

Technische Universität Dortmund
Anorganische Chemie

**ÜBER DIE REAKTIVITÄT GEZIELT AUSGEBILDETER
LITHIUMALKYLAGGREGATE**

–

**VON „FRUSTRIERTEN“ AGGREGATEN ZUM
LITHIUMHYDRID-TRANSFER**

Dissertation

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

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

vorgelegt von

M. Sc. Johannes Kleinheider
geb. am 15.01.1996 in Düsseldorf

Dortmund 2023

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. DR. CARSTEN STROHMANN in der Zeit von April 2019 bis September 2023 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 26. September 2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. DR. CARSTEN STROHMANN
2. Gutachterin: Prof. DR. VIKTORIA DÄSCHLEIN-GESSNER
3. Gutachter: Prof. DR. MATTHIAS WESTERHAUSEN

Prüfer des örtlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. DR. CARSTEN STROHMANN
2. Prüferin: Prof. DR. VIKTORIA DÄSCHLEIN-GESSNER

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. DR. CLAUS CZESLIK

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 08. Dezember 2023

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits im Zuge von Kooperationen in den folgenden Publikationen und Abschlussarbeiten veröffentlicht:

F. Otte, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2020**.

F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4133–4137.

A. Seymen, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2021**.

F. Otte, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, F. Busse, R. Wang, N. M. Kreienborg, C. Merten, U. Englert, C. Strohmann, *ACS Omega* **2023**, *8*, 21531–21539.

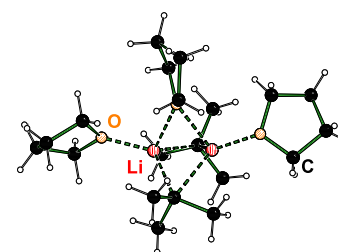
A. Hermann, R. Seymen, L. Brieger, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, e202302489; *Angew. Chem.* **2023**, e202302489.

J. Wattenberg, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2023**.

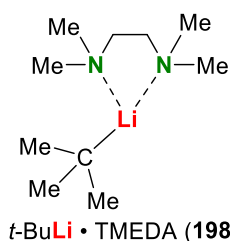
Die Nutzungsrechte der Verlage erlauben die Verwendung des publizierten Bild- und Textmaterials innerhalb dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Verständnis von **Aggregation** und **Reaktivität** in ihrem direkten **Zusammenhang** ausgeweitet werden. Dabei wurde das Konzept der „**frustrierten**“ **Aggregation** entwickelt. Dieses baut auf der Annahme auf, dass sich durch die gezielte Anwendung von **stöchiometrischen Mengen** an Liganden in **unpolarer, aprotischer Lösung** eine **gezielte Aggregation** erreichen lässt, die die **Öffnung einer Koordinationsstelle** über das Spalten einer **schwachen Koordination** ermöglicht. Auf diese Weise lässt sich eine **ungewöhnlich hohe Zugänglichkeit** einer freien Koordinationsstelle am Lithiumalkyl erreichen, die eine **ungewöhnlich hohe Reaktivität** des Aggregates zur Folge hat. Die Überlegungen beruhen auf dem CIP-Effekt, welcher die Reaktivität und Selektivität von Lithiumalkylreaktionen mit der entsprechenden Vorkoordination oder auch dem Prälithierungskomplex verbindet. Folglich konnten auch **statistische Einflüsse** bei der Bildung von **Vorkoordinationen** beobachtet werden, welche bei energetisch geringen Unterschieden zwischen den jeweiligen Komplexen auftraten und in **Abhängigkeit zum Aggregationsgrad** der reaktiven Spezies standen. Im Zuge der Untersuchungen wurden hauptsächlich die reaktiven Mischungen bestehend aus **tert-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF** sowie **tert-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA** in **n-Pentan-Lösung** verwendet. Dabei konnte die Aggregation von *t*-BuLi mit unterschiedlichen Mengen an Tetrahydrofuran durch eine Kombination aus **Einkristallröntgenstrukturanalysen, quantenchemischen Berechnungen** und **in situ FTIR-Untersuchungen** vollständig aufgeklärt werden. Dabei kommt es bei der Verwendung von weniger als 2.5 Äquivalenten THF zur Ausbildung einer **überbrückten Dimerstruktur 15**, welche zwei Lithium-*tert*-Butyl-Ionenpaare sowie drei THF-Liganden aufweist. Durch das **Umklappen des überbrückenden THF-Liganden** wird der Zugang zu einer **freien Koordinationsstelle** ermöglicht. Im Fall des Liganden TMEDA musste durch die Analogie der Vorkoordinationen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen und den Ergebnissen der experimentellen Reaktivitätsstudien ein Rückschluss auf die reaktive Spezies vollzogen werden. Dabei wurde eine **monomere, reaktive Spezies 198** vermutet, welche über eine **freie Koordinationsstelle** verfügt und über eine Annäherung zweier Strukturen von **198** stabilisiert wird. Die erwähnten Reaktivitätsstudien zeigten eine **stark erhöhte Reaktivität** der verwendeten, reaktiven Mischungen gegenüber anderen **Äquivalenzzahlen der Liganden**, wobei sich jedoch auch die Stabilisierung der jeweiligen, lithiierten Intermediate als Einflussfaktor für eine erfolgreiche Umsetzung zeigte. Grundsätzlich wurde bei der Verwendung des Liganden **TMEDA** zumeist ein **höherer Umsatz**, welcher sich auf eine geringere Tendenz zum Ablauf von Nebenreaktionen zurückführen ließ, sowie ein **höherer Einfluss der Statistik**, welcher auf die Bildung der monomeren, reaktiven Spezies **198** hinwies, beobachtet. Anhand des **Hexamethylacetons** konnte schließlich das Verständnis der gezielten Aggregatbildung erweitert werden, indem durch die **sterische Überfrachtung in der Vorkoordination** der Ablauf einer Additionsreaktion an das Keton unterbunden werden konnte. Stattdessen war es möglich eine **selektive Lithiumhydrid-Transferreaktion** zu beobachten, die auch mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Durch die Zuhilfenahme quantenchemischer Berechnungen konnte der **Reaktionsmechanismus** dieses meist übersehenen Reaktionstypus aufgeklärt werden. Zudem konnte mit der **erstmaligen Kristallisation einer PETERSON-Olefinierungsvorstufe** der Grundstein für weiterführende Untersuchungen dieser Olefinierungsmethode gelegt werden, die gleichzeitig die **Hauptanwendung** eines Großteils der dargestellten Verbindungen dieser Arbeit darstellt.



$(t\text{-BuLi})_2 \cdot \text{THF}_3$ (15)

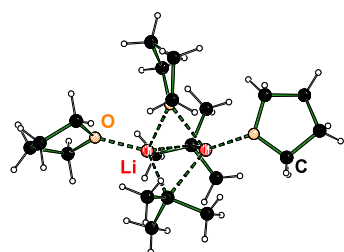


$t\text{-BuLi} \cdot \text{TMEDA}$ (198)

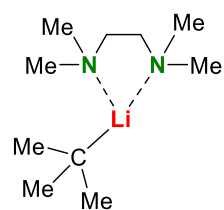
Abbildung 0.1: Molekülstruktur der überbrückten Dimerstruktur **15** im Kristall (oben). Vermutete, monomere, reaktive Spezies **198** (unten).

Short Abstract

In the context of this work, the understanding of **aggregation** and **reactivity** in their direct **relationship** was extended. The concept of "**frustrated**" aggregation was developed. This is based on the assumption that targeted aggregation can be achieved by applying **stoichiometric amounts of ligands** in a **non-polar, aprotic solution**, allowing the **opening of a coordination site** via the cleavage of a **weak coordination**. In this way, an **unusually high accessibility** of a free coordination site on the lithium alkyl can be achieved, resulting in an **unusually high reactivity** of the aggregate. The considerations are based on the CIP effect, which links the reactivity and selectivity of lithium alkyl reactions to the corresponding precoordination or even prelithiation complex. Consequently, **statistical influences** in the formation of **precoordinations** could be observed, which occurred at energetically small differences between the respective complexes and **depended on the degree of aggregation** of the reactive species. In the course of the studies, mainly the reactive mixtures consisting of **tert-butyllithium and two equivalents of THF** as well as **tert-butyllithium and one equivalent of TMEDA** in *n*-pentane solution were used. In this work,



(*t*-BuLi)₂ · THF₃ (15)



t-BuLi · TMEDA (198)

Figure 0.1: Molecular structure of the bridged dimer structure **15** in the crystal (top). Presumed monomeric reactive species **198** (bottom).

the aggregation of *t*-BuLi with different amounts of tetrahydrofuran was **fully elucidated** by a combination of **single crystal X-ray structural analysis, quantum chemical calculations, and *in situ* FTIR studies**. In this work, the use of less than 2.5 equivalents of THF leads to the formation of a **bridged dimer structure 15**, which has two lithium-*tert*-butyl ion pairs and three THF ligands. **Flipping the bridging THF ligand** provides access to a **vacant coordination site**. In the case of the ligand TMEDA, the analogy of the pre-coordinations in combination with quantum chemical calculations and the results of experimental reactivity studies had to lead to a conclusion about the reactive species. A **monomeric reactive species 198** was assumed to have a **free coordination site** and to be stabilized by **198** via a convergence of two structures. The reactivity studies mentioned above showed a **strongly increased reactivity** of the used reactive mixtures compared to other **equivalent numbers of ligands**, but the stabilization of the respective lithiated intermediates was also shown to be an influencing factor for a successful conversion. In general, when the ligand **TMEDA** was used, a **higher conversion** was mostly observed, which could be attributed to a lower tendency for side reactions to occur, as well as a **higher influence of the statistics** indicating the formation of the monomeric reactive species **198**. Finally, using **hexamethylacetone**, it was possible to extend the understanding of targeted aggregate formation by preventing the occurrence of an addition reaction to the ketone by **steric overloading in the precoordination**. Instead, a **selective lithium hydride transfer reaction** was observed, which could also be followed by *in situ* FTIR spectroscopy. With the help of quantum chemical calculations, the **reaction mechanism** of this mostly overlooked reaction type could be elucidated. In addition, the **first crystallization of a PETERSON olefination precursor** laid the foundation for further investigations of this olefination method, which is also the **main application** of most of the compounds presented in this work.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich im Laufe der Promotion und auch des gesamten Studiums begleitet und unterstützt haben:

Allen voran möchte ich Herrn Prof. DR. CARSTEN STROHMANN für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis zu absolvieren, herzlich danken. Seit Beginn meiner Bachelorarbeit vor mehr als sechs Jahren habe ich eine unvergessliche Zeit in deiner Arbeitsgruppe gehabt in der du mich persönlich wie fachlich immer wieder individuell gefördert und gefordert hast. Auch die Möglichkeit mich selbst anhand meiner fachlichen Interessen frei entwickeln zu können, rechne ich dir hoch an. Vielen Dank für die Zeit und dein Vertrauen!

Mein Dank geht zudem an Frau Prof. DR. VIKTORIA DÄSCHLEIN-GESSNER für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie auch für die thematische Grundsteinlegung im Bereich der Alkylolithium-chemie, auf der meine Arbeit der letzten vier Jahre in großen Teilen aufbaut.

Ein großer Dank geht zudem an Herrn Prof. DR. WOLF HILLER, Herrn DR. BASTIAN GRABE, Herrn ANDRÉ PLATZEK und die gesamte NMR-Abteilung für die vermittelte Expertise und die Unterstützung im Bereich der NMR-Spektroskopie. Dabei möchte ich vor allem ANDRÉ dafür danken, dass du dich so verantwortungsvoll um das NMR-Gerät gekümmert hast und bei jeder (mess)-technischen Frage weiterhelfen konntest. Zudem hast du mich schon früh im Bachelorstudium unter deine Fittiche genommen und mich mein gesamtes Studium begleitet, vielen Dank dafür. Im Bereich der NMR-Spektroskopie komme ich nicht umher, Herrn Prof. DR. GUIDO CLEVER und dem gesamten CLEVER LAB für die vielen und vor allem langen Messzeitenslots zu danken, ohne die die Durchführung der 1D-NMR-Titrationen nicht möglich gewesen wären.

Im Bereich IT-Support möchte ich mich herzlich bei SVEN BUIJSSEN, MARTIN URBAN und dem gesamten *LiDO3*-Team bedanken. Ohne Ihre Flexibilität und Ihren Support, was die Anpassungen und Reperaturen der Nodes anbelangt, wäre ein Großteil der quantenchemischen Berechnungen in dem erfolgten Umfang undenkbar gewesen. An gleicher Stelle sei auch die Elektronik- und IT-Werkstatt der Fakultät *Chemie und Chemische Biologie* unter der Leitung von Herrn RALF MASERSKI und seinem Stellvertreter NILS SCHNEIDER genannt. Danke, für die großartige Zusammenarbeit und die Unterstützung bei meinen IT-Aufgaben in der Arbeitsgruppe.

Ebenfalls möchte ich mich bei der Glaswerkstatt der Fakultät *Chemie und Chemische Biologie* für die zuverlässige Durchführung jeglicher Sonderwünsche, wie das fachmännische Kürzen zu langer NMR-YOUNG-Tubes bedanken.

Ein großer Dank meinerseits geht zudem an FELIX und meine Kooperationspartner Herr Prof. DR. ULRICH „ULLI“ ENGLERT, Frau DR. RUIMIN WANG, Herr Prof. DR. CHRISTIAN MERTEN, Frau DR. NORA M. KREIENBORG und Frau FRANZISKA BUSSE. Vielen Dank für die schöne und unkomplizierte Zusammenarbeit. Unsere zum Teil stundenlangen Zoom-Konferenzen waren stets unterhaltsam. Vor allem hab ich, lieber ULLI, liebe RUIMIN, aber unsere Treffen in Aachen und Dortmund genossen, als diese endlich wieder möglich waren.

Keine wissenschaftliche Arbeit ist ohne finanzielle Hilfe nötig. Für mich war es eine große Ehre von den *Fonds der Chemischen Industrie* im Rahmen eines KEKULÉ-Promotionsstipendiums unterstützt worden zu sein. Vielen Dank an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung.

Für die Organisation der Chemikalien- und Materialenausgabe, geht mein Dank an Frau ALEXANDRA KLAUKE, Frau JANA NOLTE und Herrn JANNIK ENGEL. Danke auch für die verlässliche Unterstützung in den AC-Praktika.

Im Bereich der Praktika geht mein Dank auch an Frau DR. GABRIELE TRÖTSCHER-KAUS. Danke für dein Vertrauen, was du mir schon früh im Studium gabst und mir so die Möglichkeit bereitetest, mich persönlich als Betreuer zu entwickeln. Ich habe viel gelernt, Dankesehr.

Bevor ich mein Wort des Dankes an die Mitglieder der Arbeitsgruppe STROHMANN richte, möchte ich eine Person ohne die nicht nur meine Arbeit, sondern das gesamte Arbeiten im AK STROHMANN absolut unmöglich wäre, an dieser Stelle besonders hervorheben. Vielen Dank JESSICA WEGGE für ALLES. Hier eine Liste anzuführen ist denke ich zwecklos, da ich vermutlich ohnehin die Hälfte vergessen würde, wofür ich dankbar bin, und wo wir gerade dabei sind: Mittlerweile geht mein Dank ja an Frau VOß. Ich wünsche dir von Herzen alles Gute für deine und vor allem auch für eure gemeinsame Zukunft!

Meinen ersten Bezugspersonen in der Arbeitsgruppe Frau DR. HELENE GILLNER und Herrn DR. PEDRO EMILIO BRAUN STREB möchte ich meinen Dank aussprechen. Ohne deine Hartnäckigkeit, lieber PEDRO, wäre ich vermutlich nicht einmal in der Anorganischen Chemie gelandet und hätte viele Erfahrungen und Erlebnisse verpasst, die ich jetzt für unersetzlich halte. Danke, dass du an mich geglaubt hast und für die schöne, wenn auch kurze, Zeit in der wir zusammen „gearbeitet“ haben. ELENA, du hast mir sehr viel beigebracht, was auch weit über die Grenzen der Chemie hinaus geht. Ich bin dir für deine Betreuung und Prägung sehr dankbar und bin noch heute kurz irritiert, wenn im Labor gepiffen wird.

Ausgehend von den Personen die mich geprägt haben möchte ich meinen Dank nun an die Studierenden richten, die ich prägen durfte. Dabei geht mein Dank vor allem an meine beiden Bachelorstudenten TOBIAS SCHRIMPF und TRISTAN MAIRATH, welche sich auch bereit erklärten Teile dieser Arbeit mit gezücktem Rotstift nach Fehlern zu durchforsten. Ihr beide kamt in ganz unterschiedlichen Phasen meiner Promotion in meine Obhut und habt grandiose Arbeit geleistet, welche meine Forschung vielfältig bereichert hat. Während der Pandemie war eine Bachelorarbeit etwas seltsam, dennoch hast du, TOBI, dich davon nicht beirren lassen und mit deiner verrückten und positiven Art mir in dieser Zeit stets ein Lächeln ins Gesicht gebracht. Auch heute hat sich daran wenig geändert und es wird für mich auf jeden Fall eine Umstellung werden, keine Kaffee- oder Mittagspausen mehr mit dir verbringen zu können. In den Endzügen meiner Arbeit durfte ich dann dich betreuen, TRISTAN. Ich merkte schnell, dass du im Labor äußerst geschickt bist und ein Stück weit das gewisse Händchen zum Kristallisieren hast. Dabei stelltest du dich so geschickt an, dass wir kurzerhand fast die Hälfte deiner experimentellen Ergebnisse aus der finalen Arbeit wieder streichen mussten. Nochmal, das tat mir wirklich leid, aber irgendwie hast du mir das nie so wirklich übelgenommen. Die viele Zeit mit euch beiden habe ich sehr genossen, jedoch seid ihr mir auch darüber hinaus menschlich sehr ans Herz gewachsen und ich bin froh und geehrt euch ein Mentor gewesen und Freund geworden zu sein. Ich werde euren Werdegang mit Begeisterung verfolgen und mich auf jedes Wiedersehen sehr freuen. Vielen Dank!

Ein großer Dank geht auch an meine Masterpraktikumsstudenten CHRISTOPH SCHWAB und CLAUDIUS KUHN. CLAUDIUS schenkte mir kurz nach meiner eigenen Masterarbeit das Vertrauen, ihn zu betreuen, und wählte dabei auch noch das Thema, was „sowieso nicht funktionieren kann“. Dafür lief das Praktikum dann jedoch ziemlich gut. Auch du, CHRIS, wähltest ein ähnlich aussichtsloses Thema, was du mit ähnlich großem Erfolg zum Abschluss gebracht hast. Vielen Dank für euren Fleiß im Labor und die hilfreichen Diskussionen der nicht immer leicht zu interpretierenden Ergebnisse.

Gerade im Bereich der Ergebnisse darf mein Dank an die internen Kooperationspartner nicht fehlen, die mir ihr Vertrauen aussprachen und mich um Mithilfe bei den jeweiligen NMR-spektroskopischen Fragestellungen baten, aus denen manche in dieser Arbeit vorgestellt werden. Danke an DR. FELIX OTTE, ANNA KRUPP, ANNIKA SCHMIDT, DR. LUKAS BRIEGER, DR. ANDREAS HERMANN, PAUL ERIK SCHNEIDER, TOBIAS SCHRIMPF und JONATHAN WATTENBERG. Vor allem FELIX möchte ich an dieser Stelle hervorheben. Während der Zusammenarbeit verbrachten wir einige Zeit im kalten NMR-Keller, in der wir trotz der auslaugenden Titrations den Spaß nie verloren haben. Danke dafür.

Zudem geht mein Dank an die Kristallographen im AK STROHMANN, welche mir durch das Messen und Lösen diverser Molekülstrukturen einen großen Teil meiner Ergebnisse validierten. Namentlich seien hier Prof. DR. CARSTEN STROHMANN, DR. LENA KNAUER, ANNA KRUPP, DR. REBECCA SCHEEL,

DR. LUKAS BRIEGER, DR. FELIX OTTE und JAN-LUKAS KIRCHHOFF zu erwähnen, wobei ANNA und FELIX ein besonderer Dank gilt. Beide haben einen Großteil der Molekülstrukturen auf ein veröffentlichbares Niveau gehoben und alles aus den Daten herausgeholt, was möglich war.

Neben der Kristallographie war vor allem die GC/EI-MS-Analyse ein unverzichtbares Tool für meine Chemie. Vielen Dank DR. FELIX LANGENOHL und TOBI, dass ihr euch in der Zeit meiner Promotion so vorbildlich um dieses empfindliche Analysegerät gekümmert habt.

Im Alltag wird vieles leider für selbstverständlich genommen, dennoch weiß ich, dass ohne meine Labor- und Büropartner vieles längst nicht so schön gewesen wäre, wie es für mich die letzten Jahre war. Danke an ANNA, BECKY, ELENA, JESSICA, JAN-LUKAS, JONATHAN, PEDRO, TOBI, TRISTAN, LENA HAFNER, FRANZISKA KLOTZ, THOKOZIRE SWEETLAND, LUKAS BRIEGER, JULIUS HÄTTASCH, THOMAS MANTEUFEL, FELIX OTTE, ARNOLD RESSEL und JAN FREDERICK WAPPELHORST. Neben denen, die ich ohnehin schon hervorgehoben habe, möchte ich vor allem JAN-LUKAS und JAN FREDERICK für die vielen fachinternen und vor allem fachexternen Gespräche danken, die mir so manchen Tag versüßt haben. Ach ja, JAN-LUKAS du wirst bestimmt mal ens tollens Oberbürgermeisterens.

Neben der räumlichen Zusammenarbeit möchte ich noch einer Reihe an aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Strohmann danken. Zunächst geht mein Dank an Frau MICHAELA MARKERT für die Hilfe bei und Übernahme von administrativen und organisatorischen Aufgaben.

Gerade in der ersten Zeit nach und während der *Corona* Pandemie war unser Arbeitskreis ein Stück weit zerrüttelt und gespalten. Es gab Streit aus nichtigen Gründen, einfach weil wir alle genervt von der Gesamtsituation waren. Dass dieser zerrüttelte Haufen sich zusammengerauft und aufgerichtet hat, liegt in großen Teilen an Frau ANNIKA SCHMIDT. Vielen Dank, ANNIKA, deine positive, offene und begeisternde Art hat uns alle sehr bereichert und wird dir auch auf deinem weiteren Weg helfen, Menschen zusammenzubringen und von deinen Ideen zu begeistern!

Nun ist es an der Zeit einer Reihe ehemaliger Arbeitsgruppenmitgliedern zu danken. Dabei möchte ich gerne mit Frau DR. EVA BARTH und unserer langjährigen AK-Mama Frau DR. LENA KNAUER beginnen. In eurem Umgang mit Studierenden und mit eurer fachlichen Kompetenz wart ihr stets Vorbilder für mich. Vielen Dank für eure Hilfsbereitschaft und euer Engagement im Arbeitskreis und bei all meinen fachlichen und organisatorischen Fragen.

DR. ANDREAS VOß, möchte ich für die gemeinsame Zeit als „Computermenschen“ im AK danken, aber auch darüber hinaus warst du einer meiner längsten Ungefährten und bleibst ein Freund, mit dem ich jedes Gespräch genieße, solange niemand in der Nähe das „F-Wort“ sagt...

Ein weiterer langjähriger Freund aus der Arbeitsgruppe ist Herr DR. FELIX LANGENOHL. Danke, für die vielen Jahre voller Spaß und verrückter Ideen. Mit dir ist es wahrlich niemals langweilig.

Bei Herrn DR. YASIN KUZU, möchte ich mich für die regen fachlichen Austausch bedanken. Selten waren Gespräche so ideenvoll und ertragreich wie mit dir, selbst wenn es um ganz banale Themen ging.

Ein großer Dank geht auch an Herrn DR. LUKAS BRIEGER, Herrn DR. LUKAS ZIBULA und Herrn DR. MORITZ ACHTERNBOSCH. Die vielen gemeinsamen Freitage und Forschungsgetränke bleiben, weitestgehend, unvergesslich und ich freue mich bald mit euch wieder anstoßen zu können.

Während der Pandemie war auch nicht alles schlecht, so habe ich zum Beispiel unsere morgendlichen Arbeitswege und tiefgründigen Gespräche, liebe Frau DR. RANA SEYMEN, sehr genossen. Danke, dass du für mich da warst.

Ein besonderer Dank geht auch an Frau FRANZISKA KLOTZ. Du hast das Aufstehen am Montag durch die Einführung des Memes der Woche um einiges erleichtert und ich bin mir nicht sicher, ob ich jemals so viel Spaß im Labor hatte, wie mit dir. Vielen Dank.

Gerade in den letzten Zügen der Schreibphase kann dieser Prozess ganz schön aufregend sein, Danke an MARA SCHÖLER und PAUL, dass wir das gemeinsam durchgestanden haben und uns gegenseitig unterstützen konnten.

Lieber MICHAEL NUSS und lieber ROBIN RISKEN, auch die nächste Generation weiß ich Dank euch in guten Händen und freue mich schon die Entwicklung des Arbeitskreises weiter zu verfolgen.

An die Mitbewohner des *Smålands*, ANNA, BECKY und JONATHAN, geht der letzte Dank innerhalb der Arbeitsgruppe. Ihr wart und seid für mich ein Stück weit meine Familie an der Uni geworden. Ich bin sehr froh, euch in meinem Leben zu haben und bin euch unendlich dankbar für die lange gemeinsame Zeit die wir zusammen hatten und hoffentlich noch haben werden.

Sollte sich am Ende dieses Schreibens jemand vermissen, tut mir das sehr leid, aber auch du kannst dir sicher sein, dass ich dir dankbar bin.

An meine Studienfreunde, *das Rudel*, möchte ich auch ein Wort des Dankes richten. Wir alle kennen uns nun seit etwa neun Jahren und sind zusammen durch dick und dünn gegangen. So ein Chemie- oder auch Chemische Biologie-Studium ist hart, aber scheinbar waren wir härter. Danke für eure Freundschaft, sie bedeutet mir viel! An dieser Stelle möchte ich auch nochmal die *#jedenverdammtenSonntag* Crew, JONAS GERLACH, THOMAS HALMANSEDER und KAI TERLINDEN, hervorheben. Der Sonntag ist und bleibt heilig und *Football is family*, hoffentlich auch in Zukunft in voller Besetzung.

Mein Dank geht auch erneut an THOMAS und an PATRICK WEINBRENNER für die meist regelmäßigen, abendlichen Quatsch- und Zockrunden. Auch wenn wir geografisch derzeit meist weit voneinander entfernt sind, so bleiben wir doch ein Platoon!

Den Beginn meiner Studienzeit verbrachte ich zudem mit den *TaUgenichtsen*. Auch wenn wir uns durch die verschiedenen Wege die wir mittlerweile alle eingeschlagen haben etwas aus den Augen verloren haben, bin ich euch für den Einstieg in mein Studium und die vielen gemeinsamen Abende sehr dankbar. Zum Studienbeginn darf auch meine WG *Am Schmandsack* nicht fehlen; nach wie vor die natürlich beste Adresse in Dortmund. Danke DANIEL HECKER und VAN KIET PHONG, wo auch immer du dich jetzt rumtreibst, wir hatten eine unvergessliche Zeit. Im gleichen Atemzug sollte ich auch OLIVER MAIBAUM und JARON BIGGER erwähnen. Euch und DANIEL Danke ich für die lange Freundschaft, die uns verbindet und aus der ich in schweren Zeiten stets Kraft schöpfen konnte.

Danke an ALINA TEUBER. Unsere gemeinsame Zeit war nicht immer einfach, dennoch bin ich dir sehr dankbar dafür und auch für die Unterstützung während der kurzen Zeit im Masterstudium.

Für meinen körperlichen und emotionalen Ausgleich möchte ich der zweiten Handballherren der *DJK Ewaldi Aplerbeck* danken. Männer, ich bin euch sehr dankbar für eure herzliche Aufnahme ins Team und den Verein. Ohne euch und den Ausgleich, wäre vor allem die Schreibphase um einiges schwieriger gewesen. In dem Sinne, Sonntach!

Nicht jede Freundschaft hält ewig, bei euch bin ich mir da allerdings sicher. MATTHIAS BRECKLINGHAUS, SIMON VEITTES, PATRICK BECKMANN und JOHANNES KIESER. Solange wir alle mal wieder die Zeit dazu finden, werden wir ewig Karten aufeinander schmeißen und das natürlich gegen den Uhrzeigersinn. Danke für eure Freundschaft und wir sehen uns „dort, wo die Erft den Rhein begrüßt“!

Ein großer Dank geht auch an meine Freunde in Dortmund. Danke für die vielen *Spieleabende*, die mich stets aus dem Alltag geholt haben und mich auf viele andere, zum Teil dennoch fachlich weiterhelfende, Ideen gebracht haben.

