Benson, P. Cai, M. Colon, M. A. Haiza, M. Tokles, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5335.
- [134] C. Strohmam, V. H. Gessner, S. Koller, A. Damme, C. Däschlein, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, E64, o687.
- [135] a) F. Roger Benn, J. C. Briggs, Charles A. McAuliffe, *Dalton Trans.* **1984**, 293; b) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Horing, W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 449, 213.

Curriculum Vitae Viktoria H. Geßner

Persönliche Daten

Name: Viktoria Hildegard Geßner
Geburtsdatum: 15.10.1982
Geburtsort: Würzburg
Eltern: Edgar Geßner
Margarete Geßner (geb. Landwehr)

Schulausbildung

1989 – 1993 Grundschule Unterwittighausen
1993 – 2002 Martin-Schleyer-Gymnasium Lauda-Königshofen
18.06.2002 Abiturprüfung mit dem Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife:
Notendurchschnitt von 1.0.

Preise in den Fächern Latein, Chemie und Mathematik, Auszeichnung
durch den Rotary Club Bad Mergentheim für ehrenamtliches
Engagement (Schülermitverwaltung, Abiturzeitung, Big Band, etc.).

Wissenschaftlicher Werdegang

16.08.2002 Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg.
12.08.2004 Vordiplom mit einem Notendurchschnitt von 1.1.
10/2004 Hauptstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
02/05-04/05 Forschungspraktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Schmuck
(Universität Würzburg) zum Thema „Aminosäurerezeptoren und
Zwitterionen auf Furan- und Pyrrolbasis“.
08/05-10/05 Zweimonatiges Forschungspraktikum an der University of Denver/ CO
(USA) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Donald Stedman zum Thema „On-
Road Remote Sensing of Heavy-duty Diesel Truck Emissions“.
07/2006 Diplomprüfung mit der Note „sehr gut“ in allen drei Prüfungsfächern.

- 08/06-01/07 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Strohmann mit dem Thema „Einblicke in die Struktur/Reaktivitäts-Beziehung bedeutender Lithiumorganischer Verbindungen und ihrer Aggregate“.
- 30.01.07 Beendigung des Chemie-Diplom-Studiums nach 9 Fachsemestern mit einer Gesamtnote von 1.15.
- 03/2007 Beginn der Promotionsarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Strohmann. Damit verbunden ein Auslandsaufenthalt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Donal O'Shea am University College Dublin (*Irland*), sowie der Besuch zahlreicher internationaler Konferenzen unter aktiver Beteiligung.
- Seit 11/2008 Weiterführung der Dissertation an der Technischen Universität Dortmund.

Stipendien und Preise

- 2005-2006 Förderung des Hauptstudiums durch die Heinrich-Böll-Stiftung.
- 2007-2009 Promotionsstipendium durch den Fonds der Chemischen Industrie.
- 2007 Fakultätspreis der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg für herausragende Leistungen im Diplom.
- 2007 Karl-Ziegler-Tagungsstipendium für die Teilnahme am GDCh-Wissenschaftsforum 2007 in Ulm.
- 2008 DSM Science and Technology Award South (Finalist).
- 2008 Karl-Ziegler-Tagungsstipendium für die Teilnahme am EuCheMS Chemistry Congress in Turin (Italien).
- 2008 European Young Chemist Award (Silver medal).
- 2009 Preis für den besten Vortrag am Tag der Chemie (TU Dortmund).