Auch bei meinem Cousin MATHIS NESEMEYER möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Du bist für mich in vielen Dingen fast wie eine Art Bruder. Danke, dass ich weiß, dass ich mich auf dich verlassen kann und sei dir sicher, dass auch ich immer für dich da bin.

Die Unterstützung zweier Menschen ist mir jedoch noch wesentlich länger ein treuer Begleiter. Den Dank richte ich nun an meine Eltern MECHTHILD und MICHAEL KLEINHEIDER. Danke, dass ihr mich zu dem Menschen gemacht habt, der ich geworden bin und mir so vieles mit auf den Lebensweg gegeben habt. Danke, dass ihr mir das Studium ermöglicht habt und in jeder Lebenslage und zu jeder Zeit für mich da wart. Danke, dass ihr mich ermutigt habt, meinen Weg zu gehen, auch wenn das bedeutete, dass ich euch nicht in der Regelmäßigkeit besuchen konnte, in der ihr es euch gewünscht hättet. Und Danke, dass ihr auch dafür Verständnis hattet. Danke, dass ihr euch Sorgen gemacht habt, wenn ihr lange nichts von mir gehört habt oder auch grade dann, wenn ihr mal zu häufig von mir gehört habt. Ich kann euch gar nicht genug danken, für alles, was ihr immer für mich getan habt und noch immer tut. Ich hoffe, euch all dies zurückgeben zu können. DANKE!

JULIA, schon seit du ganz klein warst, wolltest du immer besser sein als ich. Du hast dich in allem, was du getan hast, mit mir verglichen und nun ja, fast immer gewonnen. Zwar bin ich älter und dir somit in einigen Dingen stets voraus gewesen, aber wäre ich in deinem Alter, ich bin mir sicher, ich hätte nicht den Hauch einer Chance gehabt. Du sollst wissen, kleine Schwester: Ich bin unfassbar Stolz auf dich!

Zuletzt möchte ich mich bei MARIA SCHWARZE bedanken. Ich kann mir nicht vorstellen, wie schwierig es sein muss, das Verständnis für die wenige Zeit und auch die nicht immer gute Laune meinerseits grade in der stressigen Schlussphase der Promotion aufzubringen, aber du schaffst dies scheinbar mühelos. Du bringst mich auf den Boden zurück und bist in den letzten Jahren mein Ruhepol gewesen. Ich hoffe, der bleibst du auch. Danke, dass du für mich da bist egal wann und wie sehr ich dich brauche und vor allem auch wenn ich es nicht tue oder nicht weiß, dass ich es tue. Diese bedingungslose Unterstützung und Liebe, die du mir zukommen lässt, lässt sich für mich nicht mit Worten beschreiben. Ich kann nur Danke sagen und ich liebe dich.

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

L. Arsenjuk, M. Asshoff, J. Kleinheider, D. Agar, *J. Flow Chem.* **2020**, *10*, 409–422.

A. Krupp, J. Wegge, F. Otte, J. Kleinheider, H. Wall, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, *E76*, 1437–1441.

F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4133–4137.

A. Hermann, R. Seymen, L. Brieger, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202302489; *Angew. Chem.* **2023**, e202302489.

F. Otte, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, F. Busse, R. Wang, N. M. Kreienborg, C. Merten, U. Englert, C. Strohmann, *ACS Omega* **2023**, *8*, 21531–21539.

Vorträge

J. Kleinheider, R. Scheel, C. Strohmann, *Online-Conference: GDCh Wissenschaftsforum: "Chemists create solutions"*, **2021**, Flashtalk to Poster AN007 – *Reactivity of 'Frustrated' Alkyl lithium Aggregates*.

J. Kleinheider, R. Scheel, C. Strohmann, *15. Tag der Chemie*, Dortmund **2022**, Vortrag 8V – *Enhanced Reactivity of 'Frustrated' Alkyl lithium Aggregates*.

J. Kleinheider, R. Scheel, C. Strohmann, *11th Young Chemists' Symposium Ruhr 2023, Dortmund 2023*, Vortrag 2.1.2 – *Enhanced Reactivity of 'Frustrated' Alkyl lithium Aggregates*.

Posterbeiträge

J. Kleinheider, H. Wall, M. Knorr, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum "Chemie bewegt" (Wöhler Vereinigung)*, Berlin **2017**, Poster AN116.

J. Kleinheider, P. O'Brien, C. Strohmann, *23rd European Conference on Organometallic Chemistry*, Helsinki **2019**, Poster PO44.

J. Kleinheider, P. O'Brien, C. Strohmann, *Tools for Chemical Bonding (TCB) 2019*, Bremen **2019**, Poster P23.

J. Kleinheider, P. O'Brien, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum „Chemie – das gemeinsame Element“*, Aachen **2019**, Poster AN030.

J. Kleinheider, P. O'Brien, C. Strohmann, *10th Young Chemists' Symposium Ruhr 2019*, Essen **2019**, Poster P30.

J. Kleinheider, C. Strohmann, *13. Tag der Chemie*, Dortmund **2020**, Poster P6.

J. Kleinheider, P. O'Brien, C. Strohmann, *Online-Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler Vereinigung)*, **2020**, Poster P063.

T. Schrimpf, J. Kleinheider, C. Strohmann, *Online-Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler Vereinigung)*, **2020**, Poster P121.

J. Kleinheider, R. Scheel, C. Strohmann, *Online-Conference: GDCh Wissenschaftsforum: "Chemists create solutions"*, **2021**, Poster AN007.

T. Schrimpf, J. Kleinheider, C. Strohmann, *Online-Conference: GDCh Wissenschaftsforum: "Chemists create solutions"*, **2021**, Poster AN041.

J. Kleinheider, C. Schwab, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler-Vereinigung)*, Marburg **2022**, Poster W064.

T. Mairath, J. Kleinheider, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler-Vereinigung)*, Marburg **2022**, Poster W085.

J. Kleinheider, C. Schwab, C. Strohmann, *11th Young Chemists' Symposium Ruhr 2023, Dortmund 2023*, Poster P13A.

T. Mairath, J. Kleinheider, C. Strohmann, *11th Young Chemists' Symposium Ruhr 2023, Dortmund 2023*, Poster P16B.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	ÅNGSTRÖM; Längeneinheit ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
A	Akzeptor
Ac	Acetyl
<i>anti</i>	gr.: entgegen; beschreibt im Sinne einer chemischen Reaktion die gegenüberliegende Seite eines Substrats
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl/aromatischer Kohlenwasserstoffrest
au	engl.: <i>atomic units</i> ; atomare Einheiten, bezogen auf die Eigenschaften eines Elektrons
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
B3LYP	BECKE-basierende 3 Parameter Dichte Funktions Theorem inklusive der Verwendung des LEE-YANG-PARR-Korrelationsfunktionalis
Benz	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl; organische Schutzgruppe für Amine
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad CELSIUS; Temperatureinheit ($0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$)
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
<i>c</i>	Formelzeichen der Konzentration
C	COULOMB; Einhei der elektrischen Ladung
C	Komplex
ca.	circa
C_{α}	α -Kohlenstoffzentrum; Kohlenstoffzentrum, welches direkt an einer funktionellen Gruppe gebunden ist.
C_{Benz}	α -Kohlenstoffzentrum einer Benzylgruppe
CIP-Regeln	CAHN-INGOLD-PRELOG-Regeln zur Bestimmung der absoluten Konfiguration
CIPE	engl.: <i>Complex-Induced Proximity Effect</i> ; Basiskonzept aus der Alkyllithiumchemie
CIS	engl.: <i>Complex-Induced-Shift</i> ; Veränderung der chemischen Verschiebung durch Komplexierung
C_{ipso}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in <i>ipso</i> -Position; direkt am Bindungspartner des Aromaten gebunden
cm	Zentimeter; Längeneinheit
cm^{-1}	Wellenzahl; Einheit der IR-Spektroskopie
C_{meta}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in <i>meta</i> -Position
C_{ortho}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in <i>ortho</i> -Position
C_{para}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in <i>para</i> -Position
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i> ; Datenbank für Molekülstrukturen im Kristall
γ	gyromagnetisches Verhältnis
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
d	Tag; Zeiteinheit
<i>d</i>	Formelzeichen des Durchmessers
D	Donor, Solvens, Ligand
<i>D</i>	Formelzeichen der Diffusion
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichte-Funktional-Theorem

DG	engl.: <i>directing group</i> ; Donorgruppe/dirigierende Gruppe
DGDZVP	Basissatz inklusive Polarisationsfunktionen und Diffusen Funktionen
<i>dig</i>	engl.: <i>digonal</i> ; linear umgebener (<i>sp</i> -hybridisierter) Reaktionspartner nach BALDWIN
DoM	engl.: <i>Directed ortho Metallation</i>
DOSY	engl.: <i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i> ; Messverfahren der NMR-Spektroskopie
δ	Formelzeichen der chemischen Verschiebung
δ	Länge des Gradienten in einer DOSY-NMR-Messung
Δ	Diffusionszeit während einer DOSY-NMR-Messung
Δ	Differenz oder Ungenauigkeit
∂	Formelzeichen der partiellen Ableitung
ΔE	Energiedifferenz
ΔEN	Elektronegativitätsdifferenz
<i>e</i>	Elementarladung ($1.602176462 \cdot 10^{-19}$ C)
E^+	Elektrophil
E-Auto	Elektroauto
ED	Eletronendichte
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
EN	Elektronegativität
<i>endo</i>	gr.: <i>endon</i> ; innerhalb
engl.	englisch
EPR	Elektronenspinresonanz
ESP	engl.: <i>ElectroStatic Potential</i> ; elektrostatisches Potential
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
<i>et al.</i>	lat.: <i>et alia</i> ; und andere, bezogen auf Personen
eV	Elektronenvolt; Energieeinheit
<i>exo</i>	griechisch für außerhalb
exp	EULER'sche Zahl
FFT	engl.: <i>Fast FOURIER-Transformation</i> ; schnelle FOURIER-Transformation, welche die Basis moderner Kernspinresonanz bildet
FID	Flammenionisationsdetektor
<i>Flow</i> -Reaktor	engl.: <i>Continuous flow reactor</i> ; Strömungsreaktor
F_m	Fluoratom in <i>meta</i> -Position zur ausgebildeten Halogenbrücke
F_o	Fluoratom in <i>ortho</i> -Position zur ausgebildeten Halogenbrücke
F_{om}	Fluoratom befindet sich sowohl in <i>ortho</i> - als auch in <i>meta</i> -Position zur ausgebildeten Halogenbrücke
frz.	französisch
FT	FOURIER-Transformation
FTIR	FOURIER-Transformation Infrarot
ΔG^0	Standard-GIBBS-Energie
g	Gramm; Masseneinheit
G	Gast im Sinne der Wirt-Gast Chemie, welche Grundlage der 1D-NMR-Titrations war
GC	Gaschromatographie
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
ggf.	gegebenenfalls
GGW	Gleichgewicht
GHz	GigaHERTZ; Einheit der Frequenz
gr.	griechisch

ΔH	Enthalpie
h	Stunde
h	PLANCK'sche Konstante ($6.62606876 \cdot 10^{-23} \text{ J s}$)
H	engl.: <i>Host</i> , Wirt im Sinne der Wirt-Gast Chemie, welche Grundlage der 1D-NMR-Titrationen war
Hex	Hexyl
HF	Hartree-Fock
HMA	Hexamethylacetone
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HSAB	engl.: <i>hard and soft acids and bases</i> ; Konzept der anorganischen Chemie: Harte und weiche LEWIS-Säuren und -Basen
Hz	HERTZ; Einheit der Frequenz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)
η	Formelzeichen der dynamischen Viskosität
η^x	Haptizität x einer Koordination
I	Kernspinquantenzahl
I	Formelzeichen des Signalintegrals
i	<i>iso</i> -
INEPT	engl.: <i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i> ; Messverfahren der NMR-Spektroskopie
<i>in situ</i>	lateinisch für am Ort
IR	Infrarot
IUPAC	engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ; Internationale Standardisierungsunion der Chemie
J	JOULE; Energieeinheit
K	KELVIN; Temperatureinheit
K_a	Gleichgewichtskonstante einer Assoziation
k. A.	keine Angabe
k_B	BOLTZMANN-Konstante ($1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
kg	Kilogramm
KI	künstliche Intelligenz
kJ	KILOJOULE; Energieeinheit
KPFM	engl.: <i>Kelvin probe force microscopy</i> ; Bildgebendes Mikroskopieverfahren
L	Liter; Volumeneinheit
lat.	lateinisch
LM	Lösungsmittel
m	Multipllett
M	Molar; Konzentrationseinheit ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
M	Metall
M	Multipilzität eines Signals im NMR-Spektrum
M^\bullet	Molekülradikalkation
M062X	Minnesota Funktional 06: Meta GGA Hybrid HF-DFT Funktional
m_e	Ruhemasse eines Elektrons ($9.10938188 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
Me	Methyl
Me ⁶ TREN	<i>N,N,N',N',N',N'</i> -Hexamethyltris(2-aminoethyl)amin
mg	Milligramm; Masseneinheit
MHz	MegaHERTZ; Einheit der Frequenz
m_i	Quantenzustand des Kernspins
min	Minute; Zeiteinheit
mL	Milliliter; Volumeneinheit
mM	Millimolar; Konzentrationseinheit ($1 \text{ mM} = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

mmol	Millimol; Stoffmengeneinheit
MRI	engl.: <i>Magnetic Resonance Imaging</i> ; Bildgebendes Verfahren der Medizin
MRT	Magnet-Resonanz-Tomographie; Bildgebendes Verfahren der Medizin
MtBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
M_y	Magnetisierung entlang der y -Achse
m/z	Massen pro Ladung
μ^x	Überbrückungszahl x eines Liganden über x Kationen
μeV	Mikroelektronenvolt; Energieeinheit
μL	Mikroliter; Volumeneinheit
μmol	Mikromol; Stoffmengeneinheit
N	Besetzungszahl eines elektronischen Quantenzustandes
NMR	engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> ; Kernspinresonanz
Nu	Nucleophil
n. v.	nicht vorhanden
ν	Formelzeichen der Frequenz
$\tilde{\nu}$	Formelzeichen der Wellenzahl
PCM	engl.: <i>Polarizable Continuum Model</i> ; implizites Lösungsmittelmodell
PEPPSI-SIPr	[1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliden](3-chloropyridyl)-palladium(II)dichlorid
<i>per se</i>	lat.: grundsätzlich
Ph	Phenyl
Pkw	Personenkraftwagen
PMDTA	N,N,N,N,N' -Pentamethyldiethylentriamin
ppm	engl.: <i>parts per million</i> ; Teil von einer Millionen
Pr	Propyl
ρ	Elektronendichte
r	Formelzeichen des Abstands
R	organischer Substituent
R	universelle Gaskonstante ($8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
rel.	relativ
ROP	engl.: <i>Ring Opening Polymerisation</i> ; Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
RZ	Reaktionszentrum
s	Sekunde; Zeiteinheit
s.	siehe
SCF	engl.: <i>Self Consistent Field</i> ; Energiewert der Optimierung einer quantenchemischen Berechnung
SI	frz.: <i>Système International d'unités</i> ; Internationales Einheitensystem
SMD	engl.: <i>Solvation Model based on Density</i> ; implizites Lösungsmittelmodell
<i>syn</i>	gr.: gemeinsam; beschreibt im Sinne einer chemischen Reaktion die gleiche Seite eines Substrats
σ	dimensionslose Abschirmkonstante eines NMR-aktiven Kerns
t	Formelzeichen der Zeit
T	Formelzeichen der Temperatur
<i>t</i> -	<i>tert</i> -
<i>tet</i>	engl.: <i>tetrahedral</i> ; tetraedrisch umgebener (sp^3 -hybridisierter) Reaktionspartner nach BALDWIN
Thexyl	<i>tert</i> -Hexyl

THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TIC	engl.: <i>Total Ions Collected</i> ; Gesamtzahl der detektierten Ionen
TECDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraethylcyclohexyl-1,2-diamin
TEEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraethylethylendiamin
TMEDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N,N,N</i> -Tetramethylcyclohexyl-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TMSCH ₂	Trimethylsilylmethyl
TMSCl	Chlortrimethylsilan
t_R	Formelzeichen der Retentionszeit
<i>trig</i>	engl.: <i>trigonal</i> ; trigonal umgebener (<i>sp</i> ² -hybridisierter) Reaktionspartner nach BALDWIN
TS	engl.: <i>Transition State</i> ; Übergangszustand
US	engl.: <i>United States</i> ; Staatengemeinschaft in Nordamerika, Vereinigte Staaten von Amerika
US\$	US-amerikanische Dollar; Währungseinheit
V	VOLT; Einheit des elektrischen Potentials
V	Formelzeichen des Volumens
VB-Theorie	engl.: <i>Valence Bond Theory</i> ; Valenzbindungstheorie; Konzept zur Beschreibung von Bindungen durch Hybridisierung
vgl.	vergleiche
v. l. n. r.	von links nach rechts
X	Halogen
X ⁻	Gegenanion
XB	Halogenbrücke
z. B.	zum Beispiel
ZPE	engl.: <i>Zero Point Energie</i> ; Energiewert mit Nullpunktkorrektur

Alle Einheiten mit Ausnahme von ÅNGSTRÖM (Å) und °C wurden nach der nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Im Falle einer vollständig bekannten Konfiguration, wurde der entsprechende Deskriptor (*R*, *S*) nach den CIP-Regeln bestimmt und der Nummerierung vorangestellt. Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch explizit angegeben ist. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Analoge Kongenere, die jeweils über definierte Reste verfügen, wurden ebenfalls mit einer fortlaufenden, fettgedruckten Nummer versehen und werden durch beigefügte, fettgedruckte Kleinbuchstaben unterschieden. Mesomere und andere Grenzstrukturen werden ebenfalls unter derselben Nummer oder demselben Großbuchstaben durch beigefügte, fettgedruckte Kleinbuchstaben unterschieden. Übergangszustände wurden mit TS bezeichnet und ebenfalls fortlaufend nummeriert. Die Energiedifferenzen der dargestellten, chemischen Gleichgewichte aus den quantenchemischen Berechnungen wurden unter Angabe eines Index nummeriert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Lithiumchemie	3
2.1.1	Der Anfang der Organolithiumchemie	4
2.1.2	Aggregation von Lithiumalkylen	5
2.1.3	Anwendung von Lithiumalkylen.....	14
2.2	Siliciumchemie.....	30
2.2.1	Stabilisierende Effekte des Siliciums.....	31
2.2.2	PETERSON-Olefinierung.....	33
2.2.3	Darstellung α -metallierter Silane	34
2.3	NMR-Spektroskopie	37
2.3.1	Physikalische Grundlagen.....	37
2.3.2	Die chemische Verschiebung.....	38
2.3.3	Spin-Spin-Kopplung.....	40
2.3.4	Moderne Anwendungen	40
2.4	Halogenbrücken	42
2.4.1	Nicht-kovalente Wechselwirkungen	42
2.4.2	Das σ -Loch und die Eigenschaften von Halogenbrücken	43
2.4.3	Anwendungen von Halogenbrücken	44
3	Zielsetzung	49
4	Ergebnisse und Diskussion.....	51
4.1	<i>tert</i> -Butyllithium und Tetrahydrofuran	51
4.1.1	Reaktivitätsuntersuchungen	53
4.1.2	Weiterführende Untersuchungen zur Aggregation.....	89
4.1.3	Fazit zu <i>tert</i> -Butyllithium und Tetrahydrofuran	97
4.2	<i>tert</i> -Butyllithium und TMEDA	99
4.2.1	Aggregation von <i>tert</i> -Butyllithium und TMEDA.....	100
4.2.2	Reaktivitätsstudien	105
4.2.3	Fazit zu <i>tert</i> -Butyllithium und TMEDA	119
4.3	Reaktionen zu stabilisierten Lithiumalkylstrukturen	121

4.3.1	Schwefel-basierende Substrate.....	121
4.3.2	Tetramethylgerman (218).....	124
4.3.3	Silicium-basierende Substrate.....	125
4.3.4	Fazit zu den stabilisierten Lithiumalkylstrukturen.....	178
4.4	Hexamethylaceton (156).....	181
4.4.1	Die Li–H-Transferreaktion.....	184
4.4.2	Eine PETERSON-Olefinierungsvorstufe.....	196
4.4.3	Hexamethylaceton (156) als Ligand.....	201
4.4.4	Fazit zu Hexamethylaceton.....	209
4.5	Kristallisation handelsüblicher Lithiumalkyle.....	212
4.6	NMR-Kooperationsprojekte.....	220
4.6.1	Organometallaggregate.....	220
4.6.2	Si–C-Bindungsbruch.....	229
4.6.3	Halogenbrücken.....	232
4.6.4	Fazit zu den NMR-Kooperationsprojekten.....	248
5	Zusammenfassung.....	251
6	Experimentaltteil.....	265
6.1	Arbeits- und Messtechniken.....	265
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	265
6.1.2	Analytische Methoden und Messtechnik.....	265
6.1.3	Quantenchemische Berechnungen.....	268
6.2	Synthesen.....	270
6.2.1	Reaktivitätsuntersuchungen.....	270
6.2.2	<i>In situ</i> FTIR-Untersuchung der Deaggregation von <i>t</i> -BuLi.....	321
6.2.3	Kristallisation stabilisierter Lithiumalkyle.....	322
6.2.4	Untersuchungen zu Hexamethylaceton (156).....	339
6.2.5	Kristallisation handelsüblicher Lithiumalkyle.....	357
7	Literatur.....	362
8	Anhang.....	373
	Eidesstattliche Versicherung (Affidavit).....	375

„Wenn alles andere ausgeschlossen werden muss, dann ist das, was übrigbleibt, die Lösung, auch wenn sie unmöglich erscheint.“

– Justus Jonas im Hörspiel *Die drei ??? und die schwarze Katze* nach dem Buch: W. Arden, *Alfred Hitchcock and The Three Investigators in The Secret of the Crooked Cat*, Collins, London, **1973**.

1 Einleitung

Als JOHAN A. ARFVEDSON und JÖNS J. BERZELIUS im Jahre 1817 die ersten Entdeckungen eines neuen Elementes machten und dies in Anlehnung an das griechische Wort *lithos*, welches Stein bedeutet, Lithium nannten, ahnten sie nicht, dass gute 200 Jahre später ihre Entdeckung zu einem der wichtigsten Bodenschätze werden würde. Dabei sind Lithiumvorkommen keinesfalls selten, wobei das leichteste der Alkalimetalle häufig in Kombination mit den schwereren Anolaga Natrium und Kalium in Alumosilicaten auftritt. Zudem befindet sich Lithium gelöst in mineralhaltigem Grundwasser. Die derzeit größten und konzentriertesten Lithiumvorkommen liegen in den Ländern Argentinien, Bolivien und Chile. Dieses so genannte „Lithium Dreieck“ (s. Abbildung 1.1) gehört neben Australien und China zu den weltweit größten Produzenten elementaren Lithiums.^[1]



Abbildung 1.1: Links: KI-generierte Darstellung eines der größten und konzentriertesten Lithiumvorkommen der Welt, des „Lithium-Dreiecks“, in Südamerika durch ein rotes Trapez.^[2] Rechts: KI-generierte Darstellung der Grundwassertrockenbecken zur Gewinnung von Lithium im „Lithium-Dreieck“. Die Generierung der Bilder erfolgte mit dem *bing Image Creator*.^[3]

Für dessen Gewinnung wird das lithiumhaltige Grundwasser in riesige Auffangbecken gepumpt, wo das Wasser anschließend verdunstet. Aus dem Rückstand werden Lithiumsalze gewonnen die im Anschluss über Schmelzelektrolyseverfahren zu elementarem Lithium umgesetzt werden., welche mit einem hohen Energiebedarf einhergeht. Ein weiterer Nachteil der Förderung ist, dass durch das Austrocknen der Auffangbecken der ohnehin kargen Vegetation Wasser entzogen wird, was wiederum zur Austrocknung von Flüssen und anderen Gewässern führt. Doch woher kommt das große Interesse an Lithium, das dessen Preis von $4 \text{ US\$} \cdot \text{kg}^{-1}$ seit 2012 um das 18.5-fache auf $78 \text{ US\$} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Höchststand Ende 2022) hat steigen lassen?^[1]

Das Geheimnis liegt in den chemischen Eigenschaften des Lithiums, welche es zu einem derzeit unersetzbaren Material machen. Lithium stellt mit einer Dichte von gerade einmal $0.53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ das leichteste Metall im Periodensystem der Elemente dar. Damit ist ein Milliliter Lithium in etwa halb so schwer wie ein Milliliter Wasser. Zudem besitzt Lithium ein betragsmäßig sehr hohes Standardpotential von $E = -3.04 \text{ V}$. Aus diesen beiden Eigenschaften ergibt sich eine hervorragende Eignung des Lithiums für Batterien und Akkumulatoren, welche in tragbaren Elektrogeräten oder auch in Elektroautos Verwendung finden. Gerade die Produktion der E-Autos stieg in den letzten Jahren rasant, was sich auch in der Anzahl der in Deutschland zugelassenen Elektrofahrzeuge widerspiegelt. Diese stieg im Zeitraum von 2019 bis 2023 (Stichtag 01. April) um das zwölfwache auf etwa 1.08 Millionen Pkw.^[4] Neben der Anwendung in Lithiumionen-Batterien und Akkumulatoren,

welche deren Entdeckern JOHN B. GOODENOUGH, M. STANLEY WHITTINGHAM und AKIRA YOSHINO im Jahre 2019 den Nobelpreis für Chemie einbrachte, wird Lithium auf Grund der geringen Dichte in Aluminium-, Blei- und Magnesium-haltigen Legierungen verwendet, um diese zu härten und auch für den Bau von bspw. Flugzeugteilen nutzbar zu machen.^[1b,5]



Abbildung 1.2: Beispiele der Anwendung der Lithiumionenakkumulatoren: Links: KI-generierte Darstellung eines Elektroautos. Rechts: KI-generierte Darstellung eines Laptops und eines Mobiltelefons. Die Generierung der Bilder erfolgte mit dem *bing Image Creator*.^[3]

Ein weiteres Einsatzfeld des Lithiums ist die Verwendung von Lithiumorganylen. Diese Reagenzien stellen äußerst potente LEWIS-Basen sowie Nucleophile dar. Gerade in der gezielten Synthese von Feinchemikalien oder Medikamenten kann durch Anwendung dieser Reagenzien ein meist eleganter Weg gewählt werden, welcher jedoch auf Grund des stets stöchiometrischen Einsatzes der Lithiumkomponente die Bildung von Koppelprodukten beinhaltet. Großtechnisch werden Alkylolithiumverbindungen zudem zur Initiation der anionischen Polymerisation verwendet, wodurch sich eine Vielzahl flexibel anwendbarer Polymere darstellen lässt.^[1b,5a,6]

Vor allem im Zuge des Klimawandels steigen auch die Anforderungen an die Wirtschaft und die Wissenschaft nachhaltige Lösungen für den Energie- und Ressourcenhaushalt der Welt zu finden. Dabei wäre ein Verzicht auf das Metall Lithium derzeit nicht denkbar, da dieses für die Lösung der Energieprobleme unersetzbar scheint und sich zudem auch im Bereich der chemischen Reaktionen eine einzigartige Stellung erarbeitet hat. Jedoch sollte der Zugang und die Aufarbeitung des Lithiummetalls überdacht und verbessert werden. Aktuelle Untersuchungen konnten große Lithiumvorkommen in Europa und selbst Deutschland aufzeigen, welche in Kombination mit einem Ausbau der Rückgewinnungsprozesse helfen könnten, den ständig steigenden Bedarf an Lithium in Europa zu decken und so dem Klimawandel ein Stück entgegen zu wirken.^[1a,2,7]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Alkylolithiumchemie im Vordergrund des Interesses stehen. Dabei liegt der Fokus auf dem Verständnis der Reaktivität gezielt in Lösung dargestellter Aggregate und des Transfers der beobachteten Trends. Dazu wird im folgenden Kapitel eine Übersicht des aktuellen Forschungsstandes auf diesem und weiteren Gebieten präsentiert.

2 Kenntnisstand

Im folgenden Kapitel werden einführend Grundlagen und aktuelle Forschungsstände aus den Bereichen der Organometallchemie, der Organosiliciumchemie, der NMR-Spektroskopie sowie der Halogenbrückenchemie präsentiert. Der Fokus liegt hierbei auf der Organolithiumchemie und den damit verbundenen Konzepten, die sich in den bereits erwähnten Forschungsbereichen wiederfinden lassen, dem Zusammenspiel dieser sowie dem Aufzeigen von Verständnislücken in diesem Zusammenhang. Zunächst wird die Organometallchemie und im spezielleren die Alkyllithiumchemie kurz vorgestellt.

2.1 Lithiumchemie

Über 80% der heute bekannten 118 Elemente besitzen einen metallischen Charakter.^[8] Folglich ist es nicht verwunderlich, dass eine allgemeine Definition für diesen nicht eindeutig getroffen werden kann. Hinzu kommt, dass sich der metallische Charakter einzelner Elemente anhand derer Modifikationen – verschiedene strukturelle Anordnungen eines Elementes – verändern kann.^[9] Bekannte Beispiele dafür sind die Elemente Zinn (Sn) und Phosphor (P). Während Zinn meist als klassisches Metall angesehen werden kann, besitzt dieses mit dem grauen Zinn unterhalb einer Temperatur von $T = 13\text{ °C}$ eine Nichtmetall-Modifikation im Diamantgitter. Phosphor hingegen weist als schwarzer Phosphor metallische Eigenschaften auf. Die drei wichtigsten, typischen, metallischen Eigenschaften eines Elementes bleiben im festen und flüssigen Aggregatzustand vorhanden und lauten wie folgt:^[1b,5a,10]

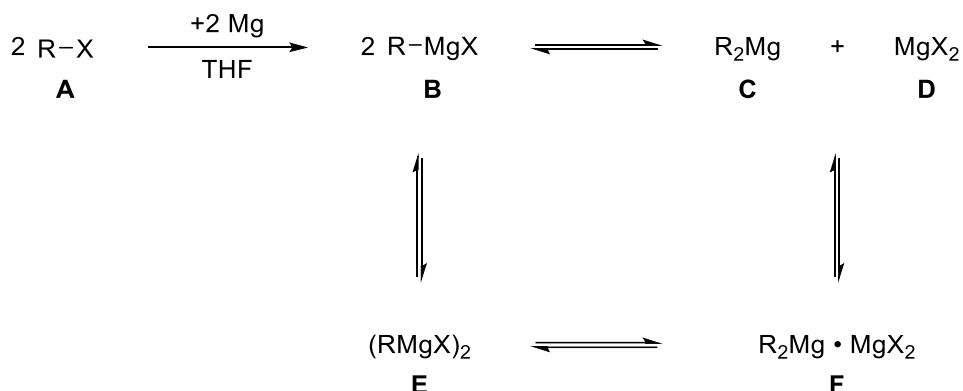
1. Metallischer Glanz und Undurchsichtigkeit.
2. Duktilität des festen Aggregats.
3. Elektrische sowie thermische Leitfähigkeit.

Die Fähigkeit der guten elektrischen Leitfähigkeit lässt sich auf die geringe Ionisationsenergie der meisten Metalle zurückführen. Daraus lässt sich ebenfalls ableiten, dass Metalle in Verbindungen mit Nichtmetallen zumeist den weniger elektronegativen Bindungspartner darstellen und folglich zumeist positiv geladene Ionen bilden. Die klassischen Metall-Nichtmetallverbindungen werden Salze genannt und bilden im Festkörper Salzgitterstrukturen, bei denen die entgegengesetzt geladenen Ionen alternierend eingebaut sind. Durch die Ansammlung ionischer Wechselwirkungen im Kristall entsteht ein großer Energiegewinn. Aus der Grundform der Salzgitterstrukturen lassen sich auch die Aggregationsmuster der Organometallverbindungen ableiten.^[11]

Als Organometallverbindung werden Substanzen bezeichnet, welche über je mindestens ein Metallkation und ein organisches Anion verfügen. Dabei kann es sich neben einem klassischen auch um ein funktionalisiertes Alkylanion handeln. Zudem werden metallierte, funktionalisierte, organische Moleküle, bei denen Heteroatome die negative Ladung tragen, ebenfalls als Organometallverbindungen betitelt. Eine der ersten entdeckten Organometallverbindungen stellen die Organomagnesiumverbindungen dar, welche nach ihrem Entdecker VICTOR GRIGNARD benannt wurden, wofür ihm im Jahre 1912 zusammen mit PAUL SABATIER – einem Vorreiter auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse – der Nobelpreis in Chemie verliehen wurde.^[12] Mit den GRIGNARD-Verbindungen wurde der Grundstein für die Entdeckung der Organolithiumchemie gelegt, da sich beide Verbindungsklassen in ihren Eigenschaften sehr ähneln. Diese Zusammenhänge sind im folgenden Kapitel dargestellt.

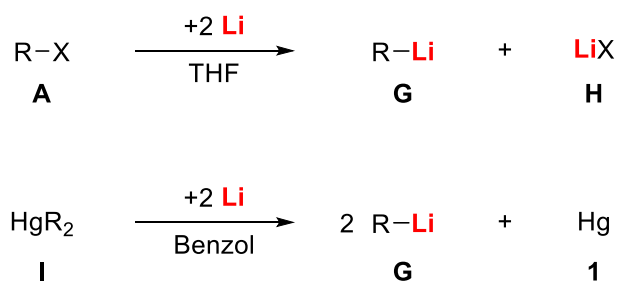
2.1.1 Der Anfang der Organolithiumchemie

Grundsätzlich ist die Synthese von Organolithiumverbindungen der Synthese der GRIGNARD-Verbindungen sehr ähnlich, ausgehend von einem Halogenalkan. Wird dieses mit dem elementaren Metall umgesetzt, entsteht über eine Insertionsreaktion (Magnesium) bzw. einem Metall-Halogen-Austausch (Lithium) das entsprechende Metallalkyl. Im Falle des GRIGNARD-Reagenzes bleibt das Halogen zunächst in der Verbindung, kann jedoch über das SCHLENK-Gleichgewicht mit sich selbst zur Dihalogenmagnesium- und Diaklylmagnesiumverbindung reagieren. Das SCHLENK-Gleichgewicht, sowie die Darstellung von GRIGNARD-Verbindungen sind in Schema 2.1 gezeigt.^[13]



Schema 2.1: Darstellung von GRIGNARD-Verbindungen über die Insertion von elementarem Magnesium in eine Halogenalkanbindung und das ausgebildete SCHLENK-Gleichgewicht. R = Organyl; X = Halogen.^[13,14]

Der bereits für die Aufstellung seines, nach ihm und seinem Sohn benannten, Gleichgewichtes genannte WILLHELM SCHLENK konnte im Jahre 1917 die Synthese der ersten Lithiumalkylverbindungen aus den 1853 zuvor durch EDWARD FRANKLAND entdeckten, hochgradig giftigen Quecksilberalkylen und elementarem Lithium durchführen (s. Schema 2.2). Dazu verwendete SCHLENK ein mit Stickstoffgas geflutetes und anschließend zugeschmolzenes Glasgefäß. Auf Basis dieser experimentellen Umstände entwickelte er im Laufe seines Lebens die noch heute nach ihm benannten SCHLENK-Gefäße, welche durch einen seitlich angebrachten Hahn die Handhabung feuchtigkeits- und luftempfindlicher Verbindungen, wie es die Lithiumalkyle sind, unter Schutzgasatmosphäre erleichtern (vgl. Abbildung 2.1).^[6,15]



Schema 2.2: Oben: Darstellung von Lithiumalkylen durch Einsatz von elementarem Lithium und Halogenorganylverbindungen. Unten: Historischer Quecksilber-Lithium-Austausch zur Darstellung der ersten Lithiumalkyle. R = Organyl; X = Halogen.^[6,15a]

Die hohe Empfindlichkeit der Lithiumalkylverbindungen ergibt sich unter anderem aus dem ionischen Charakter der Kohlenstoff-Lithium-Bindung. Das formal vorliegende Lithiumkation besitzt eine hohe Affinität gegenüber Luftsauerstoff oder auch dem Sauerstoff des Wassermoleküls. Zudem kann Wasser leicht durch das formal vorliegende Carbanion deprotoniert werden. Folglich reagieren Lithiumalkyle in Gegenwart von Feuchtigkeit schnell und heftig zu Lithiumhydroxid und dem entsprechenden Alkan, welcher in Anwesenheit von Luftsauerstoff durch die Energie der exothermen

Reaktion gezündet wird. Die dabei entstehende Flamme wird durch das Lithiumkation rötlich eingefärbt (s. Abbildung 2.1).^[1b,6]



Abbildung 2.1: Links: Elementares Lithium in Form von Granulat unter Argonatmosphäre in einem SCHLENK-Gefäß.^[16] Rechts: Charakteristisch rote Flamme bei der Verbrennung von *tert*-Butyllithium nach Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff.^[1b,6]

Der bereits angesprochene ionische Charakter der Kohlenstoff–Lithium-Bindung wird in der schematischen Darstellung von Lithiumalkylen nicht immer konkret wiedergegeben. So wird in der Darstellung meist ein der LEWIS-Struktur angelehnter Bindungsstrich verwendet, welcher einen kovalenten Bindungscharakter vermuten lassen könnte. Die unterschiedlichen Visualisierungsweisen der Lithiumalkyle sind in Abbildung 2.2 aufgezeigt.^[11,17]

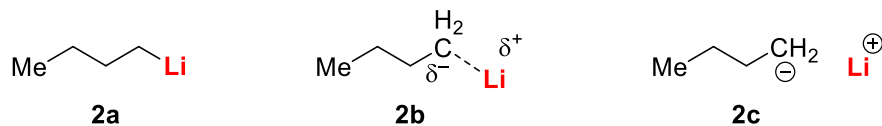


Abbildung 2.2: Verschiedene Visualisierungsmöglichkeiten von Lithiumalkylen am Beispiel des *n*-Butyllithiums. Links: kovalent dargestellt. Mitte: stark polarisierte Bindung. Rechts: freie Ionen.^[11]

In Abbildung 2.2 wird suggeriert, dass es sich bei den Organolithiumverbindungen stets um monomere Strukturen handelt. Jedoch werden meist Aggregate ausgebildet, welche für die Anwendung von großer Bedeutung sind. Um einen Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Lithiumalkyle herstellen zu können, wird zunächst auf die Aggregation eingegangen.^[11]

2.1.2 Aggregation von Lithiumalkylen

Ausgehend von dem hohen ionischen Charakter der Lithium–Kohlenstoff-Bindung, leiten sich auch die Strukturen dieser Verbindungen von ionischen Bindungsmodellen ab. Ähnlich wie Salze bilden Lithiumalkyle Aggregatstrukturen, bei denen möglichst viele entgegengesetzte Ladungen ionische Kontakte ausbilden können. Dieses Konzept lässt sich gut am Methyllithium veranschaulichen. Abgeleitet von Lithiumchlorid, welches im Natriumchlorid-Gitter kristallisiert, bilden sich auch bei Methyllithium würfelförmige Wiederholungseinheiten, bei denen die benachbarten Eckpunkte jeweils alternierend besetzt sind. Somit besitzt innerhalb eines Würfels ein Lithiumkation drei Kontakte zu je einem Methylanion, welche wiederum ebenfalls drei Kontakte zu je einem Lithiumkation ausbilden. Anders als typischen Natriumchlorid-Gitter sind diese Würfel im Festkörper allerdings nicht über ihre Flächen sondern an ihren Ecken miteinander verknüpft, woraus sich insgesamt ein

Koordinationspolymer ausbildet, bei dem jedes Ion über vier anstatt der für das NaCl-Gitter üblichen sechs Kontakte verfügt. Die beschriebene Molekülstruktur des Methyllithium im Festkörper ist in Abbildung 2.3 dargestellt.^[11]

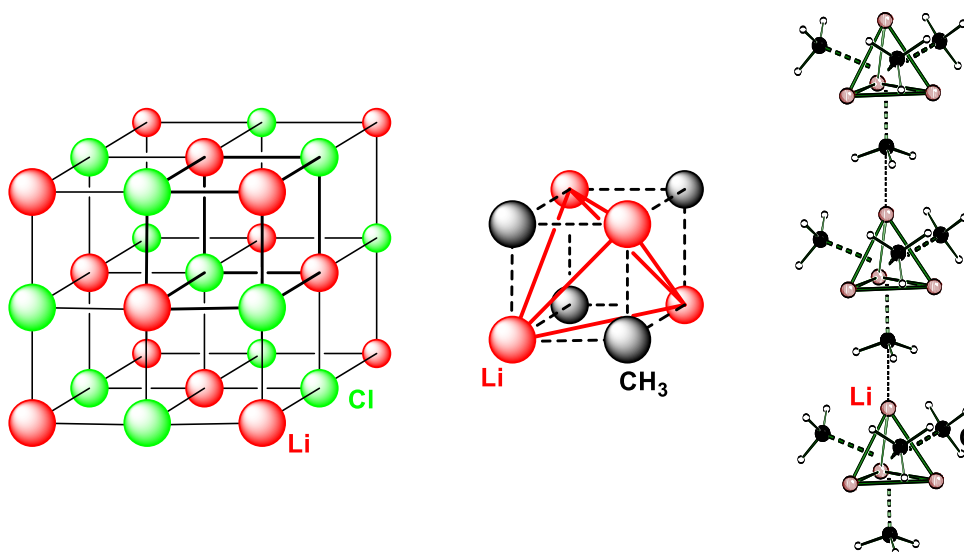


Abbildung 2.3: Links: Gitterstruktur des Lithiumchlorids im Festkörper. Mitte: Würfelförmige Wiederholungseinheit des Methyllithiums. Rechts: Molekülstruktur im Festkörper des Methyllithiums.^[11,18]

Werden nun formal die Lithiumkationen im Methyllithiumwürfel mit Strichen verbunden, so ergibt sich ein Tetraeder aus vier Li_3 -Dreiecksflächen, wobei jede dieser Flächen durch ein Carbanion μ^3 -überkappt wird (vgl. Abbildung 2.4). Dieses Strukturmotiv der überkappten Li_3 -Dreiecksflächen lässt sich in jedem Aggregat der reinen, einfachen Alkylolithiumreagenzien wiederfinden. Neben den Li_4 -Tetraedern werden auch Li_6 -oktaedrische Strukturen im Festkörper ausgebildet. Auch im oktaedrischen Fall sind die Li_3 -Dreiecksflächen durch das entsprechende Carbanion überkappt, wobei jedoch zwei gegenüberliegende Seiten unbesetzt bleiben. Schematisch ist dies in Abbildung 2.4 verdeutlicht.^[11]

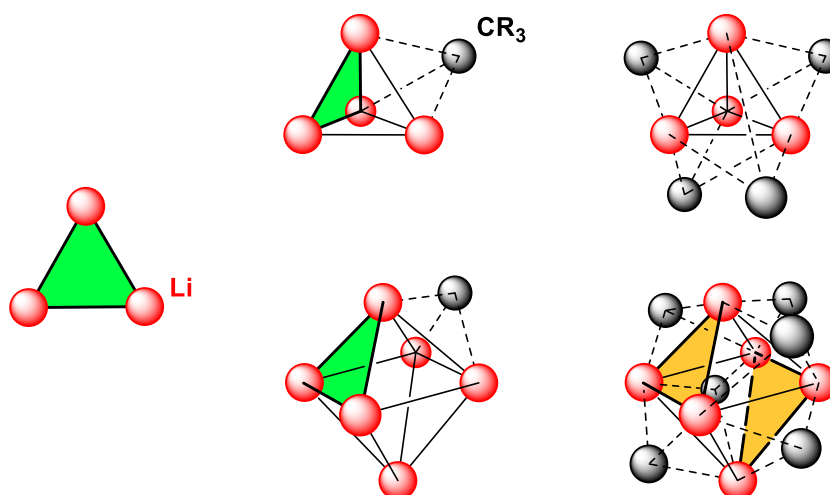


Abbildung 2.4: Links: Li_3 -Dreiecksfläche (grün) als Strukturmotiv. Mitte: Li_4 -Tetraeder und Li_6 -Oktaeder bestehend aus Li_3 -Dreiecksflächen mit schematischer μ^3 -Überkapptung durch ein Carbanion. Rechts: Tetramer und Hexamer mit μ^3 -überkappten Carbanionen. Die freien gegenüberliegenden Li_3 -Dreiecksflächen im Hexamer sind gelb markiert.^[11]

Ausgehend von den Aggregationsmustern der Lithiumalkyle im Festkörper stellt sich die Frage nach der Aggregation in Lösung. Hierzu wurden bereits vor der Entdeckung der Festkörperstrukturen erste Erkenntnisse von WEST *et al.* im Jahre 1962 erhalten. Den Aggregationsgrad des *tert*-Butyllithiums

bestimmte er mittels Kryoskopie als vier.^[19] Später konnte von STALKE *et al.* mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse das Tetramer im Festkörper bestätigt werden.^[20] Diese Äquivalenz der ausgebildeten Strukturen im Festkörper und in Lösung lässt sich auch bei weiteren in Tabelle 2.1 aufgeführten Lithiumalkylen erkennen.

Tabelle 2.1: Aggregationsgrößen handelsüblicher Alkyl-Lithiumreagenzien im Festkörper und in unpolarer aliphatischer Lösung. Mit Stern markierte Aggregate im Festkörper liegen als Koordinationspolymere vor. Im Fall von auftretenden Gleichgewichten in Lösung sind alle Aggregatgrößen angegeben und durch einen Schrägstrich getrennt.

Alkylrest	Aggregatgröße im Festkörper	Aggregatgröße in Lösung
Methyl	Tetramer* ^[18]	Nicht löslich ^[6]
Ethyl	Tetramer* ^[21]	Hexamer/Oktamer/Nonamer ^{[22], a}
<i>tert</i> -Butyl	Tetramer ^[20]	Tetramer ^[19,23]
<i>n</i> -Butyl	Hexamer ^[20]	Hexamer/Oktamer/Nonamer ^{[24], a}
<i>iso</i> -Propyl	Hexamer ^[25]	Tetramer/Hexamer ^{[22], b}
Phenyl	Dimer* ^[26]	Nicht löslich ^[6]
Methyl(trimethylsilyl)	Hexamer ^[27]	Hexamer ^[22]

^a Das Gleichgewicht zwischen Hexamer, Oktamer und verschiedenen Nonameren stellt sich bei allen unverzweigten Lithiumalkanen in aliphatischer Lösung ein. ^b Ab einer Konzentration von 0.02 mol L⁻¹ und mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Hexamers.

Bei den in Tabelle 2.1 aufgeführten Aggregationsgrößen der handelsüblichen Lithiumalkylreagenzien in Lösung handelt es sich stets um eine unpolare aliphatische Lösung. Der Grund dafür liegt in der Wechselwirkung von LEWIS-basischen Lösungsmitteln mit den Lithiumkationen der Organolithiumverbindungen. Durch ihre hohe Elektronendichte auf den jeweiligen Elektronenpaardonatoren können LEWIS-Basen, ähnlich wie die Carbanionen, einzelne Koordinationsstellen des Lithiums besetzen und somit zu einem Aufbrechen der klassischen, salzgitterähnlichen Strukturen führen.^[28] Dieser Prozess wird Deaggregation genannt und ist im folgenden Kapitel näher erläutert.

2.1.2.1 Deaggregation von Lithiumalkylen

Durch den Einsatz von LEWIS-Basen können die Organolithiumaggregate verkleinert werden. Dabei ist meist das Ziel, ein möglichst kleines Aggregat zu erreichen. Im eigenen Arbeitskreis konnte aufbauend auf Ergebnissen von Frau DR. LENA KNAUER und eigenen Arbeiten vermutet werden, dass es sich bei den reaktivsten Aggregaten nicht zwangsläufig um die kleinsten Aggregate handeln muss.^[16,29] Deutlich wichtiger ist die Zugänglichkeit der reaktiven Zentren für eine Vorkoordination durch das entsprechende Substrat. Grundzüge dieser Überlegungen bietet bereits der *Complex Induced Proximity Effect* (kurz: CIP-Effekt), welcher im Jahre 1986 von BEAK *et al.* aufgestellt wurde.^[30] Auf eine detaillierte Beschreibung dieses Effektes und der Gesamtüberlegung wird im weiteren Verlauf detaillierter eingegangen. An dieser Stelle sei zunächst nur zu erwähnen, dass sich durch die Deaggregation eine Reaktivitätssteigerung des Alkyl-Lithiumreagenzes versprochen wird, welche auch eintritt.^[6,11,28]

Klassisch werden Lithiumalkyle in LEWIS-basischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran (kurz: THF) und Diethylether sowie in Kombination mit Aminliganden, wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin (kurz: TMEDA), (*1R,2R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexyl-1,2-diamin (kurz: (*R,R*)-TMEDA),

Pentamethyldiethylentriamin (kurz: PMDTA), (–)-Sparteïn, Chinuclidin (vgl. Abbildung 2.5) usw. eingesetzt.^[6,11,28]

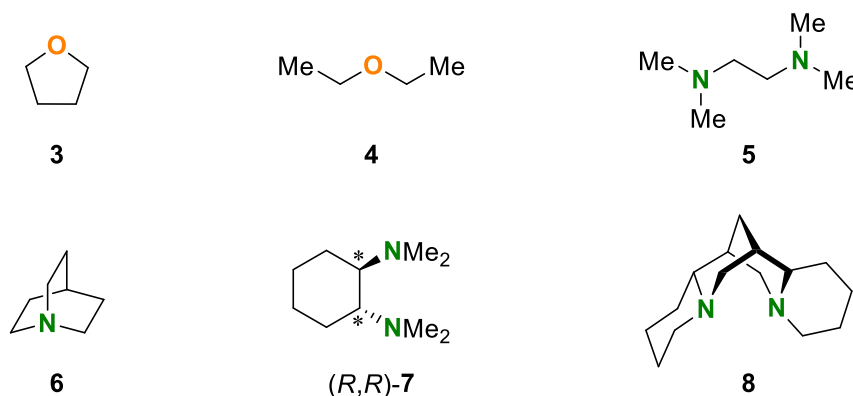


Abbildung 2.5: Die häufig verwendete LEWIS-Basen THF (**3**), Diethylether (**4**), TMEDA (**5**), Chinuclidin (**6**), kurz: (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**7**] und (–)-Sparteïn (**8**) bei Lithiumalkylreaktionen.^[6]

Daraus ergeben sich tetramere, dimere und monomere Strukturen. Der Aggregationsgrad des Lithiumalkyls in Kombination mit der entsprechenden LEWIS-Base hängt im Wesentlichen vom sterischen Anspruch des carbanionischen Restes sowie des verwendeten Liganden ab. Durch chelatisierende Effekte lassen sich zudem ebenfalls kleinere Aggregate erzielen. Beispielhaft sind in Abbildung 2.6 die Molekülstrukturen der Aggregationen im Festkörper von Methyllithium und *tert*-Butyllithium mit den Liganden Diethylether und (–)-Sparteïn gezeigt.

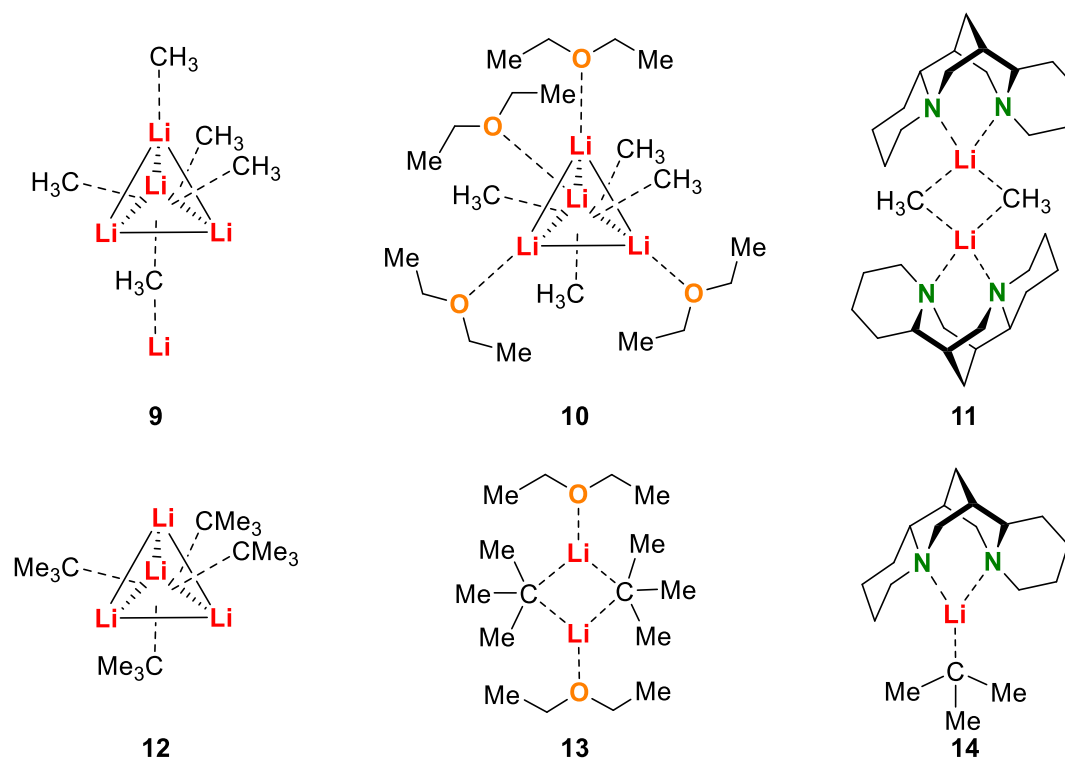


Abbildung 2.6: Molekülstrukturen im Festkörper von Methyllithium (oben) und *tert*-Butyllithium (unten) ohne die Verwendung von Liganden (links), unter Verwendung von Diethylether (mittig) sowie von (–)-Sparteïn (rechts) zur Deaggregation.^[18,20,31]

Dabei wird im Fall des Methyllithiums durch den Einsatz von Diethylether, das tetramere Koordinationspolymer zu molekularen, tetrameren Einheiten aufgebrochen. Unter Verwendung von (–)-Sparteïn entsteht ein dimeres Methyllithiumaggregat. Beim sterisch anspruchsvolleren

tert-Butyllithium wird durch die Verwendung von Diethylether bereits ein dimeres Aggregat erhalten. Der sterisch ebenfalls anspruchsvollere Chelatligand (–)-Spartein bildet mit *tert*-Butyllithium eine monomere Struktur im Festkörper aus. Analog verhält sich die Deaggregation der in Abbildung 2.6 gezeigten Aggregate auch in Lösung. Dafür sind die Aggregationsgrade per ^{13}C - ^6Li -NMR-Kopplung für alle Verbindungen abgesehen von der monomeren Struktur **14** nachgewiesen worden.^[23,32] Gerade für das Verständnis der Reaktivitäten ist diese Analogie essentiell, wobei diese im Einzelfall stets erneut nachgewiesen werden sollte. Bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium in Diethylether wird wie im Festkörper auch in Lösung ein dimeres Aggregat ausgebildet, jedoch wird jedes Lithiumzentrum durch je zwei Diethylether Moleküle abgesättigt im Vergleich zu je einem in **13**.^[32c] In der nachfolgenden Tabelle 2.2 sind die Aggregationsgrade der in Tabelle 2.1 vorgestellten Lithiumalkyle im Festkörper mit einer Reihe handelsüblicher Liganden gezeigt.

Tabelle 2.2: Aggregationsgrößen handelsüblicher Aklyllithiumreagenzien im Festkörper in Kombination mit den häufig verwendeten LEWIS-Basen THF, Diethylether, TMEDA, Chinuclidin, (*R,R*)-TMCDA und (–)-Spartein. Ist die Aggregation unbekannt, so ist dies durch einen Spiegelstrich verdeutlicht. Mit Stern markierte Aggregate im Festkörper liegen als Koordinationspolymere vor. Im Fall von mehreren gefundenen Aggregaten sind diese mit Semikolon getrennt und jeweils genannt. Die Angabe in eckigen Klammern gibt die Anzahl der ganzen Ligandmoleküle innerhalb eines Aggregates an. Ist die Anzahl der Ligandmoleküle äquivalent zur Aggregationszahl, erfolgt keine Angabe in eckigen Klammern.