Verfasste wissenschaftliche Publikationen

- 1) *Remote Sensing of In-Use Heavy-Duty Diesel Trucks*, D. A. Burgard, G. A. Bishop, D. H. Stedman, V. H. Gessner, C. Daeschlein, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 6938-6942.
- 2) *Von dem Alkyllithium-Aggregat $[(n\text{BuLi})_2\cdot\text{PMDTA}]_2$ zu lithiiertem PMDTA*, C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4650-4653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4566-4569.
- 3) $\{[(\text{C}_7\text{H}_7\text{LiO})_6\cdot(\text{thf})_2\cdot(\mu\text{-diglyme-}\kappa\text{O},\kappa\text{O}')]\text{Li}_2\text{O}\}$ – an $\mu^6\text{-O}^{2-}$ ion encapsulating aryllithium compound, C. Strohmann, V. H. Gessner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2285-2287.
- 4) *Crystal Structures of the Chiral Diamine (R,R)-TMCDAs with the Commonly Used Alkyllithium Bases Methyllithium, iso-Propyllithium and sec-Butyllithium*, C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8952-8953.
- 5) α -Lithiierung von chiralem (R,R)-TMCDAs über monomeres *t*BuLi-(R,R)-TMCDAs, C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8429-8432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8281-8283.
- 6) (1*R*,2*R*)-*N,N'*-dimethylcyclohexane-1,2-diamine, C. Strohmann, V. H. Gessner, S. Koller, A. Damme, C. Däschlein, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* **2008**, E64, o687.
- 7) *Crystal Structures of n-BuLi Adducts with (R,R)-TMCDAs and the Consequences for Deprotonation Reactions*, C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11719-11725.
- 8) $[(t\text{BuLi})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]$: A Coordinated *tert*-Butyllithium Triangle as Intermediate of the Triazine Deprotonation, C. Strohmann, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1929-1934.
- 9) *iso*-Propyllithium Diamine Adducts: From a Non Symmetric Aggregate to Monomeric *i*PrLi-(1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetraethylcyclohexane-1,2-diamine, C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381-3383.
- 10) *Lithiation of TMEDA and its Higher Homologous TEEDA: Understanding Observed α - and β -Deprotonation*, V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14412-14413.
- 11) (*S*)-1,2-Dimethyl-1,1,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilane \times HCl, C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, E64, o1950.

- 12) *2-[(2-Hydroxy-2,2-diphenylethyl)(methyl)amino]-N,N-dimethylethanaminium bromide*, V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, E65, o383.
- 13) *Structure Formation Principles and Reactivity of Organolithium Compounds*, V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320–3334.
- 14) *Formation of Extended 1D and 2D Coordination Polymers in Tetrathioether Complexes of Mercury(II) and Copper(I): Crystal Structures of $[\{\text{Ge}(\text{CH}_2\text{SPh})_4\}\text{HgBr}_2]_n$ and $[\{\text{Ge}(\text{CH}_2\text{SPh})_4\}(\text{Cu}_2\text{I}_2)]_n$* , H. N. Peindy, F. Guyon, A. Khatyr, M. Knorr, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, DOI: 10.1002/zaac.200900003.
- 15) *Selective Vinyl C-H Lithiation of cis-Stilbenes*, T. Tricotet, J. Cotter, P. Fleming, A.-M. L. Hogan, C. Strohmann, V. H. Gessner, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3142–3143.
- 16) *(2,2-Dichlorovinyl)ferrocene*, C. Sébastien, G. Laurent, M. Knorr, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, E65, m334.
- 17) *(1R,2R)-N,N'-Diisobutyl-N,N'-dimethylcyclohexane-1,2-diamine*, P. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, E65, o956.

Sonstige Veröffentlichungen

- 1) *Erste Chem-SyStM war großer Erfolg – Studierende organisierten Tagung mit Posterausstellung*, Viktoria Geßner in *Nachr. Chem.* **2008**, 56, 209.

Vorträge

- 1) *Studien zu Struktur- und Reaktivitätsbeziehungen bedeutender Lithiumorganyle*, V. H. Gessner, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm **2007**, Vortrag YSC_4.
- 2) *Diamin-koordinierte Lithiumalkyle – von der Struktur zur gezielten Funktionalisierung*, V. H. Gessner, C. Strohmann, Stipendiatentreffen des Fonds der Chemischen Industrie, Karlsruhe **2007**, Vortrag Nr. 4.

- 3) *How does α -lithiation of tertiary methylamines take place? Experiment and Theory*, V. H. Gessner, C. Strohmann, ChemSyStM 2008, Würzburg, **2008**, Kurzvortrag 7.
- 4) *How does α -lithiation of tertiary methylamines take place? Experiment and Theory*, V. H. Gessner, C. Strohmann, 10. Frühjahrssymposium, Rostock **2008**, Vortrag O-11.
- 5) *Experimental Charge Density Studies of Organolithium Compounds*, V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, H. Ott, D. Stalke, 5th European Charge Density Meeting, Gravedona (Italien), **2008**, DFG-2.
- 6) *Lithiated Building Blocks: From Understanding Molecular Processes to Synthetic Applications*, V. H. Gessner, DSM Science and Technology Award Ceremony (Schweiz), **2008**.
- 7) *α -Lithiated Methylamines as Powerful Building Blocks: From the Molecular Structure to Asymmetric Synthesis*, V. H. Gessner, 2nd EuCheMS Chemistry Congress (European Young Chemist Award), Turin (Italien), **2008**.
- 8) *Lithiation Reactions of Nitrogen Ligands: From Understanding Selective Deprotonations to Synthetic Applications*, V. H. Gessner, C. Strohmann, ChemSyStM 2008, Würzburg, **2008**, Kurzvortrag 4.
- 9) *Stickstoffliganden in der Organolithiumchemie: Von Selektiven Deprotonierungsreaktionen zu Asymmetrischer Synthese*, V. H. Gessner, C. Strohmann, 2. Tag der Chemie, Dortmund, **2008**, V-7.