Alkylrest	THF (3)	Et ₂ O (4)	TMEDA (5)	Chinuclidin (6)	(<i>R,R</i>)-TMCDA (7)	(–)-Spartein (8)
Me	4 ^[33]	4 ^[34]	4 [2] ^{*[35]}	–	2 ^[36]	2 ^[31b]
<i>t</i> -Bu	2 [3] ^{[16], a}	2 ^[20]	1 ^{[16], b}	2 ^[37]	1 ^[38]	1 ^[31a]
<i>n</i> -Bu	4 ^[39]	–	2; 4 [2] ^{*[39]}	4 ^[40]	2; 4 [2] ^[41]	2 ^[42]
<i>i</i> -Pr	–	–	2 ^[43]	2 [3]; 4 [2] ^{[29b,37], c}	2 ^[36]	2 [1] ^{[42], d}
Ph	–	4 ^[44]	2 ^[45]	–	–	2; 4 [2] ^[31b]
TMSCH ₂	2 [4]; 4 [3] ^{[46], e}	4 ^[47]	2 ^[48]	2; 2 [3] ^{[29a], c}	1 ^[29a]	2 ^[48]

^a Kristallisierte beim Einsatz von zwei oder weniger Äquivalenten THF (3) aus einer Lösung in *n*-Pentan. ^b Kristallisierte aus einer Lösung in *n*-Pentan, wobei neben TMEDA (5) auch ein Äquivalent THF (3) verwendet wurde, welches das Lithiumzentrum zusätzlich koordinativ absättigt. ^c Kristallisierte nebeneinander aus einer Lösung in *n*-Pentan bestehend aus Lithiumalkyl und Ligand im Verhältnis von eins zu eins. ^d Kristallisierte aus einer Lösung in Diethylether, wobei eines der Lithiumzentren durch ein Lösungsmittelmolekül koordinativ abgesättigt wird. ^e Kristallisierte nebeneinander aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan und THF in Gegenwart von Kaliumtrimethylsilylmethanolat.

Mehrere Felder in Tabelle 2.2 konnten dabei im eigenen Arbeitskreis und in eigenen Arbeiten gefüllt werden. Um Analogien erkennbar zu machen, sind in Tabelle 2.3 die gebildeten Aggregate in den üblichen etherischen Lösungsmitteln gezeigt. Zwar sind auch bei den Molekülstrukturen der Lithiumorganyle mit Aminliganden parallelen zu den Aggregationsmustern in Lösung zu erkennen, jedoch müssen diese meistens in einer Kombination mit einem Lösungsmittel eingesetzt werden, woraus sich eine gewisse Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregation ergibt. Beispielsweise sind Chinuclidin, (*R,R*)-TMCDA sowie (–)-Spartein unterhalb von 0 °C fest, was den Einsatz eines Lösungsmittels bedingt.^[28,49]

Tabelle 2.3: Aggregationsgrößen handelsüblicher Alkylolithiumreagenzien in den häufig verwendeten, etherischen Lösungsmitteln THF und Diethylether in Lösung. Ist die Aggregation unbekannt, so ist dies durch einen Spiegelstrich verdeutlicht. Im Fall von mehreren gefundenen Aggregaten sind diese mit Semikolon getrennt und jeweils genannt. Die Angabe in eckigen Klammern gibt die Anzahl der ganzen Ligandmoleküle innerhalb eines Aggregates an. Ist die Anzahl der Ligandmoleküle äquivalent zur Aggregationszahl, erfolgt keine Angabe in eckigen Klammern. Bei den, mit einem Stern markierten, Aggregaten ist die Anzahl der Donormoleküle nicht bekannt.

Alkylrest	THF (3)	Et ₂ O (4)
Me	4 ^[50]	4 ^[32a,32b,32d]
<i>t</i> -Bu	1 [3] ^[51]	2 [4] ^[32c]
<i>n</i> -Bu	2 [4]; 4 ^[24,50,52] , ^a	4 ^[24]
<i>i</i> -Pr	1 [3]; 2 ^[53] , ^b	–
Ph	1*; 2* ^[54] , ^c	2*; 4* ^[54] , ^c
TMSCH ₂	–	–

^a Gleichgewicht liegt in reinem THF auf der Seite des Dimers, unterhalb von zehn Äquivalenten THF wird das Tetramer bevorzugt. ^b Gleichgewicht liegt stark auf der Seite des Dimers. ^c Die Gleichgewichte liegen jeweils auf der Seite des Dimers.

Ausgehend von den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 unterscheiden sich die Aggregationsmuster der Lithiumalkyle in Lösung und im Festkörper nicht stark. Wobei in Lösung häufiger Gleichgewichte auftreten, welche in etherischer Solvation meist auch eine stärkere Deaggregation hin zu einer kleineren Struktur ermöglichen. Dies liegt an der erhöhten Dynamik innerhalb einer Lösung und den im Festkörper auftretenden Packungseffekten, die eines der, in Lösung vorliegenden, Aggregate bevorzugt kristallisieren lassen. Somit lässt sich festhalten, dass sowohl in unpolaren Lösungsmitteln (vgl. Tab. 2.1) als auch in etherischen Lösungsmitteln ähnliche Struktur motive zu finden sind und die Molekülstrukturen im Festkörper meist einen Teil der in Lösung vorhandenen Aggregationsmuster repräsentieren.^[49] Besonders Herauszustellen beim Vergleich der beiden Tabellen 2.2 und 2.3 ist die dimere Aggregation des *tert*-Butyllithiums mit Tetrahydrofuran aus der eigenen Masterarbeit, welche in Abbildung 2.7 gezeigt ist.^[16]

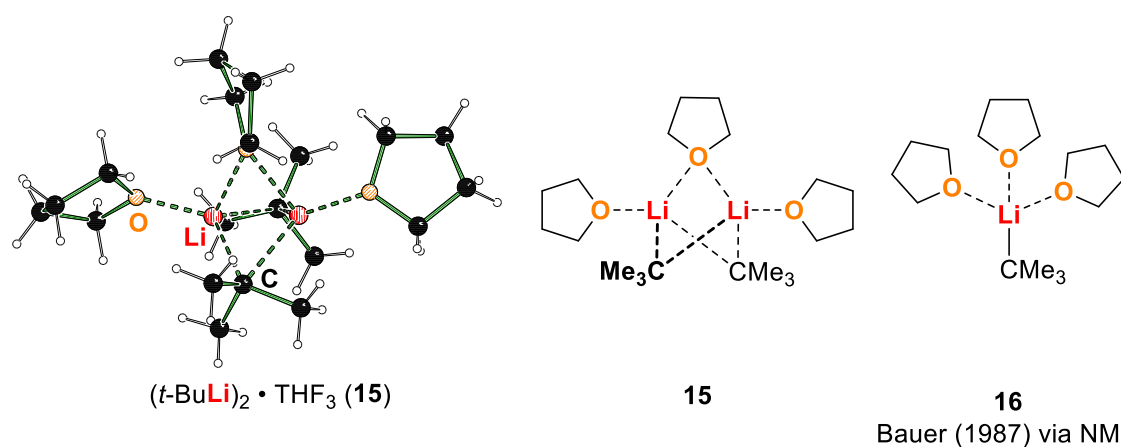


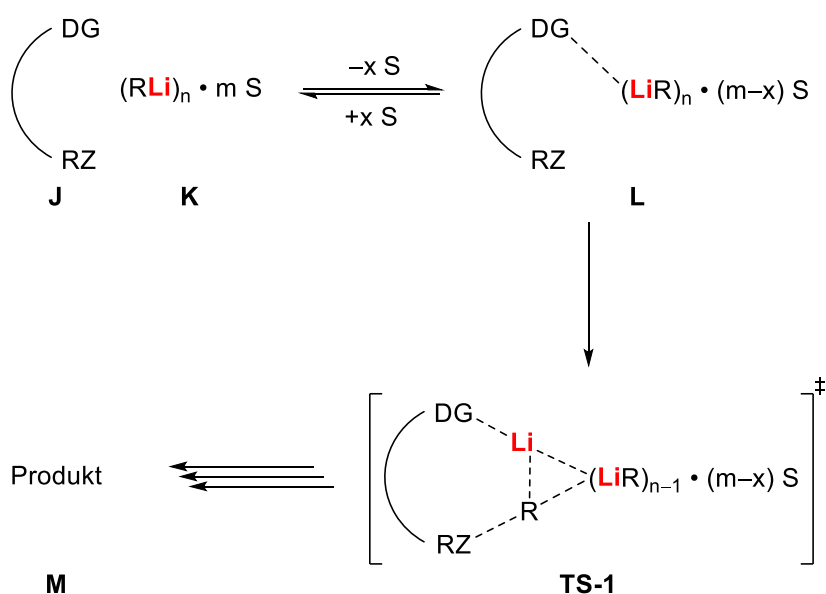
Abbildung 2.7: Links: Molekülstruktur des dimeren Aggregates aus *tert*-Butyllithium und THF im Festkörper. Rechts: Monomere Struktur von *tert*-Butyllithium in THF-Lösung nach BAUER *et al.*^[16,51]

Diese Molekülstruktur im Festkörper steht im Kontrast zu dem von BAUER *et al.* postulierten Monomer 16, welches er im Jahre 1987 mittels NMR-Spektroskopie in THF-Lösung nachgewiesen

hatte.^[51] Jedoch wurde **15** nicht aus THF-Lösung kristallisiert, sondern durch den Einsatz von stöchiometrischen Mengen THF erhalten. Dabei sei hervorzuheben, dass weniger als drei Äquivalente THF verwendet wurden – diese Menge wäre für die Bildung des Monomers von Nöten. Anhand der gezeigten Molekülstruktur von **15** wird im weiteren Verlauf detaillierter auf aktuelle Überlegungen der Reaktivitätssteuerung von Lithiumalkylen eingegangen. Um diese ausführlich darlegen zu können, muss jedoch zunächst der bereits benannte CIP-Effekt erläutert werden. Dazu dient das folgende Kapitel.^[16,29a]

2.1.2.2 Der CIP-Effekt

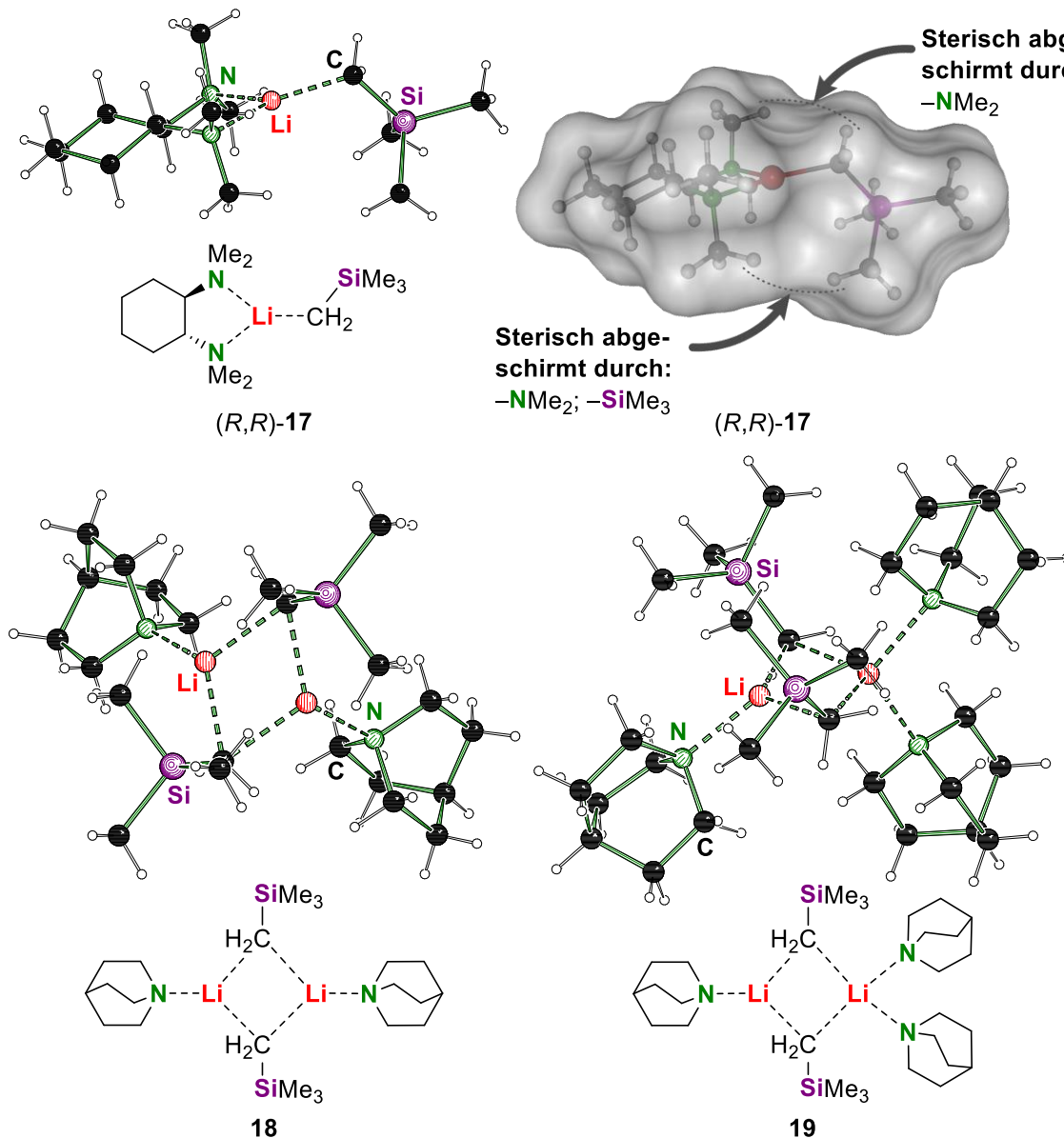
PETER BEAK entwickelte im Jahre 1986 eine Theorie zum Verständnis von Organometallreaktionen bzw. Organolithiumreaktionen.^[30a] Dabei stellte er die These auf, dass ein Substrat nur dann mit einer Organometallverbindung reagieren kann, wenn sich zunächst ein gemeinsamer Komplex bildet. Diese, auch Prälithierungskomplex genannte, Vorkoordination stellt ein erstes Intermediat des gesamten in Schema 2.3 gezeigten, allgemeinen Reaktionsmechanismus dar.^[30b]



Schema 2.3: Zweistufiger Reaktionsmechanismus nach dem CIP-Effekt. Das Lithiumalkylaggregat **K** wird durch die Donorgruppe (kurz: DG) des Substrats **J** in einem Prälithierungskomplex **L** vorkoordiniert und reagiert anschließend über einen Übergangszustand **TS-1** am Reaktionszentrum (kurz: RZ) zum lithiierten Intermediat, welches nach elektrophiler Umsetzung und bzw. oder wässriger Aufarbeitung zum Produkt **M** umgesetzt werden kann. R = Organyl; S = Solvenzmolekül oder LEWIS-Base; n = Aggregationsgrad des Lithiumalkyls; m = für Aggregationsgrad n benötigte Solvenzmoleküle oder LEWIS-Basen; x = Anzahl der durch Vorkoordination freierwerdenden Solvenzmoleküle oder LEWIS-Basen – wobei gilt $0 \leq x \leq m$.^[30b]

Ein Reaktionsmechanismus unter Ausbildung des beschriebenen Prälithierungskomplexes verläuft nach dem CIP-Effekt ab. Über diesen Effekt lässt sich sowohl die Chemoselektivität als auch die Regio- und Stereoselektivität einer Lithiumalkylreaktion erklären. Um präzise Vorhersagen über den Reaktionsverlauf treffen zu können, ist die Kenntnis der gebildeten Vorkoordination essentiell. Da sich diese ausgehend von der Struktur der Startaggregation im jeweiligen Lösungsmittel oder mit den jeweils eingesetzten Liganden ausbildet, ist das Verständnis der Aggregationsmuster, die in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, ebenfalls von hoher Wichtigkeit. Aus der Notwendigkeit einer Vorkoordination für eine ablaufende Reaktion ergibt sich auch der Grund für die Deaggregation und dem vorformulierten Ziel, ein möglichst kleines Aggregat zu erhalten. Jedoch ist nicht allein die Aggregationsgröße entscheidend für die Reaktivität, da ein sterisch überfrachtetes Monomer eher schlechter einen Prälithierungskomplex bilden kann, als es ein sterisch gut zugängliches Dimer könnte. Diese Beobachtung wurde bereits von Frau KNAUER im eigenen Arbeitskreis formuliert und wird auch im Verlauf dieser Arbeit von zentraler Rolle sein. Die umschriebenen Aggregate des

Trimethylsilylmethylolithiums, auf denen Frau KNAUERS Beobachtung basiert, sind in Schema 2.4 gezeigt.^[29a]

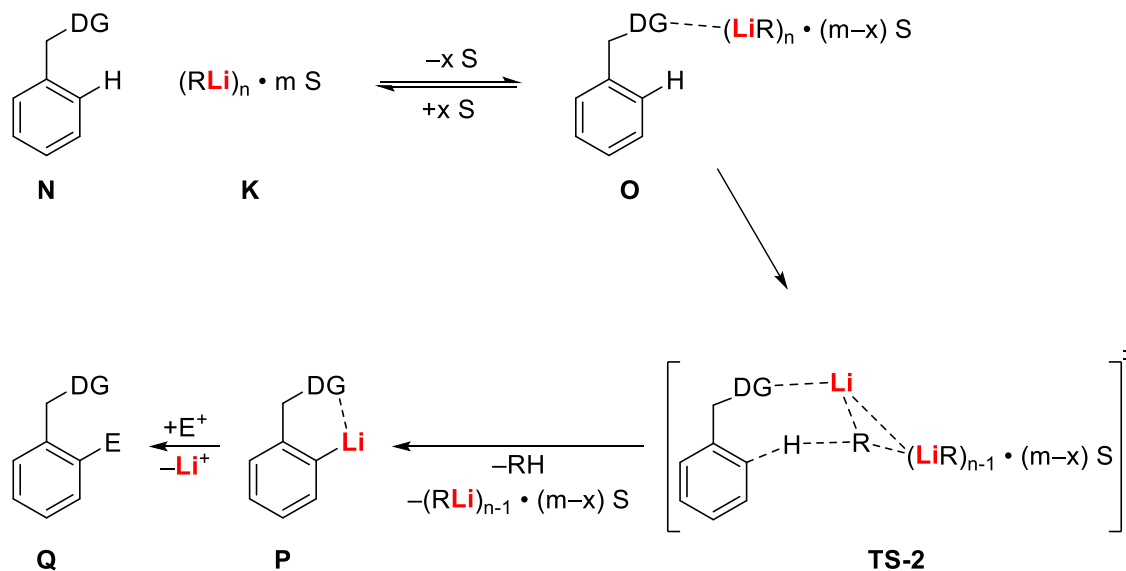


Schema 2.4: Molekülstrukturen des Trimethylsilylmethylolithiums mit (*R,R*)-TMCDAs [oben; (*R,R*)-17] und Chinuclidin (unten; **18** und **19**) sowie CONOLLY Oberfläche der Verbindung (*R,R*)-17, berechnet mit einem Teilchenradius von 1.4 Å.^[29a]

Untersuchungen zur sterischen Abschirmung des Lithiumkations mittels CONOLLY Oberflächen ergaben, dass Dimer **18** deutlich besser zugänglich ist als Monomer (*R,R*)-17, bei dem das Kation durch den abgeknickten Alkylrest und den Chelatliganden nahezu komplett abgeschirmt wird. Dies wird auch durch die ebenfalls kristallin erhaltene Dimerstruktur **19** verdeutlicht, bei der ein anscheinend „freier“ Koordinationspunkt innerhalb des Aggregates **18** durch ein zusätzliches Chinuclidinmolekül eingenommen wird. Durch Reaktivitätsstudien konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das besser zugängliche Dimer **18** eine höhere Reaktivität zeigt. Woraus sich die Frage ergibt, ob bei der Deaggregation wirklich ein Monomer als Zielstruktur formuliert werden sollte. – „the smaller, the better?“^[29]

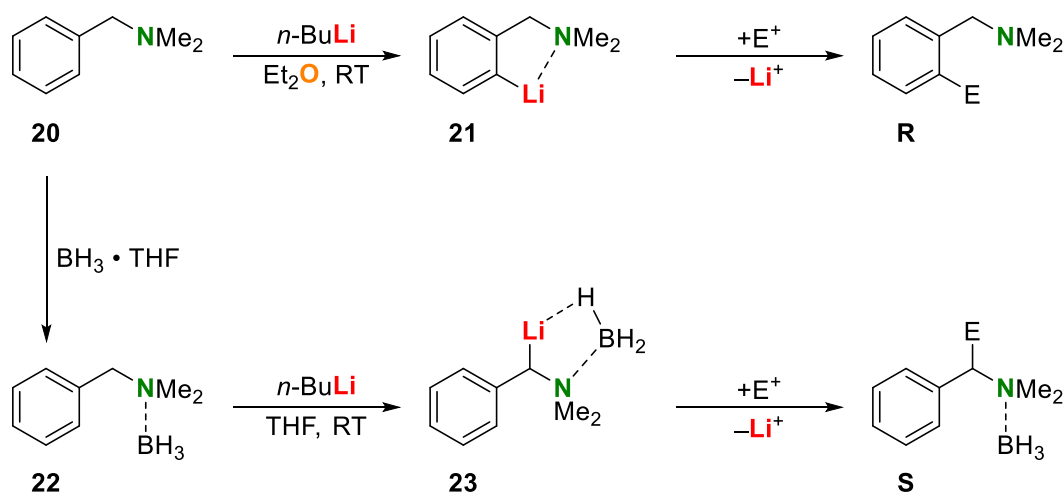
Ein weiterer, speziellerer Erklärungsansatz, der ausgehend von dem CIP-Effekt abgeleitet wurde, ist der dirigierende *ortho*-Metallierungseffekt (engl.: *Directed ortho Metalation Effect*; kurz: DoM-Effekt). Dabei wird das Metallreagenz durch eine aromatisch gebundene, koordinierende Gruppe (engl.:

directing group; kurz: DG) in räumliche Nähe zu dem aromatischen System gebracht und dieses in *ortho*-Position zu dem entsprechenden Substituenten deprotoniert. (vgl. Schema 2.5)^[55]



Schema 2.5: Reaktionsmechanismus nach dem DoM-Effekt. Das Lithiumalkylaggregat **K** wird durch die Donorgruppe (kurz: DG) des Substrats **N** in einem Prälithierungskomplex **O** vorkoordiniert und reagiert anschließend über einen Übergangszustand **TS-2** in *ortho*-Position zum lithiierten Intermediat **P**, welches mit einem beliebigen Elektrophil (kurz: E^+) zum Produkt **Q** umgesetzt werden kann. R = Organyl; S = Solvenzmolekül oder LEWIS-Base; n = Aggregationsgrad des Lithiumalkyls; m = für Aggregationsgrad n benötigte Solvenzmoleküle oder LEWIS-Basen; x = Anzahl der durch Vorkoordination freiwerdenden Solvenzmoleküle oder LEWIS-Basen – wobei gilt $0 \leq x \leq m$.^[55a,56]

Der DoM-Effekt wurde ebenfalls von BEAK und von VICTOR SNIIECKUS beschrieben und ist wie schon der CIP-Effekt ein kinetischer Effekt. Folglich laufen Organolithiumreaktionen gemäß dem CIP-Effekt in den meisten Fällen kinetisch kontrolliert ab.



Schema 2.6: Oben: Metallierung und anschließende elektrophile Substitution von (*N,N*-Dimethylbenzylamin (**20**) in *ortho*-Position. Unten: Zugang zum thermodynamisch bevorzugten, benzyli-funktionalisierten Amin **S** über das borierte (*N,N*-Dimethylbenzylamin (**22**)). E^+ = Elektrophil.^[57]

Da die meisten Lithiumalkylreaktionen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, um auftretende Nebenreaktionen mit den zur Deaggregation verwendeten Liganden zu verhindern (vgl. Kapitel 2.1.3.1.2), wird die kinetisch kontrollierte Produktbildung noch weiter gestärkt.^[55a,56] Dies hat zur Folge, dass zur Darstellung der thermodynamisch günstigsten Produkte die

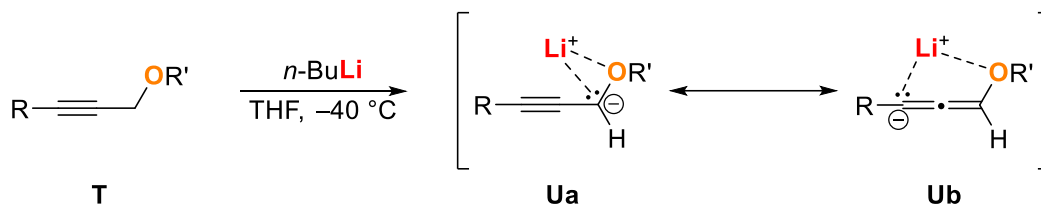
Reaktionsbarriere des kinetischen Produktes angehoben werden muss. Ein Beispiel von SIMPKINS *et al.* aus dem Jahre 1995 zeigte dies bereits eindrucksvoll (s. Schema 2.6).^[57] Durch den Einsatz des Borans, wird das Elektronenpaar des Stickstoffs blockiert und kann das Lithiumalkyl nicht mehr in *ortho*-Position vorkoordinieren. Es kommt zu einer Vorkoordination durch die hydridischen Wasserstoffatome des Borhydrids und somit zur Metallierung am Methylamin-Substituenten.^[57] Nachdem nun ein paar Beispiele für Reaktionstypen bereits durch die Herleitung von Reaktivitäten und Selektivitäten genannt wurden, werden in den folgenden Kapiteln eine Reihe von Anwendungen der Lithiumalkyle vorgestellt.

2.1.3 Anwendung von Lithiumalkylen

Die Anwendungsbereiche von Lithiumalkylen sind vielfältig. Der bereits häufiger erwähnte, ionische Charakter der C–Li Bindung bietet die Möglichkeit des Einsatzes als Nucleophil sowie als BRØNSTED-Base. Somit eignen sich Organolithiumreagenzien für eine Reihe von unterschiedlichsten Reaktionen, wobei die Deprotonierungsreaktionen, mit denen sich das folgende Kapitel befasst, neben den Nucleophilen Substitutionen und den Additionsreaktionen zu den prominentesten gehören.

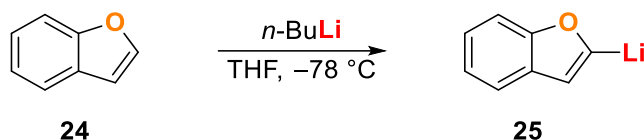
2.1.3.1 Deprotonierungen

Die Basis zum Verständnis der Deprotonierungsreaktionen bildet der CIP-Effekt. Lithiumalkyle sind nur in der Lage Substrate zu deprotonieren, wenn sie sich diesen in irgendeiner Form einer Vorkoordination nähern können. Dafür wird ein zumindest leicht LEWIS-basischer Teil innerhalb des Substrates benötigt, welcher sich in räumlicher Nähe des zu abstrahierenden Protons befindet. Neben den koordinierenden Gruppen an Aromaten, wie sie bereits zur Herleitung des DoM-Effektes vorgestellt wurden, kann der koordinierende Molekülteil auch die Acidität anderer Protonen verstärken. Gerade Wasserstoffatome, die sich in α -Position zu einer ungesättigten C–C-Bindung befinden, sind durch die mögliche mesomere Stabilisierung des entstehenden Anions acider und können durch eine Vorkoordination leicht deprotoniert werden (s. Schema 2.7).^[58]



Schema 2.7: Deprotonierung acider Protonen in der Nähe von einer LEWIS-basischen Funktionalität R = H, Organyl; R' = Organyl.^[58]

Ähnlich kann auch durch die Vorkoordination eines Heteroatoms innerhalb von Heteroaromaten eine Deprotonierung des α -ständigen Protons begünstigt werden. Diese Protonen besitzen meist eine höhere Acidität, da die negative Ladung durch das Heteroatom stabilisiert werden kann (s. Schema 2.8).^[59]

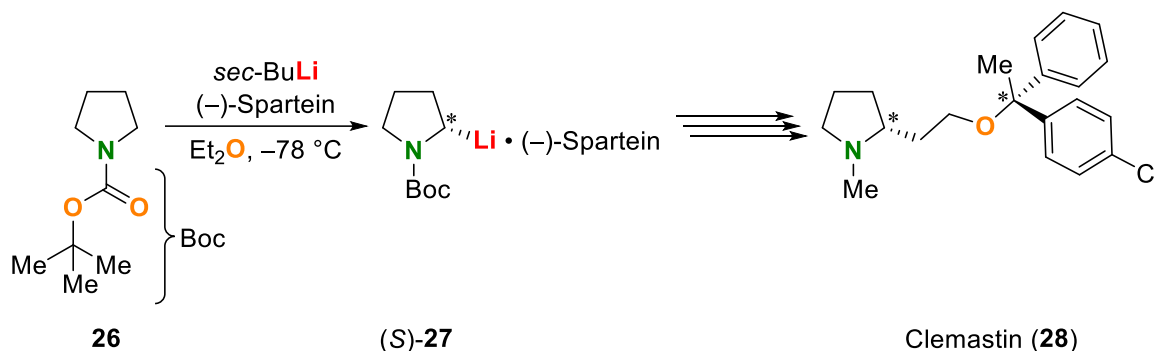


Schema 2.8: Deprotonierung des Heteroaromaten **24** in α -Position zum Heteroatom.^[59]

Die hohe Abhängigkeit der Selektivität von Deprotonierungsreaktionen von einer geeigneten Vorkoordination legt nahe, dass durch den Einsatz chiraler Liganden ein Aufbau neuer chiraler Elemente möglich ist.

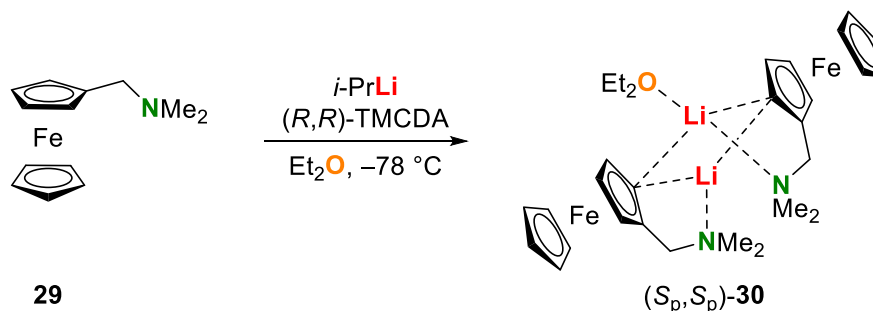
2.1.3.1.1 Asymmetrische Deprotonierungsreaktionen

Zur asymmetrischen Synthese werden in der Regel chirale Diamine, wie das natürlich vorkommende (–)-Sparteine oder auch (*R,R*)-TMCDA, verwendet. Gerade bei der Herstellung von Medikamenten oder anderen biologisch aktiven Molekülen ist die gezielte Synthese des korrekten Enantiomers essentiell für die korrekte Wirkweise.^[60] Ein Beispiel für die Verwendung von Alkyllithiumreagenzien in der asymmetrischen Deprotonierungsreaktion hin zu einer medizinisch relevanten Vorstufe ist die Umsetzung von *N*-Boc geschütztem Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium in Gegenwart von (–)-Sparteine. Das lithiierte Intermediat wird anschließend in mehreren Syntheseschritten zum Clemastin, einem Antihistamin, umgesetzt.^[61] Diese Synthese ist in Schema 2.9 gezeigt.



Schema 2.9: Asymmetrische Deprotonierung des *N*-Boc-Pyrrolidins als Teilschritt der Synthese von Clemastin einem Antihistamin.^[61]

Ein weiteres Beispiel ist die enantioselektive Deprotonierung von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen aus der eigenen Arbeitsgruppe. Dabei wird ein Gemisch aus *iso*-Propyllithium und (*R,R*)-TMCDA in Diethylether verwendet. Durch anschließende Kristallisation des (*S_p*)-konfigurierten lithiierten Intermediates lassen sich Enantiomerenüberschüsse von *e.e.* > 99% nach der elektrophilen Abfangreaktion erreichen (s. Schema 2.10).^[62]

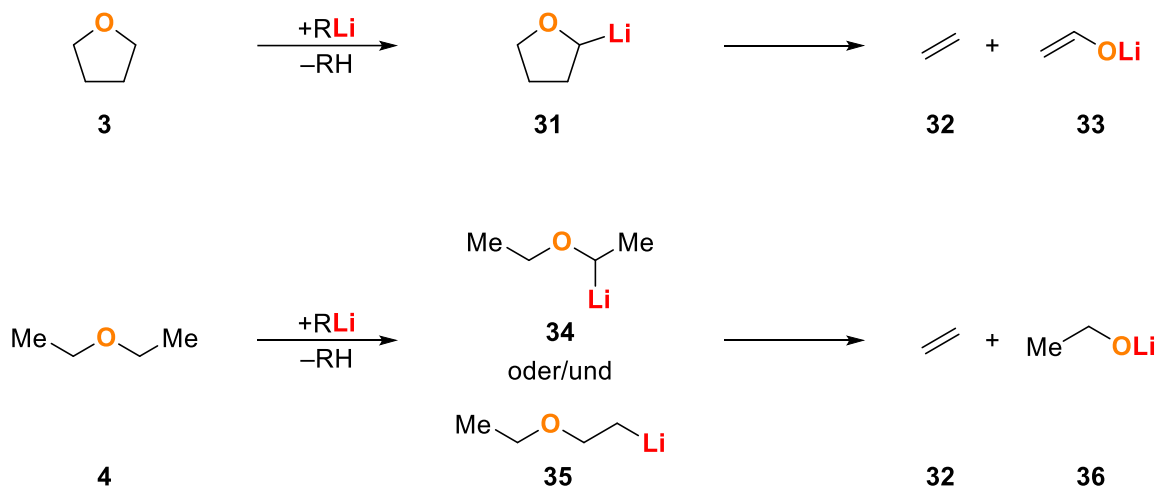


Schema 2.10: Asymmetrische Deprotonierung von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**29**) mit anschließender Kristallisation zur Erhöhung des Enantiomerenüberschusses.^[62]

Neben den vielen Vorteilen, die sich aus dem CIP-Effekt und der damit verbundenen Dominanz der Kinetik ergeben, folgt daraus auch eine erhöhte Tendenz hin zu Nebenreaktionen, da die Liganden, die zur Aktivierung der Lithiumalkylreagenzien verwendet werden, sich ebenfalls wie das Substrat in räumlicher Nähe zum reaktiven Zentrum befinden. Auf bekannte Nebenreaktionen wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

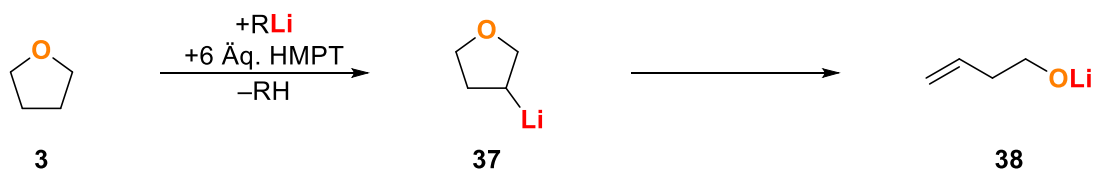
2.1.3.1.2 Deprotonierung eingesetzter Lewis-Basen

Bei den meisten Reaktionen mit Organolithiumreagenzien werden, wie bereits erwähnt, LEWIS-Basen wie etherische Lösungsmittel oder Diamine verwendet, um durch die damit verbundene Deaggregation eine Erhöhung der Zugänglichkeit der reaktiven Zentren zu erreichen. Dabei können auf Grund der räumlichen Nähe ebenfalls Nebenreaktionen mit den jeweiligen Liganden bereits bei Temperaturen von $T \geq -40\text{ °C}$ ablaufen.^[16,63] Beispielhaft sind dazu die Nebenreaktionen von Lithiumalkylen mit THF und Diethylether in den Schemata 2.11 und 2.12 gezeigt.



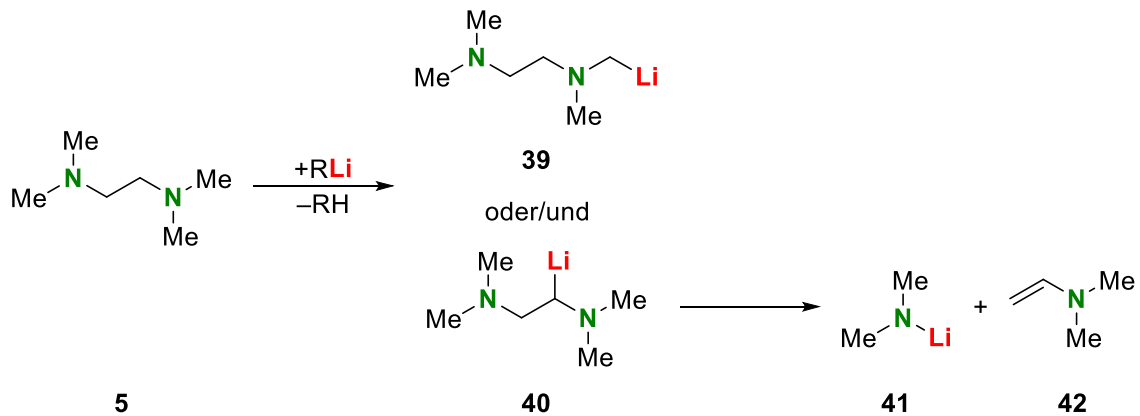
Schema 2.11: Nebenreaktionen von Lithiumalkylen mit den etherischen Lösungsmitteln THF und Diethylether. R = Organyl.^[6,28,63a]

Unterschiedliche Studien aus der eigenen Arbeitsgruppe sowie der Literatur konnten die jeweils entstehenden Nebenprodukte in Lösung oder auch im Festkörper nachweisen.^[16,64] Durch die Zugabe eines Überschusses an stark deaggregierenden Phosphorsäuretriamiden lässt sich Tetrahydrofuran auch in der β -Position deprotonieren. Dabei wird von der Ausbildung getrennter Ionenpaare ausgegangen, wodurch der CIP-Effekt umgangen werden kann. Diese in Schema 2.12 gezeigte Reaktion ist untypisch, da die anschließende β -Eliminierung die Umkehrreaktion einer *5-endo-trig*-Ringschlussreaktion nach BALDWIN ist, welche gegenüber der Eliminierung bevorzugt ablaufen sollte.^[65] Auf die Nomenklatur und die Ringschlussreaktionen als solches wird in Kapitel 2.1.3.4.1 genauer eingegangen.



Schema 2.12: Deprotonierung von THF in der β -Position durch Verwendung von Hexamethylphosphorsäuretriamid (kurz: HMPT) mit anschließender Ringöffnung über eine β -Eliminierung. R = *n*-Bu, *t*-Bu.^[65b-d]

Auch die erwähnten Diamine verhalten sich in Bezug auf Nebenreaktionen vergleichbar, wie am Beispiel des TMEDA in Schema 2.13 gezeigt werden soll.^[11,63a,66] Ähnlich zu Nebenreaktionen mit TMEDA können auch die übrigen häufig verwendeten Polyaminliganden (*R,R*)-TMEDA und *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (kurz: PMDTA) analoge Nebenreaktionen eingehen. Eine Ausnahme spielt dabei lediglich das Chinuclidin, welches auf Grund des stark lokalisierten Elektronenpaares des Stickstoffes und der Ringspannung innerhalb des Liganden bei tiefen Temperaturen keine Nebenreaktionen eingeht.^[11,29b,38,66,67]



Schema 2.13: Nebenreaktion von Lithiumalkylen mit dem Diamin TMEDA. R = Organyl.^[11,63a,66]

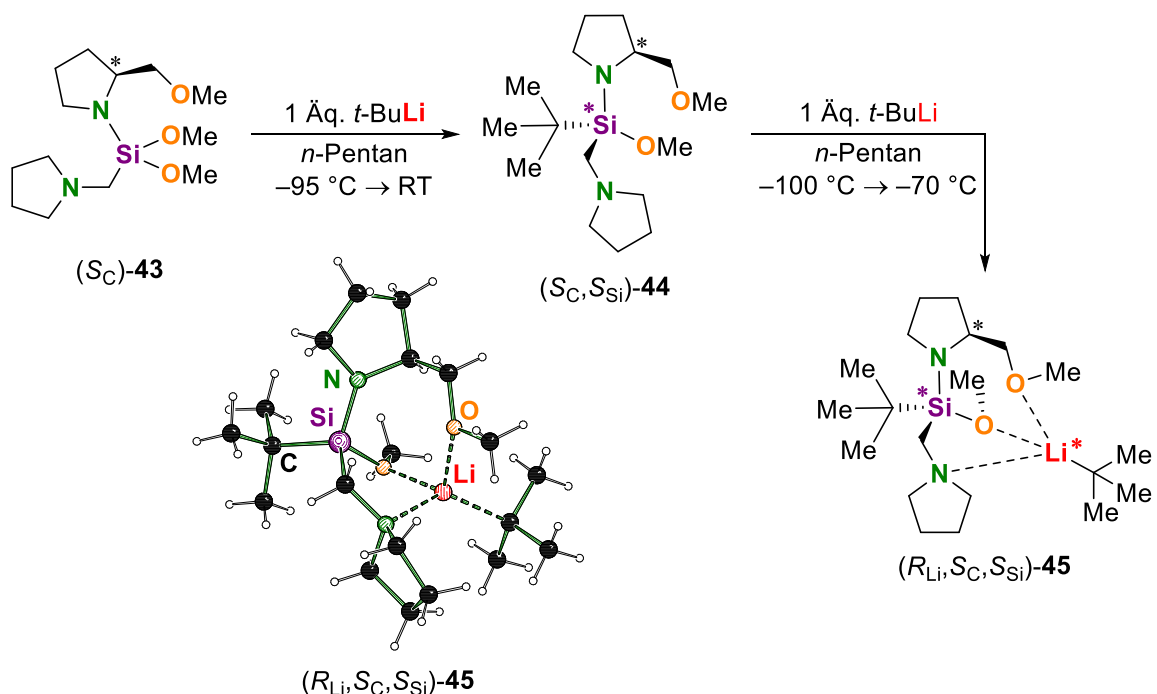
Nach der Vorstellung der Lithiumalkylreagenzien als BRØNSTED-Base im Bereich der Deprotonierungsreaktionen wird nun der Einsatz als Nucleophil vorgestellt.

2.1.3.2 Substitutionsreaktionen

Dabei können Lithiumalkyle sowohl in Nucleophilen Substitutionen, welche im folgenden Kapitel vorgestellt werden, als auch in Nucleophilen Additionsreaktionen Verwendung finden.

2.1.3.2.1 Nucleophile Substitution

Bei der Nucleophilen Substitution (gr.: *nucleos*, der Kern; gr.: *philos*, der Freund) handelt es sich um eine Austauschreaktion, bei der das meist negativ geladene Nucleophil ein ebenfalls meist negativ geladenes Nucleofug (gr.: *phyge*, verlassen) an einem partiell positiv geladenen Zentralatom ersetzt. Im Fall der Organolithiumreagenzien, stellt der carbanionische Rest das Nucleophil dar.

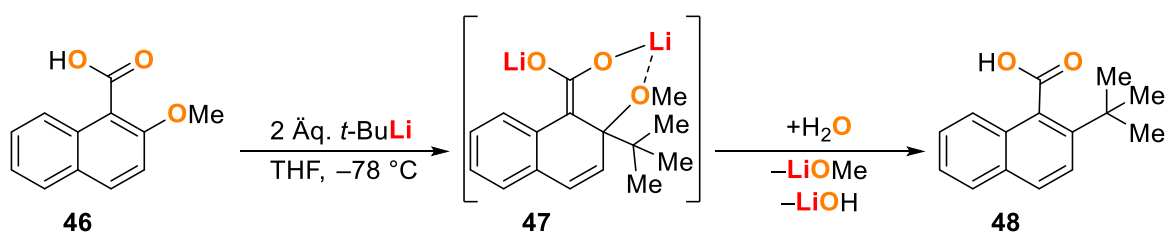


Schema 2.14: Asymmetrische Nucleophile Substitution am prostereogenen Siliciumzentrum hin zum Aufbau einer lithiumchiralen *tert*-Butyllithium Monomerstruktur im Festkörper.^[68]

Die Triebkraft der meisten Nucleophilen Substitutionen stellt die entstehende Verbindung aus dem Lithiumkation und dem jeweiligen Nucleofug dar. Da als Nucleofug häufig Halogene oder Alkoxy-

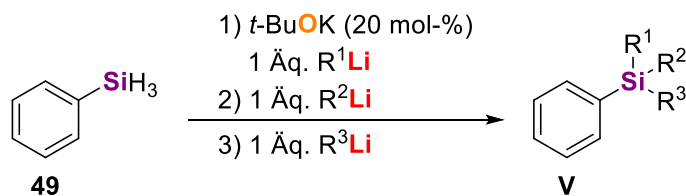
Gruppen verwendet werden, entstehen mit Lithium stabile Salze. Ein Beispiel aus der eigenen Arbeitsgruppe für eine Nucleophile Substitution am Silicium unter Einsatz von *tert*-Butyllithium ist in Schema 2.14 gezeigt.^[68] Hervorzuheben an dem Beispiel ist, dass die Nucleophile Substitution selektiv nur einmal abläuft. Dabei wird das Lithiumalkyl zunächst so vorkoordiniert, dass zudem zwischen den beiden Methoxy-Gruppen am Silicium unterschieden werden und dort selektiv ein stereogenes Zentrum entstehen kann. Mit dem zweiten Äquivalent *tert*-Butyllithium entsteht eine monomere Molekülstruktur, bei der die Koordinationssphäre des Lithiumkations von drei unterschiedlichen Molekülteilen des Monomethoxysilans ($S_{C,S_{Si}}$)-**44** und dem Carbanion gefüllt wird und so ebenfalls ein stereogenes Zentrum am Lithium entsteht. ($R_{Li,S_{C,S_{Si}}}$)-**45** stellt die einzige bekannte lithiochirale Monomerstruktur des *tert*-Butyllithiums dar.^[68]

Eine Nucleophile Substitution ist neben der Reaktion an einem Heteroatom, welches eine geringere Elektronegativität als Kohlenstoff aufweist ebenfalls am Aromaten möglich. Im in Schema 2.15 gezeigten Beispiel wird das Lithiumalkyl zunächst ähnlich wie beim DoM-Effekt vorkoordiniert und substituiert anschließend mit dem *tert*-Butylanion die Methoxy-Gruppe in *ortho*-Position zur deprotonierten Carbonsäurefunktionalität.^[69]



Schema 2.15: Selektive Nucleophile Substitution am Aromaten vermittelt durch eine Carbonsäuregruppe.^[69]

Neben der Substitution von Halogenen und Methoxy-Gruppen, zeigten Kim *et al.* im Jahre 2021 das Potential der Substitution von hydridischen Wasserstoffatomen am Silicium. Dazu verwendete die Autorengruppe neben den Lithiumalkylen katalytische Mengen eines Kaliumalkoholates. Diese Alkoholate sind bekannt dafür Metallaustauschreaktionen mit Lithiumalkylen einzugehen und anschließend als Kaliumalkyle und Lithiumalkoxide zu superbasischen-Mischungen zu koaggregieren, welche auch unter dem Namen LOCHMANN-SCHLOSSER-Basen bekannt sind.^[70] Zu dem Austausch der Metalle und den entstehenden superbasischen-Mischungen folgt ein genauerer Bezug im Kapitel 2.1.3.2.3. An dieser Stelle sei nur so viel gesagt, dass für die Superbasen äquivalente Mengen des schweren Metallalkoholates benötigt werden. Somit liegt der folgenden Reaktion (vgl. Schema 2.16), welche zudem in einem *Flow*-Reaktor durchgeführt werden kann, ein anderer Mechanismus zugrunde.^[71]

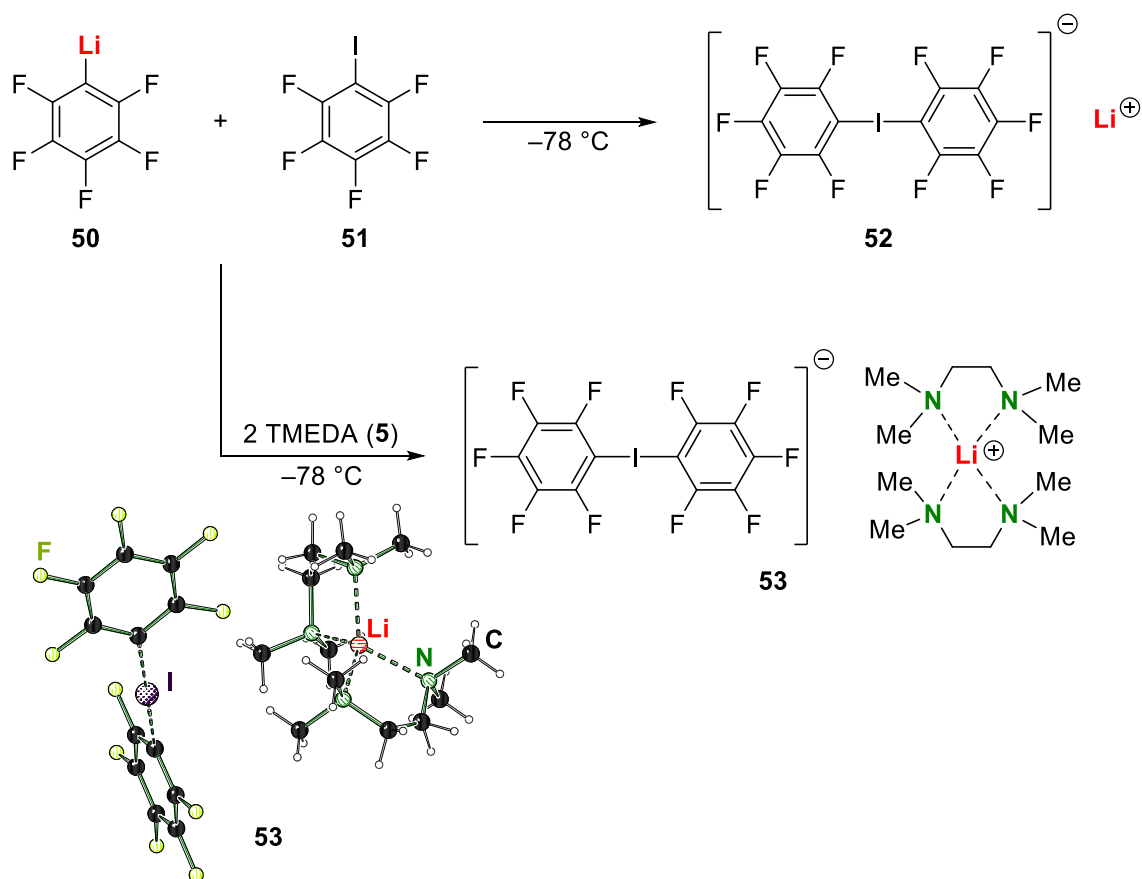


Schema 2.16: Systematische Nucleophile Substitution des hydridischen Wasserstoffes am Silicium in einem *Flow*-Reaktor unter Verwendung katalytischer Mengen Kalium-*tert*-butanolat, $R^1, R^2, R^3 = \text{Organyl}$.^[71]

Neben dem nucleophilen Austausch des Carbanions kann, wie im vorherigen Abschnitt bereits kurz angeschnitten, auch das Lithiumkation eine Austauschreaktion eingehen. Dabei werden im Wesentlichen Halogen-Lithium- und Metall-Lithium-Austauschreaktionen eingesetzt. Wobei sich zunächst auf die Substitution von Halogenen gegen Lithium bezogen wird, welche in direkter Konkurrenz zu den bereits präsentierten nucleophilen Substitutionsreaktionen stehen.

2.1.3.2.2 Halogen-Lithium-Austausch

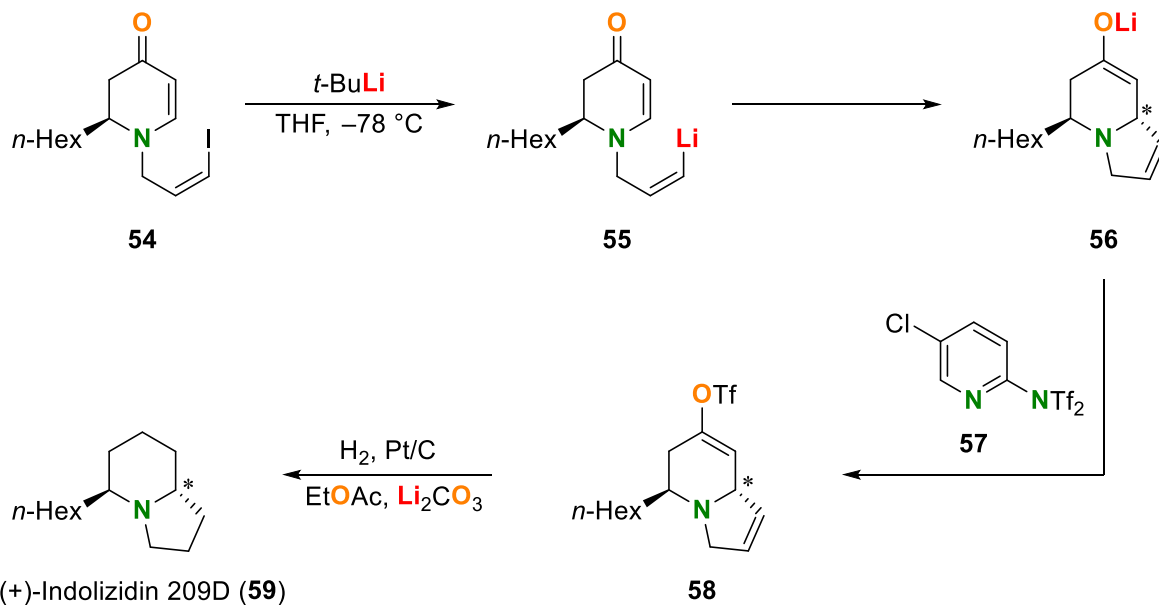
Halogenierte Verbindungen können mit Lithiumalkylen neben der Nucleophilen Substitution auch eine Halogen-Lithium-Austauschreaktion eingehen. Bei diesem Reaktionstyp reagieren meist schwere Halogenatome, wie Brom und Iod, mit dem carbanionischen Rest unter Bildung eines „-at“-Komplexes. Anschließend wird die bereits durch die Komplexbildung geschwächte Bindung des Halogenatoms zu seinem vorherigen Bindungspartner gebrochen und eine neue Lithiumverbindung gebildet. Hierbei gilt, dass sich das Gleichgewicht stets auf die Seite der stabileren Lithiumverbindung verschiebt und folglich ein Halogen-Lithium-Austausch nicht zwangsläufig bei der Verwendung eines Lithiumalkyls und einer schweren Halogenkomponente ablaufen muss. Zum einen ist es auch möglich, dass es anstatt oder auch anschließend des Austausches zu einer nucleophilen Substitution kommt und somit der vorherige und der erwünschte, carbanionische Rest in beliebiger Kombination Bindungen eingehen. Dies wird in der Regel durch eine niedrige Reaktionstemperatur zu vermeiden versucht. Zum anderen kann durch gezielte Wahl der Liganden und der Anionen die Reaktion auch auf der Stufe des „-at“-Komplexes, wessen Bezeichnung sich aus der Endung der Nomenklatur anionischer Komplexe ergibt, gestoppt und dieser isoliert werden, wie es in Schema 2.17 am Beispiel des Lithiumbis(pentafluorophenyl)iodats(I) (**53**) gezeigt ist.^[6,72]



Schema 2.17: Bildung eines „-at“-Komplexes als Mechanismushypothese für den Halogen-Lithium-Austausch inklusive Isolation des Lithiumbis(pentafluorophenyl)iodats(I) (**53**) mit zwei koordinierenden TMEDA Molekülen im Festkörper.^[72a,72b]

Häufig werden Halogen-Lithium-Austauschreaktionen verwendet um gezielt funktionalisierte Lithiumalkyle aufzubauen. Dabei wird meist auch der stereochemische Verlauf unter Retention der Konfiguration einer α - β -ungesättigten Halogenverbindung ausgenutzt. Somit kann beispielsweise gezielt eine Lithiumkomponente in (*E*)-Konfiguration ausgebildet werden, was durch eine Additionsreaktion an eine Dreifachbindung (s. Kapitel 2.1.3.4) unmöglich oder durch selektive Deprotonierung nur erschwert möglich ist. In Schema 2.18 ist ein Teil der Synthese des

(+)-Indolizidins 209D (**59**) gezeigt, bei dem durch einen vorangegangenen Halogen-Lithium-Austausch ein regio- und stereoselektiver Ringschluss über eine MICHAEL-Addition erfolgen kann.^[73]

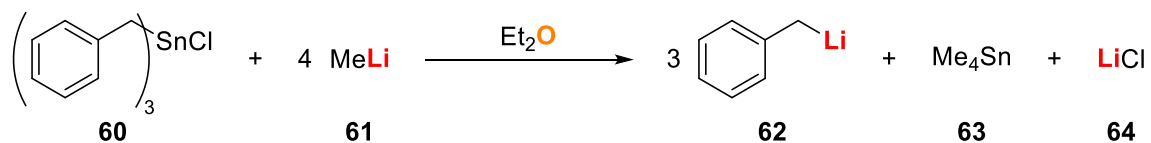


Schema 2.18: Darstellung des (+)-Indolizidins 209D (**59**), eines Alkaloids des Pfeilgiftfrosches, über einen Iod-Lithium-Austausch mit anschließender intramolekularer MICHAEL-Addition an die α - β -ungesättigte Ketonfunktionalität.^[73]

Neben dem Austausch des Lithiums gegen ein Halogen, soll nun im nächsten Kapitel der Austausch von Metallverbindungen untereinander vorgestellt werden.