Posterpräsentationen

- 1) V. H. Gessner, C. Strohmann, 9. JCF-Frühjahrssymposium, Chemnitz **2007**, Poster 62.
- 2) V. H. Gessner, C. Strohmann, 9. JCF-Frühjahrssymposium, Chemnitz **2007**, Poster 51.
- 3) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, V. H. Gessner, H. Ott, U. Flierler, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC, Kanada) **2007**, Poster 8.
- 4) V. H. Gessner, C. Däschlein, M. Schütz, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC, Kanada) **2007**, Poster 16.
- 5) V. H. Gessner, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC, Kanada) **2007**, Poster 17.
- 6) V. H. Gessner, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC, Kanada) **2007**, Poster 24.

- 7) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, V. H. Gessner, H. Ott, U. Flierler, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, 8th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-8), Madison (WI, USA) **2007**, Poster 11.
- 8) V. H. Gessner, C. Strohmann, 8th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-8), Madison (WI, USA) **2007**, Poster 17.
- 9) V. H. Gessner, C. Strohmann, 8th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-8), Madison (WI, USA), **2007**, Poster 18.
- 10) V. H. Gessner, C. Strohmann, 4th European Silicon Days, Bath, England **2007**, Poster 32.
- 11) V. H. Gessner, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm **2007**, Poster WÖH_050.
- 12) V. H. Gessner, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm **2007**, Poster WÖH_052.
- 13) V. H. Gessner, C. Däschlein, M. Schütz, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm **2007**, Poster WÖH_053.
- 14) V. H. Gessner, C. Strohmann, K. Strohfeldt, N. Kocher, D. Leusser, H. Ott, D. Stalke, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm **2007**, Poster KRIST_004.
- 15) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, V. H. Gessner, H. Ott, U. Flierler, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm **2007**, Poster KRIST_005.
- 16) V. H. Gessner, C. Strohmann, Chem-SyStM 2007, Würzburg **2007**, Poster 20.
- 17) V. H. Gessner, C. Strohmann, K. Strohfeldt, N. Kocher, D. Leusser, H. Ott, D. Stalke, 5th European Charge Density Meeting, Gravedona (Italien), **2008**, P02.
- 18) V. H. Gessner, C. Strohmann, Nitrogen Ligands Conference 2008, Garmisch-Partenkirchen, **2008**, Poster 29.
- 19) V. H. Gessner, C. Strohmann, 2nd EuCheMS Chemistry Congress, Turin (Italien), **2008**, Poster 1.1-19.
- 20) V. H. Gessner, C. Strohmann, 2nd EuCheMS Chemistry Congress, Turin (Italien), **2008**, Poster 1.1-20.
- 21) V. H. Gessner, C. Strohmann, Chem-SyStM 2008, Würzburg **2008**, Poster 4.
- 22) P. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, Chem-SyStM 2008, Würzburg **2008**, Poster 5.
- 23) P. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, 2. Tag der Chemie, Dortmund **2009**, Poster 35.
- 24) P. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, JCF-Frühjahrssymposium, Essen, **2009**, Poster 42.
- 25) V. H. Gessner, C. Strohmann, JCF-Frühjahrssymposium, Essen, **2009**, Poster 55.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Lithiumorganische Verbindungen Von der Struktur-Reaktivitätsbeziehung zu vielseitigen Synthesebausteinen und ihrer Anwendung

selbstständig durchgeführt, angefertigt und verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden hierbei von mir nicht verwendet.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Dortmund, den 27. April 2009

Viktoria Geßner