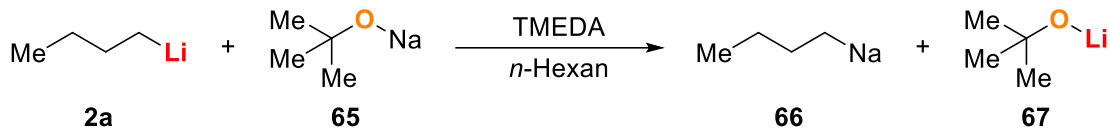
2.1.3.2.3 Metall-Lithium-Austausch

Auch bei dem Metall-Lithium-Austausch handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die sich meist anhand der stabileren Lithiumverbindung vorhersagen lassen. Dies liegt daran, dass Alkalimetalle in der Regel das elektropositivere Element im Vergleich zu anderen Metallen darstellen. Somit bildet sich die Lithiumverbindung in der sowohl die Aggregation günstig, als auch die Stabilisierung des Carbanions stärker ist. Ein Beispiel dafür ist die Darstellung von Benzylolithium ausgehend von Tribenzylzinnchlorid und Methyllithium.^[74]



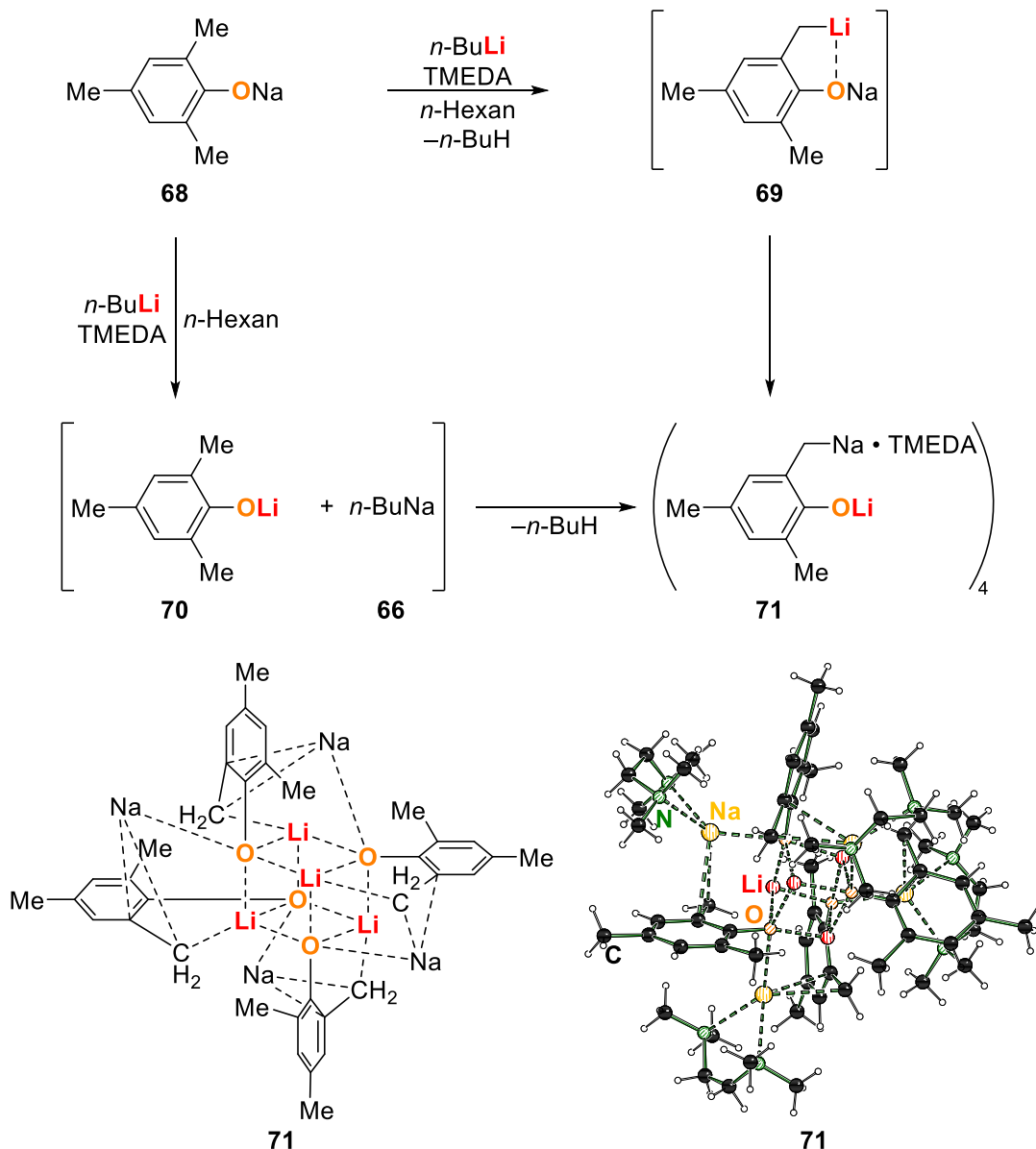
Schema 2.19: Zinn-Lithium Austausch zur Darstellung von Benzylolithium.^[74]

Beim Vergleich dieser, in Schema 2.19 gezeigten, Lithiumverbindungen stellt Benzylolithium durch die Mesomerie das besser stabilisierte Anion dar und zieht somit das Gleichgewicht auf seine Seite.^[74] Eine der am häufigsten verwendeten Metall-Lithium-Austauschreaktionen ist der Austausch eines Lithiumkations gegen ein schwereres Alkalimetall. Dabei werden als Alkalimetallquelle meist Alkoholate verwendet, da diese sich selektiv zu den Lithiumalkoholaten umsetzen lassen. Das entstehende schwere Alkalimetallalkyl und das Lithiumalkoholat bilden eine so genannte LOCHMANN-SCHLOSSER-Base. Diese bimetalischen Mischungen, welche häufig auch Superbasen genannt werden, besitzen im Vergleich zum Einsatz von Lithiumalkylen meist eine höhere Reaktivität gegenüber der Deprotonierung und gehen zudem seltener Additions- oder Substitutionsreaktionen ein. Ein Beispiel für einen Natrium-Lithium-Austausch zur Darstellung einer solchen Superbase ist in Schema 2.20 gezeigt.



Schema 2.20: Natrium-Lithium-Austausch zur Darstellung einer Alkylnatriumverbindung **66**, welche mit dem entstehenden Lithiumalkoxid **67** eine Superbase bildet.^[75]

Bei der Verwendung superbasischer Systeme zur Deprotonierung werden im Vergleich zu Reaktionen von Organolithiumreagenzien meist andere Positionsselektivitäten, sowie Stabilitäten der metallierten Intermediate beobachtet, welche auf eine Beteiligung beider Metalle innerhalb der reaktiven Spezies schließen lassen. Jedoch ist bis heute kaum eine reaktive Spezies dieses Verbindungstyps exakt bekannt.^[76]



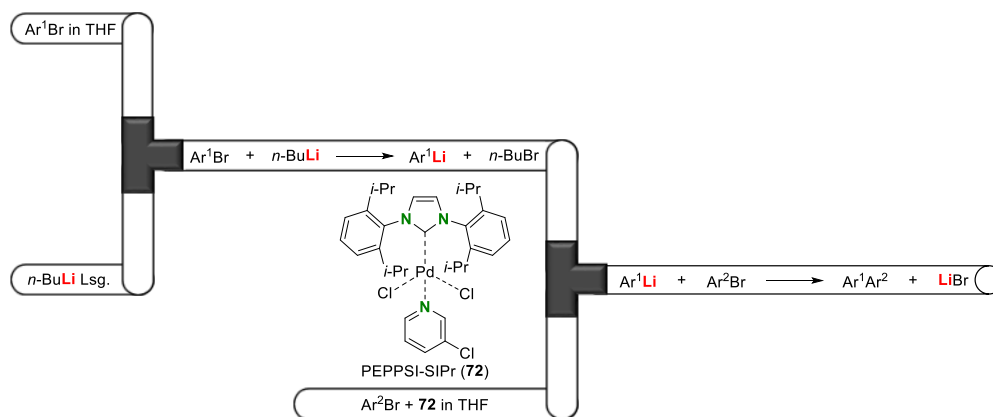
Schema 2.21: Darstellung der ersten im Festkörper nachgewiesenen Superbase bestehend aus einem Lithiumalkoxid und einem Natriumalkyl. Bei der Darstellung von **71** wurden die ans Natrium koordinierenden TMEDA Liganden der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt.^[76]

Die erste im Festkörper nachgewiesene Struktur einer Superbase, welche zwei unterschiedliche Alkalimetalle enthält, wurde im Jahre 1993 durch HARDER und STREITWIESER veröffentlicht und ist in

Schema 2.21 dargestellt.^[76] Die Untersuchungen superbasischer Mischungen sowie deren Aggregation und Reaktivitäten genauer zu beschreiben, würde an dieser Stelle den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher sei an dieser Stelle nur auf vorherige Arbeiten in der Literatur und aus der eigenen Arbeitsgruppe verwiesen, die sich intensiv mit den Thematiken befasst haben.^[46,77] In dieser Arbeit bleibt der Fokus zunächst auf den reinen Lithiumalkylverbindungen, wobei zunächst noch lithiumbasierte Kupplungsreaktionen als Spezialfälle der Substitutionsreaktionen näher erläutert werden.

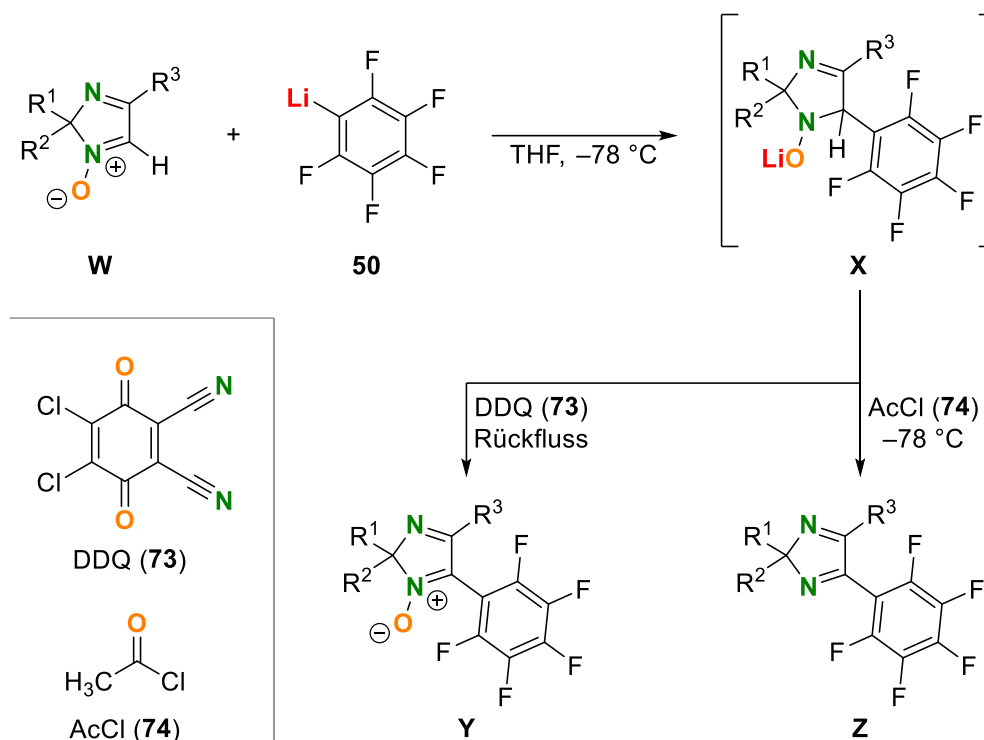
2.1.3.2.4 Lithiumbasierte Kupplungsreaktionen

Lithiumbasierte Kupplungsreaktionen stellen ein modernes Anwendungsbeispiel aus der Alkylolithiumchemie dar. Hierbei wird neben dem zu koppelnden Lithiumalkyl meist noch ein Katalysator oder ein anderes Additiv verwendet. Bekannt sind die sowohl durch Palladium als auch Ruthenium katalysierten Kupplungsreaktionen von Organolithiumreagenzien mit α,β -ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen als MURAHASHI-Kupplungen. In der Anwendung zeigen diese Kupplungsreaktionen gute Stereoselektivitäten von *e.r.* 98:2 bis >99:1 bei bis zu quantitativen Ausbeuten. Weshalb sich auch die Verwendung dieser Kupplungsreaktion in einem Strömungsreaktor (engl.: *Continuous flow reactor*, kurz: *Flow-Reaktor*) anbietet (s. Schema 2.22).^[78]



Schema 2.22: Palladiumkatalysierte sp^2 – sp^2 MURAHASHI-Kupplung im *Flow*-Reaktor. Ar^1 , Ar^2 = Aryl; PEPPSI-SIPr = [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliden](3-chloropyridyl)palladium(II)dichlorid.^[78b]

Neben der MURAHASHI-Kupplung, welche recht universell einsetzbar ist, sind auch einzelne katalysatorfreie Kupplungsreaktionen bekannt, welche formell als Additions-Eliminierungs-Reaktionen angesehen werden können. Im folgenden Beispiel wird zunächst ein Lithiumaryl an zwitterionisches Imidazol-*N*-oxid addiert und anschließend das Lithium entweder mittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (**73**) oxidativ oder mit Acetylchlorid (**74**) reduktiv unter Rückausbildung des Imidazolrings eliminiert. Die beschriebene Reaktion ist in Schema 2.23 abgebildet.^[79]



Schema 2.23: Katalysatorfreie C–H–C–Li-Kupplungsreaktion mit anschließender oxidativer [DDQ (**73**)] sowie reduktiver [AcCl (**74**)] Aufarbeitung. $R^1, R^2 = \text{Organyl}$; $R^3 = \text{Aryl}$.^[79]

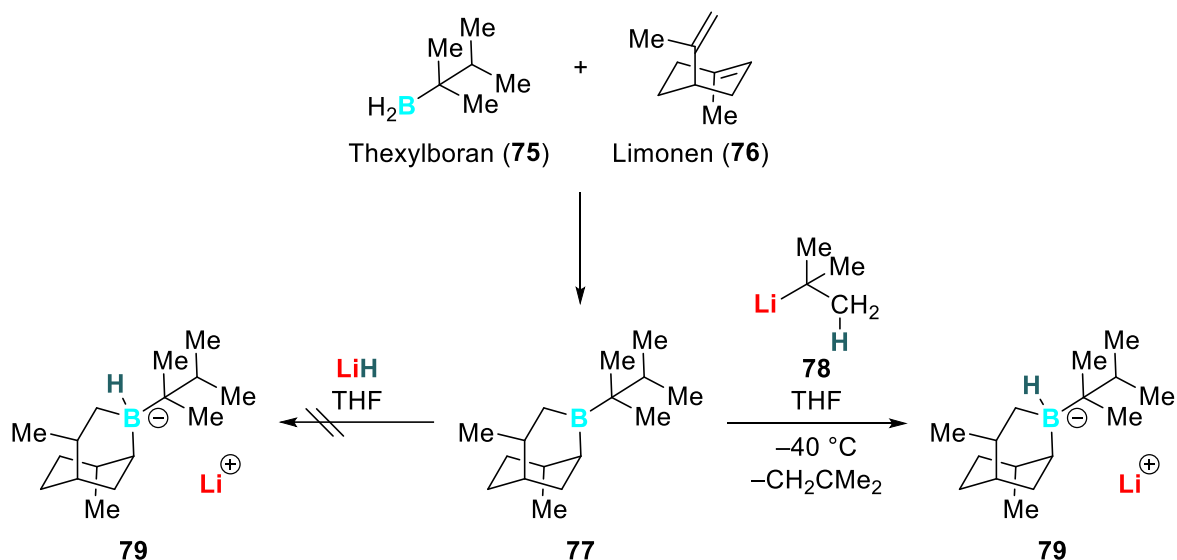
Nach Vorstellung der Substitutionsreaktionen und Kupplungsreaktionen wird im folgenden Kapitel eine eher unbekanntere Reaktivität der Alkylolithiumreagenzien vorgestellt.

2.1.3.3 Lithiumhydridabspaltung

Die Abspaltung von Lithiumhydrid ausgehend von Lithiumalkylverbindungen ist weitgehend unerforscht, wird jedoch häufig als Zersetzungsreaktion der kommerziell erhältlichen Lithiumalkyllösungen angeführt. Die Voraussetzung für eine Lithiumhydridabspaltung ist ein Wasserstoffatom in β -Position zum Lithiumkation, wobei als Koppelprodukt die jeweilige α - β -ungesättigte, bezogen auf die vorherige Position des Lithiumkations, Alkylverbindung entsteht.^[6]

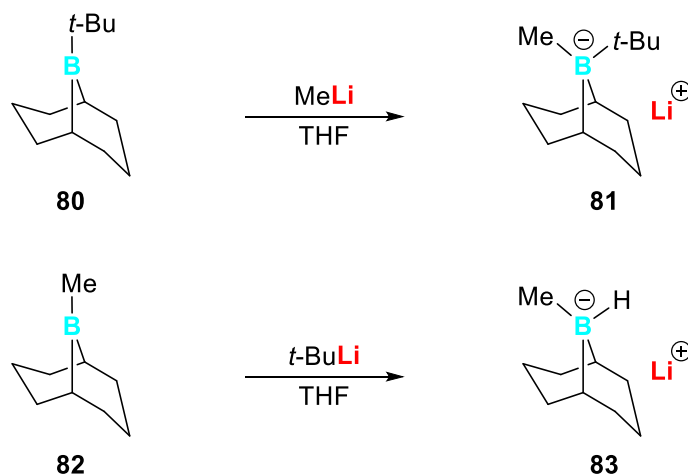
Das erste Beispiel der Nutzung dieser Reaktivität stammt aus dem Jahre 1970 von dem späteren Nobelpreisträger ELIAS JAMES COREY, welcher versuchte für eine stereoselektive Hydrierung ein möglichst sterisch anspruchsvolles Trialkylborhydridanion zu synthetisieren. Dazu führte er zunächst eine additive Ringschlussreaktion mit Thexylboran (**75**) am Naturstoff Limonen (**76**) durch. Anschließend sollte das entstandene Trialkylboran mit Lithiumhydrid zu der gewünschten Verbindung **79** umgesetzt werden. Trotz Varianz der Temperatur und anderen Parametern, konnten COREY *et al.* das gewünschte Produkt **79** nicht unter Verwendung von Lithiumhydrid erhalten. Erst der Einsatz von *tert*-Butyllithium in THF-Lösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ brachte über eine *in situ* Lithiumhydridabspaltung den gewünschten Erfolg. Die beschriebene Reaktion ist in Schema 2.24 dargestellt.^[80]

Aufbauend auf den Vermutungen COREYS wurde 1980 das Koppelprodukt *iso*-Buten via IR-Spektroskopie nachgewiesen. Dazu hatten Brown *et al.* die Produktmischung auf $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und die entstehenden Gase mit flüssigem Aceton wieder verflüssigt. Neben *iso*-Buten konnten auch *iso*-Butan, Ethen und 2-Methylbutan nachgewiesen werden. Die ersten beiden ergeben sich aus einer Nebenreaktion mit dem verwendeten THF (vgl. Schema 2.11). 2-Methylbutan hingegen war zu der Zeit in Teilen in der kommerziell erhältlichen *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan enthalten.^[80,81]



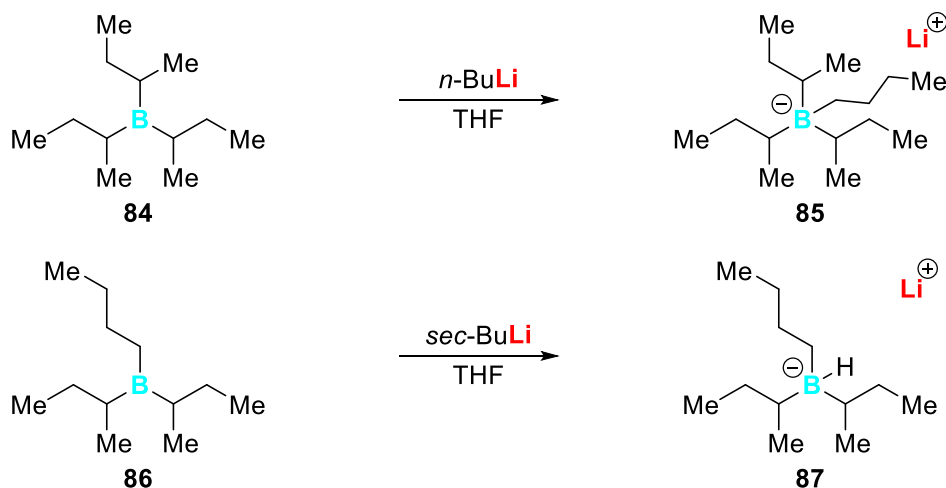
Schema 2.24: Darstellung des Lithiumtrialkylborhydrids **79** ausgehend von Thexylboran (**75**) und Limonen (**76**) über die Li–H-Abspaltung des *tert*-Butyllithiums (**78**).^[80,81]

Um die β -Hydrideliminierung von Lithiumalkylen, wie diese Reaktion ebenfalls genannt werden kann, besser zu verstehen und nutzen zu können, stellten BROWN *et al.* ebenfalls Versuche hinsichtlich der kinetischen sowie thermodynamischen Untersuchung an. Dazu verwendeten sie eine auf 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (kurz: 9-BBN)-basierende bidirektionale Synthese des Lithiumtetraalkylborids **81**, wobei an 9-BBN in alternierender Reihenfolge eine Methyl- und eine *tert*-Butylgruppe eingeführt wurde. Der letzte Schritt erfolgte über die Umsetzung des jeweiligen Trialkylborans mit dem passenden Lithiumalkyl (s. Schema 2.25).^[81]



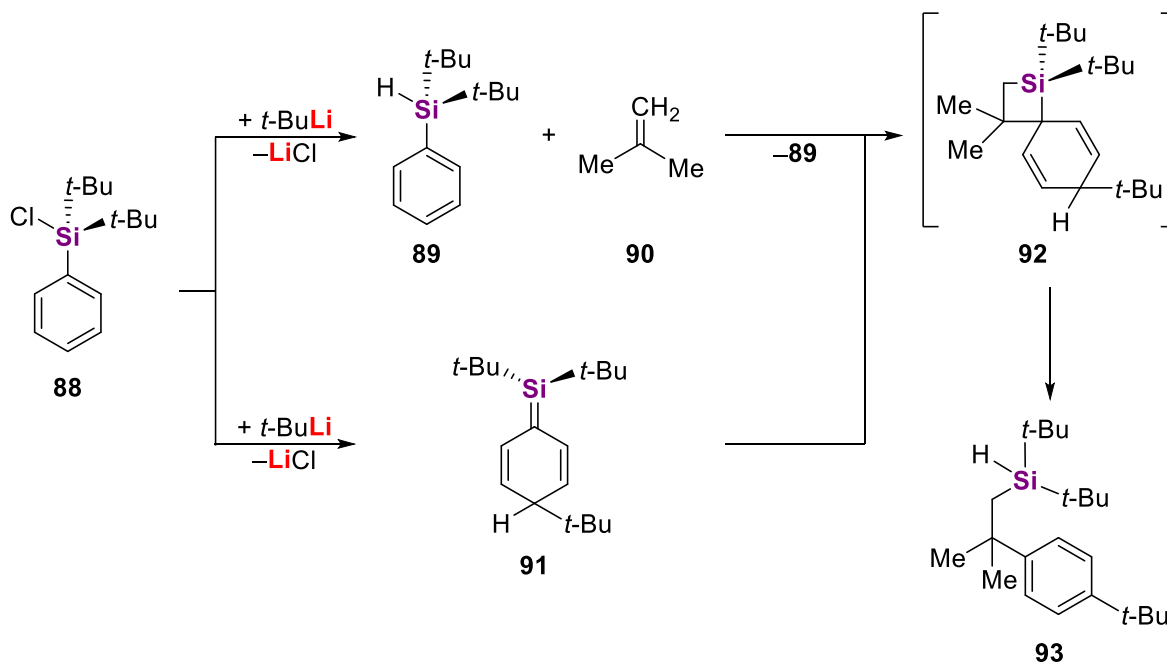
Schema 2.25: Untersuchungen zur Thermodynamik gegen Kinetik der Li–H-Abspaltung mittels bidirektionaler Synthese des 9-BBN-basierenden Lithiumtetraalkylborids **81**.^[81]

Bei der Reaktion von 9-(*tert*-Butyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**80**) mit Methyllithium entstand das entsprechende Lithiumtetraalkylborid **81** wohingegen bei der Umsetzung von 9-Methyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**82**) mit *tert*-Butyllithium eine β -Hydrideliminierung zu beobachten war. Woraus die Autoren eine kinetische Bevorzugung der Lithiumhydridabspaltung ableiteten, jedoch ist diese durch die Abwesenheit eines β -ständigen Protons im Methyllithium gar nicht möglich. Durch einen folgenden Versuch unter Einsatz von Tri-*sec*-butylboran (**84**) und *n*-Butyldi-*sec*-butylboran (**86**) und den jeweils komplementären Lithiumalkylen *n*-Butyllithium und *sec*-Butyllithium, konnten die Autoren schließlich die kinetische Bevorzugung der β -Hydrideliminierung bei Verwendung eines sterisch etwas anspruchsvollen, carbanionischen Restes nachweisen (s. Schema 2.26).^[81]



Schema 2.26: Untersuchungen zur Thermodynamik gegen Kinetik der Li–H-Abspaltung mittels bidirektionaler Synthese des Lithiumtetraalkylborids **85**.^[81]

Neben der Darstellung von Lithiumborhydriden, konnte die Li–H-Transferreaktionen ausgehend von Lithiumalkylen auch in einem weiteren Beispiel aus dem Jahre 2014 gezeigt werden. Dabei reagiert Trichlorphenylsilan mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium zunächst unter der erwarteten nucleophilen Substitution am Silicium (vgl. Kapitel 2.1.3.2.1) zu Di-*tert*-butylphenylchlorsilan (**88**), welches anschließend mit einem weiteren Äquivalent *tert*-Butyllithium auf zwei unterschiedliche Arten reagiert. Diese Reaktionen sind im folgenden Schema 2.27 dargestellt.^[81,82]



Schema 2.27: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zur Umsetzung von Di-*tert*-butylphenylchlorsilan (**88**) mit *tert*-Butyllithium unter Abspaltung von Lithiumhydrid.^[82]

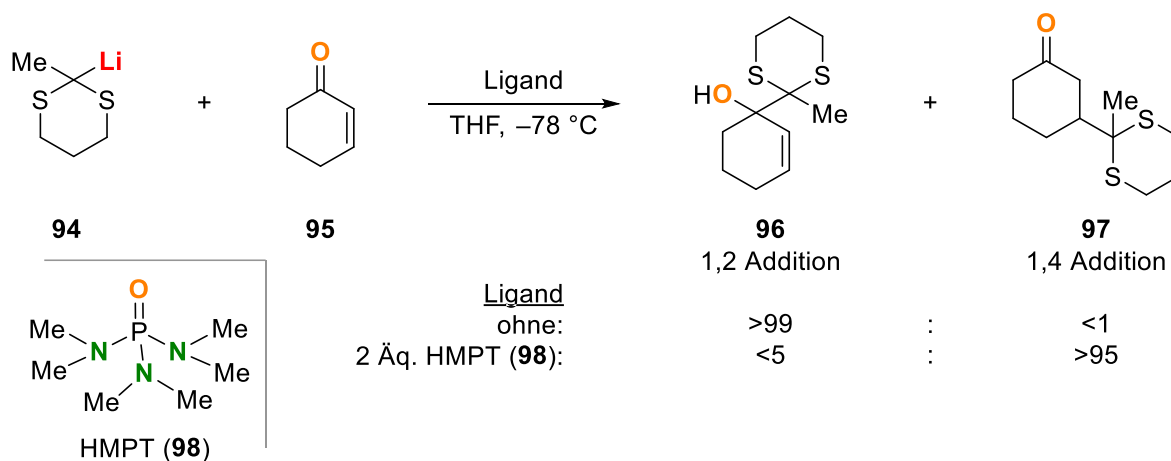
Zum einen bildet sich nach einer Lithiumhydridabspaltung das Silan **89** sowie das Koppelprodukt *iso*-Buten, zum anderen wird der Chloridsubstituent durch eine Addition-Eliminierungsreaktion in der *para*-Position des Aromaten substituiert, wodurch formal eine Si=C-Doppelbindung ausgebildet wird und der vorherige Phenylring seine Aromatizität verliert. Das zweite Produkt **91** reagiert anschließend mit dem *iso*-Buten unter einer [2+2]-Cycloaddition zu dem Silacyclobuten **92**, welches in einer sigmatropen [1,5]-Wasserstoffumlagerung, mit der auch eine Rearomatisierung einhergeht, das Produkt **93** ausbildet.^[82]

Die letzte wichtige Reaktivität von Alkylolithiumreagenzien stellen die Additionsreaktionen dar. Diese zeichnen sich durch die Reaktion von Organolithiumreagenzien mit ungesättigten Kohlenwasserstofffunktionalitäten aus.

2.1.3.4 Additionsreaktionen

Bei der Additionsreaktion handelt es sich um die atomökonomischste Reaktion der Organolithiumreagenzien, da beide Teile des Reagenzes innerhalb des Produktes verbleiben. Dies stellt zudem eine gute Möglichkeit der Weiterreaktion der nun neu entstandenen Lithiumverbindung dar, worauf sich im Folgenden noch bezogen werden soll.^[83]

Gerade beim Einsatz von mehrfach ungesättigten Verbindungen, wie MICHAEL-Akzeptoren, stellt sich die Frage nach der Regioselektivität. Diese lässt sich erneut durch den CIP-Effekt beantworten. Je nach gebildetem Prälithierungskomplex kommt es zu unterschiedlichen Produktbildungen. Da das Lithium im Vergleich zu GRIGNARD-Reagenzien oder Cupraten (Organokupferreagenzien) keine deutliche Tendenz zur 1,4-MICHAEL-Addition zeigt, kann sich durch Varianz der verwendeten Liganden die Regioselektivität umkehren lassen. Ein Beispiel dafür ist in Schema 2.28 gezeigt.^[83,84]

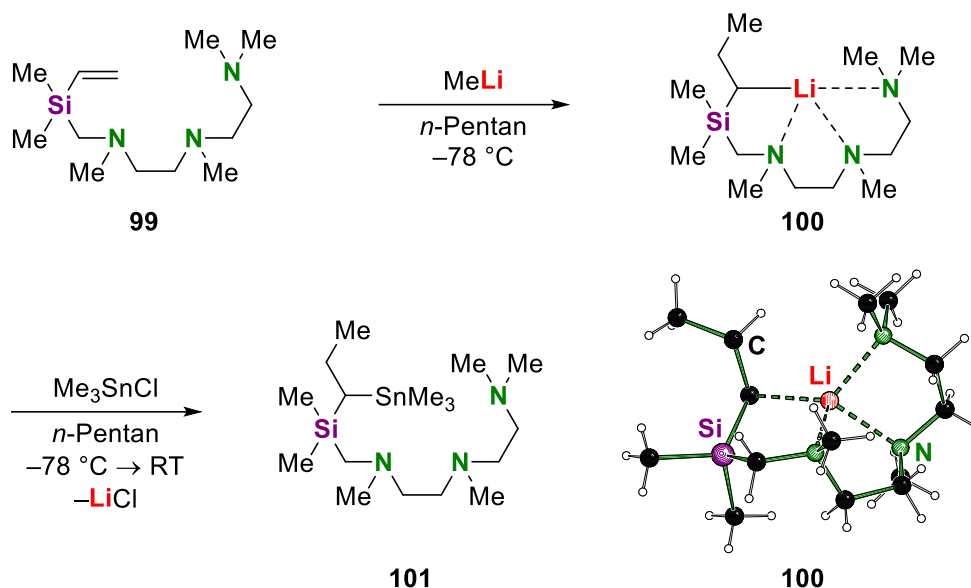


Schema 2.28: Effekt der Deaggregation auf die Regioselektivität der Additionsreaktion von Lithiumalkyl **94** an den MICHAEL-Akzeptor **95**.^[83,84]

Auf Grund der nicht klaren Tendenz der Lithiumalkyle zur MICHAEL-Addition, werden meist Carbolithierungen ohne die Nähe einer Carbonylfunktion durchgeführt.

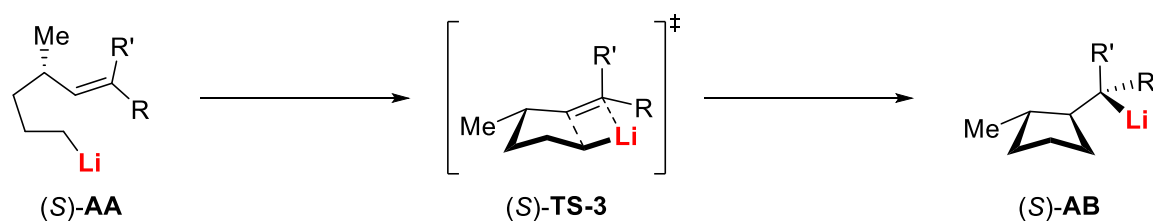
2.1.3.4.1 Carbometallierung

Bei der Carbolithierung reagiert ein Organolithiumreagenz mit einer C=C-Doppel- oder einer C≡C-Dreifachbindung in einer konzertierten *syn*-Additionsreaktion. Dabei kann die Positionselektivität durch zwei wesentliche Faktoren bestimmt werden. Zum einen durch eine geeignete Vorkoordination, wie es im folgenden Beispiel durch den Triaminhenkel des Vinylsilans **99** gezeigt ist (s. Schema 2.29),^[66c,83] zum anderen kann im Falle einer intramolekularen Additionsreaktion die Positionselektivität auch auf Grund der Ringgröße im entstehenden Produkt und somit auch im Übergangszustand gesteuert werden. Ein Beispiel dafür ist die *5-exo-trig* Reaktion, die in Schema 2.30 gezeigt ist.^[65a,85]



Schema 2.29: Carbolithierung des Vinylsilans **99** vermittelt über den Aminhenkel über die lithiierte Intermediatsstruktur **100**, welche ebenfalls im Festkörper nachgewiesen werden konnte.^[66c]

Dabei steht die Bezeichnung *5-exo-trig* für einen entstehenden 5-Ring, bei dem sich das Metallkation nach der Reaktion mit dem *trigonal*-planaren, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentrum außerhalb (gr.: *exo*) des entstandenen Ringes befindet. Diese, nach JACK BALDWIN benannten Regeln, lassen Vorhersagen für die Geschwindigkeit der möglichen Ringschlussreaktionen treffen. Die weiteren Einstufungen sind *endo* – das ans Metall gebundene Kohlenstoffzentrum befindet sich innerhalb des gebildeten Ringes – als Gegenstück zu *exo* sowie *dig* und *tet* als Klassifizierung für *digonale*, bzw. lineare, sp -hybridisierte Kohlenstoffzentren und *tetraedrische*, sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffzentren, wobei letztere nicht unter die Carbometallierungsreaktionen fallen. Eine *5-exo-trig* Reaktion steht folglich in Konkurrenz zu einem Ringschluss nach *6-endo-trig*. Der Fünfring wird gegenüber dem Sechsring jedoch kinetisch bevorzugt gebildet.^[65a,85]



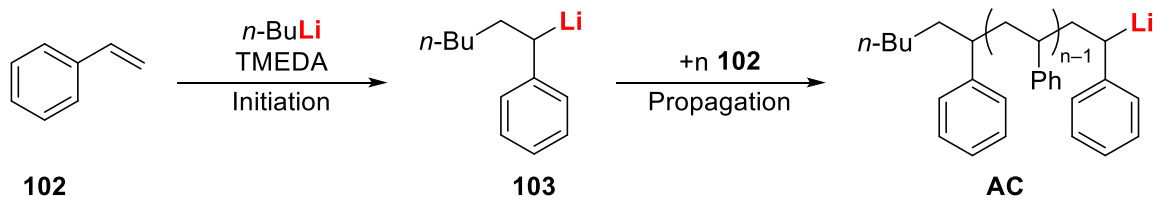
Schema 2.30: Carbolithierung zum Ringschluss nach dem Mechanismus einer *5-exo-trig* Reaktion.^[85]

Ein weiterer Faktor bei der Positionselektivität der Carbolithierung ist die Stabilität des entstehenden Carbanions. Dieser Effekt lässt sich am besten anhand der anionischen Polymerisation erklären, mit der sich das folgende Kapitel beschäftigt.

2.1.3.4.2 Die anionische Polymerisation

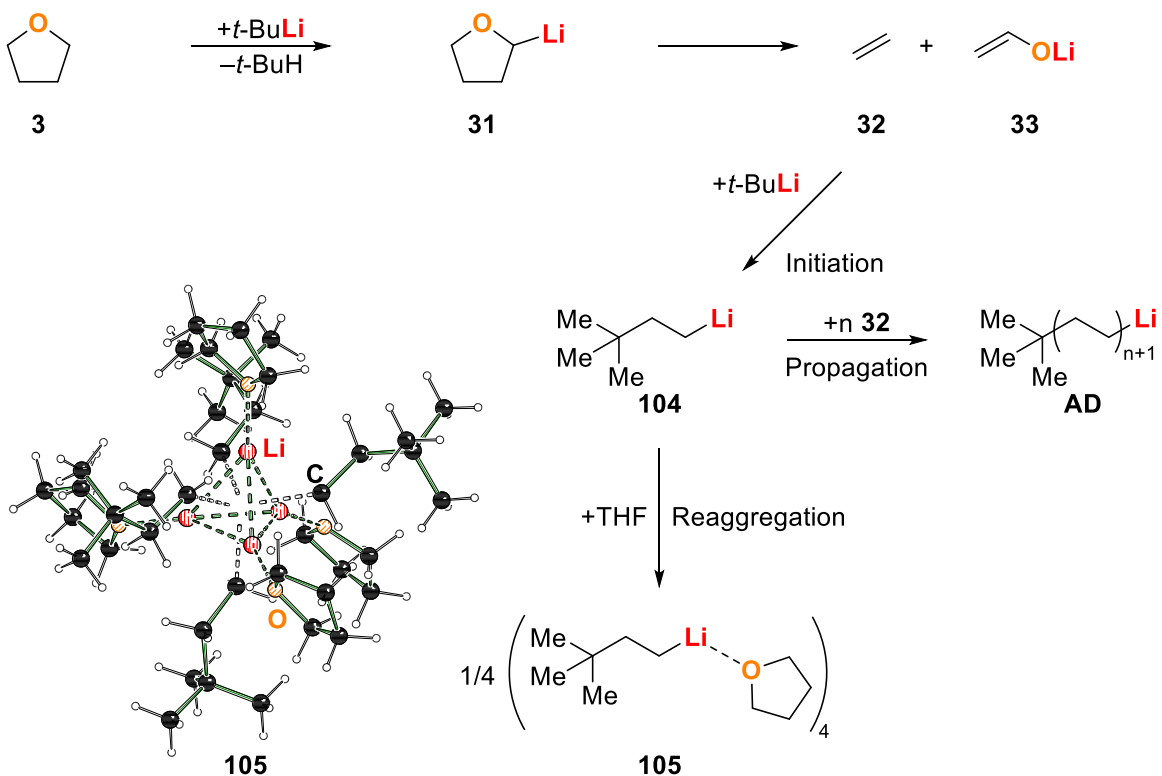
Die anionische Polymerisation stellt eine der großtechnisch wichtigsten Anwendungen von Organolithiumreagenzien dar. Dabei werden Alkyllithiumreagenzien als Startmaterialien in der so genannten Initiation verwendet, auf welche eine Kettenreaktion der neu gebildeten Lithiumverbindung mit weiteren Monomeren folgt – Die Propagation. Auf Grund der Ausbildung des stabilsten Anions, eignet sich die anionische Polymerisation für eine saubere Polymerkette. Jedoch lassen sich nicht alle handelsüblichen Monomere anionisch polymerisieren. Eines der ersten anionisch polymerisierten Moleküle ist das Styrol. Bei diesem wird das kettenträgende Anion durch den jeweils endständigen Phenylrest stabilisiert und somit die Positionselektivität der Propagation gesteuert.

Die Polymerisation von Styrol (**102**) mit *n*-Butyllithium als Polymerisationsstarter und TMEDA als Liganden ist in Schema 2.31 gezeigt.



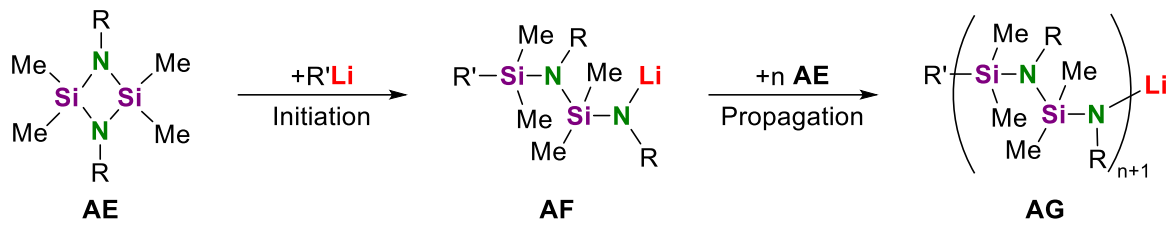
Schema 2.31: Die anionische Polymerisation von Styrol (**102**) mit *n*-Butyllithium und TMEDA.^[85b,86]

Neben der Polymerisation von Styrol, kann die anionische Polymerisation auch als Nebenreaktion bei vielen Reaktionen in etherischen Lösungsmitteln auftreten. Da beispielsweise bei der Zersetzung von THF Ethen entsteht, welches mit dem vorhandenen Lithiumalkyl eine Carbometallierungsreaktion eingehen kann. Solche Initiationschritte konnten in der Literatur und auch in eigenen Vorarbeiten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Je nach Fortschritt der Nebenreaktion konnten abgesehen von der gezielten Bildung von *neo*-Hexyllithium aus *tert*-Butyllithium von LAGOW *et al.* aus dem Jahre 1997 in der eigenen Masterarbeit auch gemischte *tert*-Butyl- und *neo*-Hexyllithiumaggregate erhalten werden. Die Folgereaktion der Nebenreaktion von THF und *t*-BuLi ist in Schema 2.32 dargestellt.^[16,64a]



Schema 2.32: Anionische Polymerisation von Ethen als Folgereaktion der THF-Zersetzung sowie der Nachweis des Initiationschrittes in Form des tetrameren *neo*-Hexyllithium-THF-Aggregates.^[6,16,28,63a,64a,85b]

Ein weiterer anionischer Polymerisationsmechanismus, welcher nicht auf ungesättigten Kohlenwasserstoffen beruht, ist die anionische Ringöffnungspolymerisation (engl.: *ring opening polymerisation*, kurz: ROP). Dabei werden Lactone oder cyclische Silylamide sowie cyclische Siloxide durch die Addition eines Lithiumalkyls geöffnet und in einer Kettenreaktion polymerisiert: Ein Beispiel dafür stammt von SEYFERTH *et al.* aus dem Jahre 1989 und ist in Schema 2.33 gezeigt.^[87]



Schema 2.33: Anionische Ringöffnungspolymerisation eines Cyclosilazans **AE** mittels Lithiumalkyladditionsreaktion. R, R' = Organyl.^[87a]

Nach der Vorstellung der Organolithiumchemie soll kurz auf die Ausschnitte der Siliciumchemie eingegangen werden. Dabei stehen vor allem die Stabilisierungseffekte lithierter Silane und weitere Überschneidungspunkte mit der Organolithiumchemie im Vordergrund.

2.2 Siliciumchemie

Silicium ist hinter Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste und tritt zudem meist mit diesem gebunden in einer Vielzahl von Silicaten und Siliciumdioxid-Modifikationen auf. Zusammen mit den jeweiligen Kationen der Silicate bilden die siliciumhaltigen Verbindungen über 90 gew.-% der Erdkruste.^[1b] Die Anwendung von Silicium-Verbindungen ist vielseitig. Neben den, beispielsweise durch eine anionische Polymerisation dargestellten (vgl. Kapitel 2.1.3.4.2), Polysiloxanen, welche auch Silicone genannt werden, wird Silicium in Legierungen und als Halbleiter in Prozessoren und anderen Mikrochips verwendet.^[88]

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Organosilanen, welche sich durch Si–C Bindungen auszeichnen. Auf Grund des großen Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Kohlenstoff ($EN_{\text{PAULING}} = 2.55$) und Silicium ($EN_{\text{PAULING}} = 1.90$) zeigen Si–C-Bindungen einen polaren Charakter. Zudem ist Silicium auch elektropositiver als Wasserstoff ($EN_{\text{PAULING}} = 2.20$), wodurch sich die Polarisierung des Wasserstoffs in Si–H-Bindungen im Vergleich zu C–H-Bindungen umkehrt. Somit kann ein am Silicium gebundenes Wasserstoff auf Grund des hydridischen Charakters auch nucleophil substituiert werden (vgl. Schema 2.16).^[1b,10,71]

Dies ist nur eine der Differenzen im chemischen Verhalten der ersten beiden Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems (Gruppe 14). Ein weiterer zentraler Unterschied liegt in der Hybridisierung. Silicium ist im Gegensatz zum Kohlenstoff nicht in der Lage, aus seinen p - und s -Orbitalen der Valenzschale Hybridorbitale zu bilden, woraus sich die Unfähigkeit der Bildung klassischer Doppelbindungen ergibt. Bei einer klassischen C=X-Doppelbindung, wobei X sowohl ein weiteres Kohlenstoff- als auch Sauerstoff- sowie Stickstoffzentrum darstellt, findet die Bildung der σ -Bindung über die Kernverbindungsachse durch die Überlappung eines sp^2 -Hybridorbitals des Kohlenstoffes und dem entsprechenden Orbital des Bindungspartners X statt. Die Ausbildung der Doppelbindung erfolgt anhand einer Überlappung der senkrecht zur Kernverbindungsachse stehenden nicht hybridisierten p -Orbitale von C und X. Diese Betrachtung nach der *Valence Bond* Theorie (kurz: VB-Theorie) ist in Abbildung 2.8 gezeigt.^[1b,10,89]

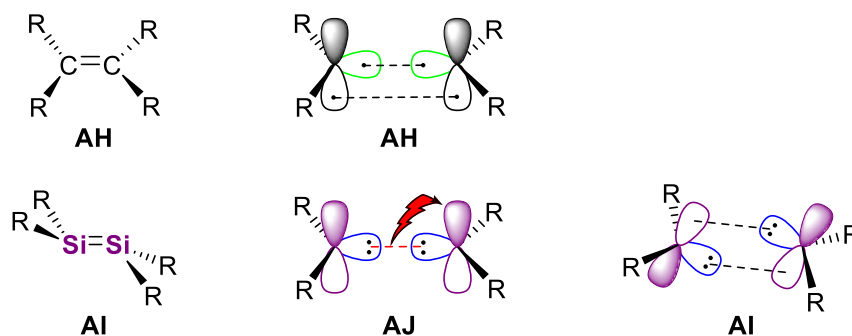


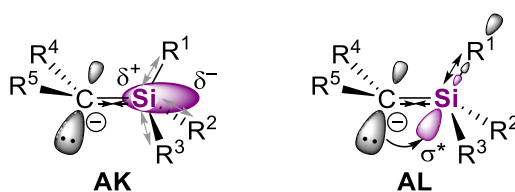
Abbildung 2.8: Oben: Klassische Doppelbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen. Die gezeigten Orbitale sind ein sp^2 -Hybridorbital (grün) und ein p -Orbital (schwarz). Unten: Donor-Akzeptor-Doppelbindung zwischen zwei Silylenen. Die schematisch gezeigten Orbitale sind ein s -artiges Orbital (blau) und ein p -artiges Orbital (violett). Der Übersichtlichkeit halber wurden jeweils die Zentralatome in den Orbitaldarstellungen ausgeblendet und die Orbitalüberlappungen durch schwarze gestrichelte Linien angedeutet. Die rote gestrichelte Linie zeigt eine Orbitalabstoßung an. R = H, Organyl.^[1b,10,89]

Silicium bildet mit sich selbst im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Doppelbindung eine Donor-Akzeptor-Doppelbindung aus, bei der keine der Orbitalüberlappungen auf der Kernverbindungsachse liegen. Beide Bindungen werden jeweils durch die Überlappung eines gefüllten s -Orbitals und eines leeren p -Orbitals ausgebildet. Folglich liegen die Substituenten der beiden an der Si=Si-Doppelbindung beteiligten Siliciumzentren nicht wie beim Kohlenstoff in einer Ebene. (vgl. Abbildung 2.8).^[89,90]

Aus Hybridisierungsdefekt sowie der unterschiedlichen Elektronegativität und Größe von Silicium und Kohlenstoff ergeben sich siliciumspezifische Effekte, welche vor allem bei der Betrachtung von Organosilanen relevant sind und im folgenden Kapitel erklärt werden.

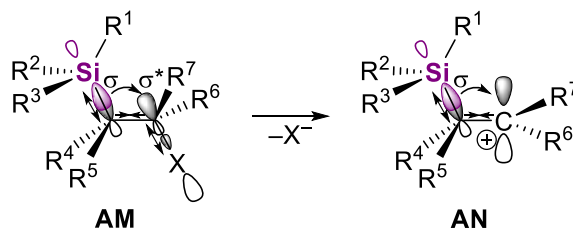
2.2.1 Stabilisierende Effekte des Siliciums

Wie schon bei den Si–H-Bindungen beschrieben, sind auch die Si–C-Bindungen polarisiert, woraus das Siliciumzentrum eine partiell positive Ladung in den Organosilanen aufweist. Diese Polarisierung ermöglicht zudem die Stabilisierung einer negativen Ladung in direkter Nachbarschaft zum Silicium an der so genannten α -Position. Zusätzlich zu den polaren Si–C-Bindungen wird diese Ladung auch durch den so genannten α -Effekt stabilisiert, welcher sich auf unterschiedliche Weisen erklären lässt. Der erste Erklärungsansatz des α -Effektes liegt in einer negativen Hyperkonjugation bei der das ladungstragende Zentrum Elektronendichte in ein unbesetztes d -Orbital des Siliciums doniert. Dieser Ansatz wird nach heutigem Wissensstand als falsch angesehen, da das dafür vom Silicium zur Verfügung zu stellende d -Orbital energetisch zu hoch für eine sinnvolle Orbitalüberlappung mit dem ladungstragenden Orbital liegt. Jedoch existiert der Erklärungsansatz mittels negativer Hyperkonjugation, bei der ein Zentralatom in einem anionischen Molekül mehr Bindungen eingeht, als durch seine Valenzschale ermöglicht werden, noch immer. In der modernen Betrachtung doniert das ladungstragende Zentrum Elektronendichte in ein antibindendes Orbital eines der Si–Substituent-Bindungen, wodurch es zu einer signifikanten Si–Substituent-Bindungsverlängerung kommt. Für diese Orbitalüberlappung muss der Substituent antiperiplanar zu der negativen Ladung angeordnet sein. Das andere Erklärungsmodell basiert auf der Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen schwererer Atome, zu denen alle Elemente ab der zweiten Achterperiode des Periodensystems prinzipiell hinzugezählt werden. Dabei wird die Elektronenhülle des Siliciums neben dem anionischen Zentrum polarisiert, sodass ein partiell positives Gegenion am Silicium entsteht und die polarisierte Elektronenhülle durch die elektrostatische Abstoßung die Bindungen des Siliciums zu allen anderen Substituenten geringfügig verlängert. Die Erklärungsmodelle für den α -Effekt des Siliciums sind in Schema 2.34 dargestellt.^[10]



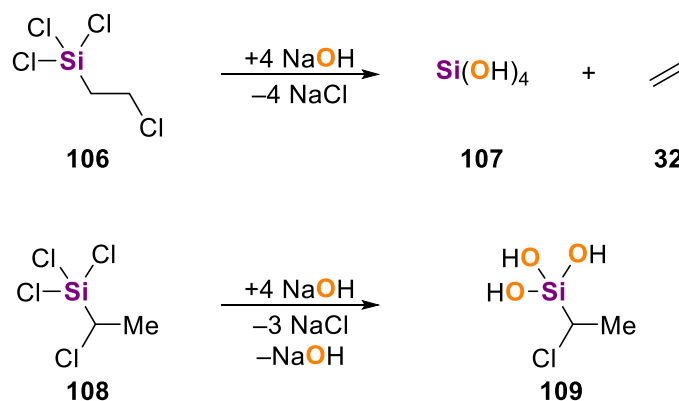
Schema 2.34: Zwei verschiedene Erklärungsmodelle für den α -Effekt des Siliciums zur Stabilisierung negativer Ladungen in α -Position. Links: Stabilisierung durch Polarisierung der Elektronenhülle des Siliciums, woraus eine Verkürzung der Si–Carbanion-Bindung sowie eine Verlängerung der übrigen Si–R-Bindungen resultieren. Rechts: Stabilisierung über negative Hyperkonjugation, woraus eine Verkürzung der Si–C-Bindung sowie eine Verlängerung der antiperiplanaren Si–R¹-Bindung resultieren. R^{1–5} = H, Organyl, Hydroxyl, Alkoxy.^[10]

Der Unterschied zwischen den beiden stabilisierenden Modellen wird im Laufe der Arbeit erneut aufgegriffen. An dieser Stelle sollte auch der β -Effekt des Siliciums erläutert werden, welcher positive Ladungen in β -Position stabilisiert und die Abspaltung von in β -Position gebundenen Nucleofugen erleichtert. Der β -Effekt des Siliciums ist in Schema 2.35 gezeigt.^[91]



Schema 2.35: Destabilisierung einer C–X-Bindung in β -Position zum Silicium durch den β -Effekt des Siliciums. Nach Abspaltung des Nucleofugs (X^-) wird die positive Ladung ebenfalls durch den β -Effekt stabilisiert. Anhand des β -Effektes verlängert sich die Si–C-Bindung, welche die Elektronendichte zur Verfügung stellt, sowie die β -C–X-Bindung. Zudem verkürzt sich die α -C– β -C-Bindung. $R^{1-7} = H$, Organyl, Halogen, Hydroxyl, Alkoxy.^[91]

Durch die Überlappung des bindenden σ -Orbitals einer Si–C-Bindung und des antibindenden σ^* -Orbitals der Bindung des β -Kohlenstoffzentrums zu einem Nucleofug wird die β -C–Nucleofug-Bindung geschwächt, sodass dieses leichter abgespalten werden kann. Die resultierende positive Ladung am β -ständigen Kohlenstoff wird durch eine Überlappung des σ -Orbitals der Si– α -C-Bindung mit dem leeren p -Orbital des β -ständigen Kohlenstoffes stabilisiert. Ein Beispiel für eine solche Schwächung einer β -C–Cl-Bindung ist in Schema 2.36 verdeutlicht.^[91,92]



Schema 2.36: Beispiel für den β -Effekt des Siliciums bei der Umsetzung von Trichlorsilanen mit wässriger Natronlauge. Der Chlorsubstituent in β -Position zum Silicium in **106** wird ebenfalls substituiert, wodurch Ethen (**32**) abgespalten wird. Der Chlorsubstituent in α -Position bleibt gebunden.^[92]

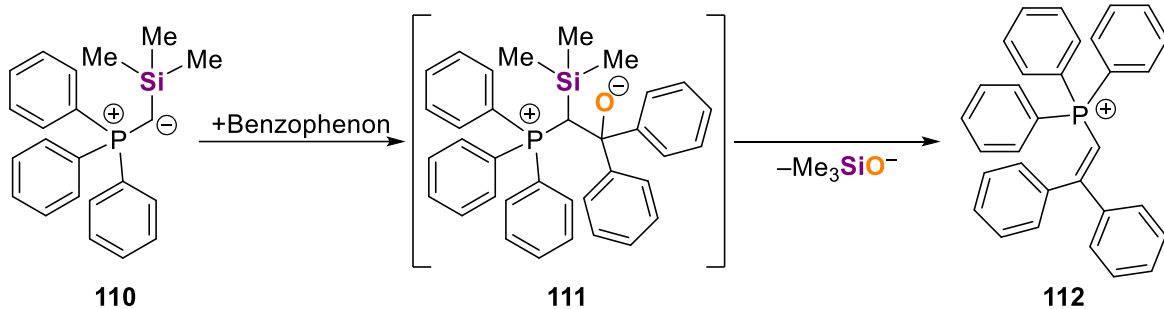
Bei der Umsetzung der Trichlorsilanethylchloride **106** und **108** mit wässriger Natronlauge werden durch die Oxophilie des Siliciums alle Si–Cl-Bindungen durch Si–O-Bindungen ersetzt. Zudem wird der an das β -ständige Kohlenstoff gebundene Chlorsubstituent ebenfalls unter Abspaltung von Ethen substituiert. Der Chlorsubstituent in α -Position bleibt gebunden.^[92]

Ähnlich dem β -Effekt tritt bei einer positiven Ladung in γ -Position, der γ -Effekt des Siliciums auf. Dieser ist auf Grund der größeren Entfernung und der somit weniger guten Orbitalüberlappung deutlich schwächer ausgeprägt als der β -Effekt und nicht in der Lage die Schwächung einer C–Nucleofug-Bindung vergleichbar herbeizuführen.^[91]

Im Zuge dieser Arbeit werden Silane als schwer zu deprotonierende Edukte verwendet. Diese Hypothese fußt auf dem bereits erwähnten, hohen polaren Charakter der Si–C-Bindungen und den somit bereits partiell negativ geladenen Kohlenstoffsubstituenten am Silicium. Diese sollten, auch wenn das deprotonierte Produkt durch den α -Effekt thermodynamisch stabilisiert werden kann, kinetisch gehemmt sein. Jedoch besteht in der Synthese durchaus Interesse an α -metallierten Silanen, die großtechnisch über eine Hydrochlorierung mit anschließendem Chlor-Lithium-Austausch synthetisiert werden. Die wohl bekannteste Anwendung ist die PETERSON-Olefinierung, welche im folgenden Kapitel kurz erläutert wird.^[93]

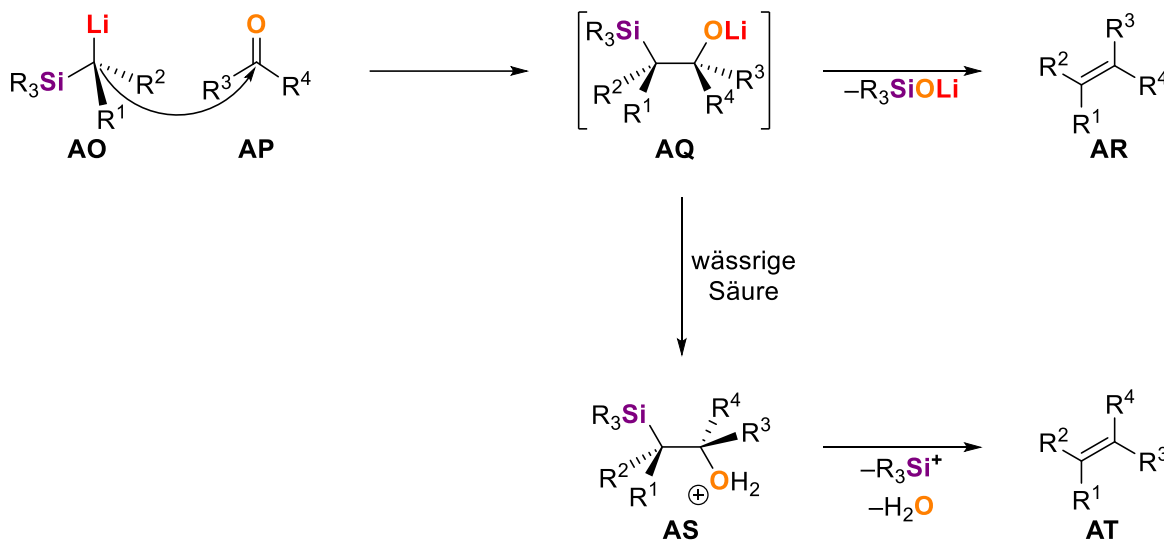
2.2.2 PETERSON-Olefinierung

Im Jahre 1968 beobachtete DONALD JOHN PETERSON bei der Verwendung α -silylierter Phosphorylide für WITTIG Reaktionen, dass er entgegen seiner Erwartungen kein Phosphanoxid sondern ein Siloxid als Koppelprodukt erhielt. Diese Beobachtung verdeutlicht zum einen die hohe Oxophilie des Siliciums, zum anderen entwickelte PETERSON daraus eine neue Olefinierungsmethode, welche sich als äußerst effektiv erweisen sollte. Die zuvor beschriebene Verwendung eines α -silylierten Phosphorylids ist in Schema 2.37 dargestellt.^[93b]



Schema 2.37: Reaktion des α -silylierten Phosphorylids **110** mit Benzophenon unter Bildung einer C=C-Doppelbindung in räumlicher Nähe zum Phosphor.^[93b]

Basierend auf seinen Beobachtungen bei der Verwendung α -silylierter Phosphorylide erweiterte PETERSON das Substratspektrum für seine Olefinierung auf α -metallierte Silane, zu welchen er selbst Zugänge suchte. Auf die unterschiedlichen bekannten Darstellungsformen α -lithierter Silane im Speziellen wird im nachfolgenden Kapitel genauer Bezug genommen. An dieser Stelle soll zunächst der große Vorteil der PETERSON-Olefinierung zur selektiven Konfigurationseinstellung von C=C-Doppelbindungen eingegangen werden, welcher im folgenden Schema 2.38 gezeigt ist.^[93b,94]



Schema 2.38: PETERSON-Olefinierung unter Verwendung eines α -lithierten Silans. Durch eine wässrig-saure Aufarbeitung lässt sich die Konfiguration der C=C-Doppelbindung invertieren. Im Schema wird zur vereinfachten Darstellung ein klarer Stereochemischer Verlauf des ersten Schrittes, der Additionsreaktion, vorausgesetzt. R = Organyl; $\text{R}^{1-4} = \text{H}$, Organyl.^[94b]

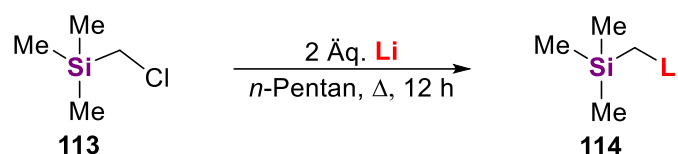
Durch die jeweilige Umsetzung mit einer BRØNSTED-Säure oder auch BRØNSTED Base lässt sich die Eliminierung der Silylgruppe und des Sauerstoffzentrums steuern. Im basischen Milieu kommt es zu einer *syn*-Eliminierung, wohingegen im Säuren der Sauerstoff in Form von Wasser und das Silylkation räumlich entgegengesetzt abgespalten werden (*anti*-Eliminierung).^[94b]

2.2.3 Darstellung α -metallierter Silane

Zunächst wird an dieser Stelle auf die klassische und großtechnische Darstellungsform mittels Substitutionsreaktionen eingegangen.

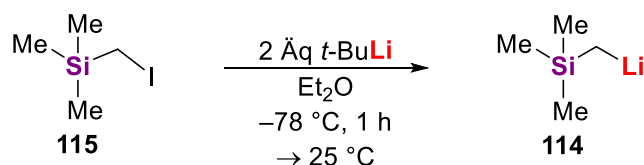
2.2.3.1 Substitutionen

Zur Darstellung α -lithierter Silane kann grundsätzlich ein Großteil der Methoden wie zur Darstellung unfunktionalisierter Lithiumalkyle verwendet werden. Dabei bildet der Austausch von einem Halogen unter Verwendung von elementarem Lithium eine grundlegende Möglichkeit (vgl. Schema 2.2).^[6] In Analogie veröffentlichten SOMMER *et al.* im Jahre 1949 die Synthese von Trimethylsilylmethylithium ausgehend von (Chlormethyl)-trimethylsilan und elementarem Lithium, welches sie zuvor in dünne folienartige Scheiben schnitten (s. Schema 2.39).^[93a,95]



Schema 2.39: Darstellung von Trimethylsilylmethylithium (**114**) ausgehend von (Chlormethyl)-trimethylsilan (**113**) unter Verwendung von dünner Folie aus elementarem Lithium in siedendem *n*-Pentan.^[93a,95]

Aufbauend auf die Substitutionsreaktion mit elementarem Silicium entwickelte der spätere Nobelpreisträger EIICHI NEGISHI die Darstellung von Trimethylsilylmethylithium über eine Halogen-Lithium-Austauschreaktionen. Den Nobelpreis bekam NEGISHI im Jahre 2010 für die von ihm entwickelte sowie nach ihm benannte Kupplungsreaktion basierend auf Zinkorganylen und einem Nickel(0)- oder Palladium(0)-katalysator als aktive Spezies.^[96] Für den Halogen-Lithium-Austausch eignet sich auf Grund der besseren Polarisierbarkeit und der folglich Möglichkeit der Bildung eines „-at“-Komplexes α -iodierte Silane, wie in Schema 2.40 gezeigt und von NEGISHI *et al.* verwendet.^[97]

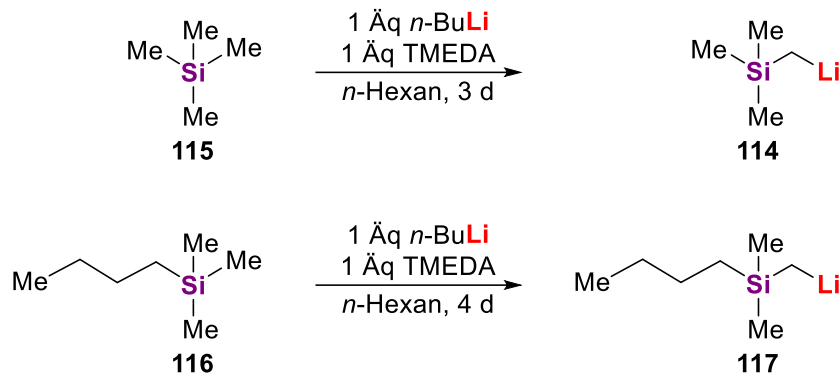


Schema 2.40: Darstellung von Trimethylsilylmethylithium (**114**) ausgehend von (Iodmethyl)-trimethylsilan (**115**) mittels einer Halogen-Lithium-Austauschreaktion.^[97]

Für die, in dieser Arbeit häufig verwendeten, Reaktionen ist die Vorstellung der Deprotonierungsreaktionen von Silanen essentiell. Der Stand der Forschung dieses Reaktionstypus soll im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

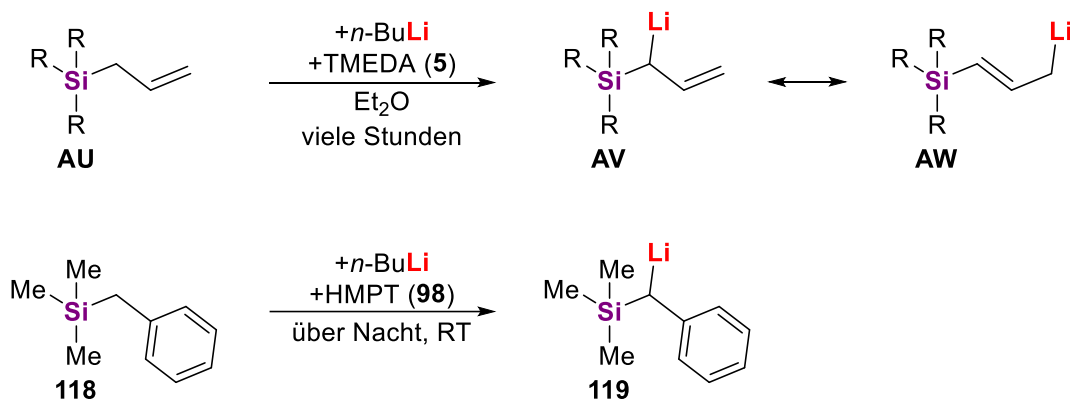
2.2.3.2 Deprotonierungen

Bereits ein Jahr vor der Veröffentlichung seiner Olefinierungsmethode war es ebenfalls DONALD JOHN PETERSON, welcher sich mit der Deprotonierung und folgenden Lithierung von Tetramethylsilan und *n*-Butyltrimethylsilan befasste. Dazu verwendete er eine äquimolare Mischung aus *n*-Butyllithium und *N,N,N,N*-Tetramethylethylendiamin (**5**; TMEDA) in *n*-Hexan. Jedoch dauerten die Synthesen mit drei bzw. vier Tagen verhältnismäßig sehr lange für Lithiumalkylreaktionen (vgl. Schema 2.41).^[98]



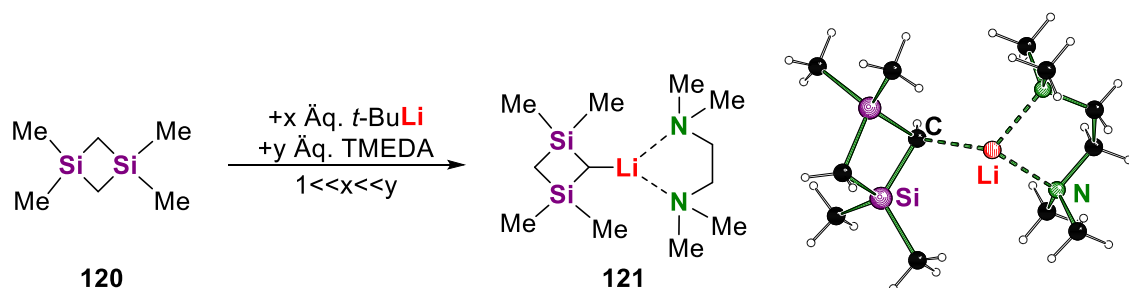
Schema 2.41: Deprotonierung einfacher unfunctionalisierter Silane durch PETERSON unter Verwendung von *n*-Butyllithium und TMEDA in *n*-Hexan über mehrere Tage.^[98]

Aufbauend auf die Arbeiten von PETERSON wurden in den folgenden Jahren weitere Deprotonierungsreaktionen veröffentlicht. Dabei wurde durch die Einführung ungesättigter Kohlenwasserstoff-funktionalitäten in β -Position zum Silicium die Acidität der Protonen am α -Kohlenstoff erhöht. Zudem verwendeten die Autoren zur Beschleunigung der zuvor tagelangen Synthesen neben dem Liganden TMEDA auch das stark deaggregierende Hexamethylphosphorsäuretriamid (**98**; HMPT) (s. Schema 2.42).^[99]



Schema 2.42: Deprotonierung acider Protonen an einem Kohlenstoffzentrum in α -Position zum Silicium und einer ungesättigten Kohlenwasserstofffunktionalität unter Verwendung von *n*-Butyllithium und TMEDA sowie dem stark koordinierenden Liganden HMPT. R = Me, Ph.^[99]

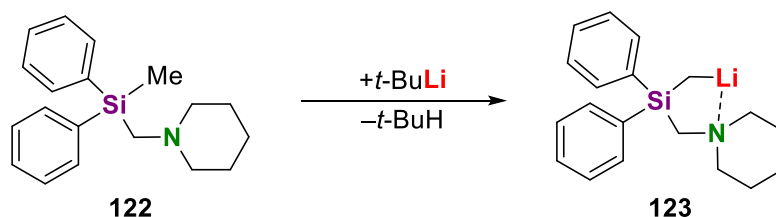
Über einen analogen Ansatz erhöhten SEYFERTH *et al.* die Acidität der Protonen am α -Kohlenstoff durch ein weiteres Siliciumzentrum in β -Position zum Silicium.^[100]



Schema 2.43: Einkristallröntgenstrukturanalytischer Nachweis eines α -lithiierten Silans. Über die Mengen der Reagenzien wurde nur angegeben, dass beide im Überschuss eingesetzt wurden. TMEDA befand sich auch im Verhältnis zum eingesetzten Lithiumalkyl im Überschuss.^[100b,100c]

Die Wasserstoffe der Ringkohlenstoffe des verwendeten Edukts 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (**120**) sind durch die kleinen Winkel innerhalb des Ringes zudem besser

zugänglich als bei freien Methylgruppen. Das Intermediat der Deprotonierung von **120** mit einem Überschuss von *tert*-Butyllithium und einem noch größeren Überschuss des Liganden konnte zudem einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden und ist in Schema 2.43 gezeigt.^[100] Wie schon in Kapitel 2.1.2.2 anhand des CIP-Effektes erläutert, besteht ebenfalls die Möglichkeit durch eine intramolekulare Vorkoordination, das Lithiumalkyl in räumliche Nähe zum Silicium zu bringen. Im eigenen Arbeitskreis befasste sich BORS C. ABELE bereits mit der Darstellung α -lithierter Silane unter Verwendung chiraler und achiraler Induktion in Form eines entsprechenden Amino-substituenten. Ein achirales Beispiel unter Verwendung eines Piperidinomethyl-Substituenten ist in Schema 2.44 dargestellt.^[101]

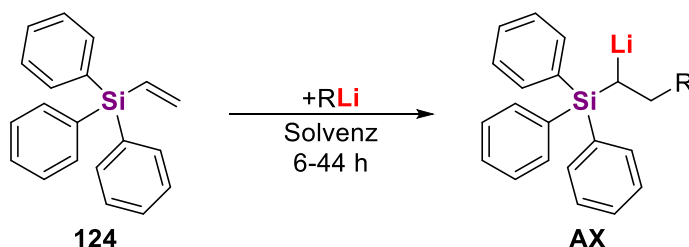


Schema 2.44: Deprotonierung des aktivierten Silans **122** durch die räumliche Nähe des Piperidinomethyl-Substituenten in α -Position zum Silicium.^[101]

Neben Deprotonierungen und Substitutionsreaktionen besteht bei der Darstellung α -lithierter Silane auch die Möglichkeit an ungesättigte Substituenten des Siliciums mit Lithiumalkylen zu addieren, worauf im folgenden Kapitel Bezug genommen wird.

2.2.3.3 Additionsreaktionen

Schon vor der ersten Deprotonierung eines Silans wurde im Jahre 1954 die Synthese α -lithierter Silane veröffentlicht. CASON und BROOKS setzten Triphenylethylensilan (**124**) mit unterschiedlichen Lithiumalkylen in alkoholischen Lösungsmitteln mit meist sehr geringen Ausbeuten von unter 30% zu den jeweiligen α -lithierten Silanen um. Nur die Umsetzungen mit *n*-Butyllithium und Phenyllithium in Ethanol bzw. *n*-Propanol konnten mit 67% und 84% respektiv bessere Ausbeuten erzielt werden. Die zuvor beobachteten niedrigen Ausbeuten sind dabei jedoch keine Überraschung, da davon auszugehen ist, dass es bei der Verwendung eines Lithiumalkyls in alkoholischer Lösung zu einer schnellen Deprotonierung des Carbinols kommt. Dementsprechend scheinen die Ausbeuten von über 60% erstaunlich hoch zu sein und sprechen entweder für eine sehr schnelle Additionsreaktion oder wahrscheinlich eher für den Gebrauch großer Überschüsse der Lithiumalkyle. Die beschriebene Synthese ist in Schema 2.45 gezeigt.^[102]



Schema 2.45: Darstellung eines α -lithierten Silans mittels Carbolithierungsreaktion an Triphenylethylensilan (**124**). Solvenz = Ethanol, *n*-Propanol; R = *n*-Bu, Ph, *para*-Tolyl, *ortho*-Tolyl, α -Naphthyl.^[102]

Bei der Addition der Lithiumalkyle wird im Beispiel von CASON und BROOKS selektiv eines der möglichen Regioisomere gebildet, da das Carbanion somit durch das Silicium in α -Position stabilisiert wird (vgl. Kapitel 2.2.1).^[102] Neben der Untersuchung der Lithium- sowie Siliciumchemie wurden im Rahmen von Kooperationsprojekten weiterführende NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Diese analytische Methode wird im folgenden Kapitel genauer vorgestellt.

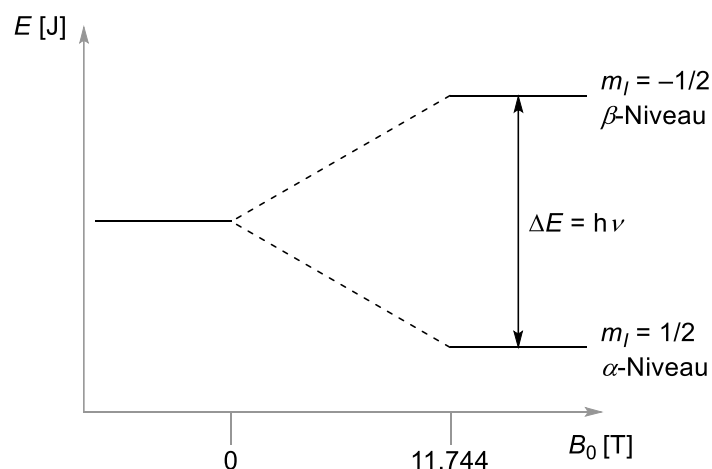
2.3 NMR-Spektroskopie

Die meistgenutzte Spektroskopiemethode der modernen Chemie stellt die Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: *nuclear magnetic resonance spectroscopy*; kurz: NMR-Spektroskopie) dar. Dem Namen nach wird bei dieser analytischen Methode das magnetische Moment der Atomkerne gemessen. Die Basis dafür bildet die Entdeckung des magnetischen Momentes der Protonen durch OTTO STERN, welchem im Jahre 1943 der Nobelpreis in Physik für diese Entdeckung verliehen wurde. Für den aufbauenden Nachweis des magnetischen Momentes eines Atomkerns wurde im folgenden Jahr 1944 ISIDOR ISAAC RABI ebenfalls mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet.^[103]

Die zwei bereits erwähnten Nobelpreisträger aus der Physik lassen darauf schließen, dass an dieser Stelle zunächst eine Darstellung der physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie erfolgen sollte, welche in dem kommenden Kapitel vorgenommen wird.

2.3.1 Physikalische Grundlagen

Das magnetische Moment eines Atomkerns leitet sich von dem Kernspin ab. Dabei besitzt jeder Kern, der mindestens aus einer ungeraden Anzahl Protonen oder Neutronen besteht, einen Kernspin. Die Kernspinquantenzahl I , welche jeden halbzahligen und ganzzahligen Wert zwischen 0 und $9/2$ annehmen kann, ist in diesen Fällen $I > 0$. Bei einer Kernspinquantenzahl von $I = 0$, besitzen die Atomkerne eine gerade Anzahl Protonen und Neutronen und folglich keinen Kernspin sowie kein magnetisches Moment. Beispiele für Kerne ohne einen Kernspin sind ^4He , ^{12}C und ^{16}O . Kerne mit einer Kernspinquantenzahl von $I = 1/2$ sind zum Beispiel ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si sowie ^{31}P . Bei diesem, einfachsten Fall des Kernspins sind nach der Regel $2 \cdot I + 1$ ($= 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$) zwei Quantenzustände für den Kernspin erlaubt. Diese Quantenzustände m_I nehmen im Betrag maximal den Wert der jeweiligen Kernspinquantenzahl I an und differieren um ganzzahlige Schritte. Im einfachsten Fall liegen somit die Quantenzustände $m_I = 1/2$ und $m_I = -1/2$ vor. Die Energie der beiden Quantenzustände unterscheidet sich grundsätzlich nicht. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 kann energetisch zwischen den Quantenzuständen unterschieden werden. Bei dieser, auch ZEEMAN-Effekt – benannt nach PIETER ZEEMAN, der zusammen mit HENDRIK ANTOON LORENTZ im Jahre 1902 mit dem Nobelpreis in Physik für die Entdeckung der Aufspaltbarkeit von Quantenzuständen unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes ausgezeichnet wurde^[104] – genannten, Aufspaltung der Energieniveaus kann sich das Kernmoment sowohl parallel (α -Niveau; Quantenzustand $m_I > 0$) als auch antiparallel (β -Niveau; Quantenzustand $m_I < 0$) zum angelegten Magnetfeld B_0 ausrichten, wobei die parallele Ausrichtung energieärmer ist. Eine schematische Darstellung der Ausrichtung der Kernmomente ist in Schema 2.46 gezeigt.^[105]



Schema 2.46: Aufspaltung der Energieniveaus der Kernspinquantenzustände eines Kerns mit einer Kernspinquantenzahl von $I = 1/2$ in einem angelegten äußeren Magnetfeld B_0 . Das α -Niveau repräsentiert die

parallele und das β -Niveau die antiparallele Ausrichtung zu B_0 . Der angegebene Wert von B_0 bezieht sich auf die Stärke des Magnetfeldes in einem 500 MHz NMR-Spektrometer.^[105]

Trotz der Energiedifferenz zwischen den jeweiligen Quantenzuständen sind diese nahezu gleich populiert. Der Grund dafür findet sich in der thermischen Anregung, welche sich über die BOLTZMANN-Verteilung anhand der folgenden Formel 2.1 bestimmen lässt.^[105b,106]

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{h\nu}{k_B T} = 1 - 8 \cdot 10^{-5} = 0.99992$$

Formel 2.1: Verhältnis der Besetzungszahlen N_β und N_α der Kernspinnenergieniveaus eines Kerns mit Kernspinnquantenzahl $I = 1/2$ aus der BOLTZMANN-Verteilung. \exp = EULER'sche Zahl; ΔE = Energiedifferenz zwischen den Kernspinnenergieniveaus; k_B = BOLTZMANN-Konstante ($1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); T = Temperatur; h = PLANCK'sche Konstante ($6.62606876 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{s}$); ν = Resonanzfrequenz (im Zahlenbeispiel 500 MHz gemäß Schema 2.46). Durch die betragsmäßig sehr kleinen Werte des Exponenten von e kann dieser Ausdruck durch den linearen Term vereinfacht werden. Im Beispiel sind von etwa 25000 Kernen 12501 im α -Niveau und 12499 im β -Niveau.^[105a,106]

Neben der thermischen Anregung ist der Übergang zwischen zwei Quantenzuständen ($\Delta I = 1$) auch durch eine elektromagnetische Anregung möglich. Für einen Übergang zwischen den Kernspinnquantenzuständen wird die Energie von Radiowellen benötigt, welche sich im Bereich von $0.4 \mu\text{eV}$ (100 MHz) bis $4.1 \mu\text{eV}$ (1 GHz) befinden. Für die Entdeckungen der Möglichkeit der elektromagnetischen Anregung sowie der Messbarkeit der resultierenden Veränderung auf die Gesamtorientierung der Kernmomente wurden die Physiker FELIX BLOCH und EDWARD MILLS PURCELL im Jahre 1952 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet.^[107]

Basierend auf der BOLTZMANN-Verteilung ergibt sich eine Gesamtorientierung aller Kernmomente, welche auch Magnetisierung genannt wird, in einer Probe entlang des angelegten Magnetfeldes B_0 . Anhand dieses Magnetfeldes wird formal auch die z-Achse angelegt. Um eine Resonanz zu erhalten, wird ein kurzer, starker Radiofrequenz-Puls eines Magnetfeldes B_1 , welches sich orthogonal zum permanenten Magnetfeld B_0 befindet, eingestrahlt. Durch den Puls wird die Magnetisierung um die x-Achse gedreht, welche sich anhand des B_1 -Feldes orientiert. Mit der Zeit relaxiert die Magnetisierung langsam, zirkular zurück in Richtung der z-Achse und wird währenddessen als oszillierendes Signal über einen bidirektionalen, phasenempfindlichen Detektor detektiert.^[105a]

Die benötigte Energie für die Anregung und die daraus resultierende Messfrequenz ist proportional zum angelegten Magnetfeld B_0 (vgl. Schema 2.46). Zudem spielt auch die chemische Umgebung der einzelnen Atomkerne eine Rolle, da diese unter anderem durch ihre Elektronen magnetisch abgeschirmt werden können. Diese Abschirmung lässt sich auf das magnetische Moment eines Elektrons zurückführen, welches zudem die Basis der EPR-Spektroskopie darstellt und von POLYKARP KUSCH entdeckt wurde. KUSCH wurde im Jahre 1955 zusammen mit WILLIS EUGENE LAMB mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet. Letztgenannter gilt als Entdecker der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums und legte damit den Grundstein für die chemische Verschiebung, welche im folgenden Kapitel erläutert wird.^[105a,108]

2.3.2 Die chemische Verschiebung

Grundlage der chemischen Verschiebung ist die Tatsache, dass das äußere angelegte Magnetfeld B_0 nicht an jedem Kern voll wirksam ist. Grund für die Abweichung ist neben der Abschirmung durch die Elektronenhülle auch eine Wechselwirkung mit den magnetischen Dipolmomenten benachbarter Atomkerne. Da der Einfluss der Dipolmomente durch die BROWNSche Molekularbewegung und die Variation der Molekülanordnungen innerhalb einer flüssigen Probe vernachlässigbar klein ist, wird an dieser Stelle der Fokus auf die magnetische Abschirmung durch die Elektronenhülle gelegt, welche durch die Abschirmkonstante σ beschrieben wird.^[105a,109]

WILLIS EUGENE LAMB beschrieb die elektronische Abschirmung in Form eines diamagnetischen Terms, welcher sphärische und symmetrische, elektrostatische Felder um die Atomkerne voraussetzt. Da diese Form der Abschirmung ausschließlich in freien Atomen vorliegt und durch den Aufbau einer einzigen chemischen Bindung bereits gestört wird, erweiterte NORMAN FOSTER RAMSEY – ebenfalls ein späterer Nobelpreisträger der Physik aus dem Jahre 1989, welcher diesen für die Weiterentwicklung der Messbarkeit atomarer Energieübertragung für präzise Frequenz- und somit Zeitbestimmungen erhielt^[110] – die Abschirmung um einen paramagnetischen Term. Durch die Kombination der beiden Terme lässt sich die dimensionslose Abschirmkonstante σ wie folgt beschreiben (s. Formel 2.2).^[111]

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p = \frac{e^2}{3m_e c^2} \int \frac{\rho}{r} d\tau - \frac{4}{3} \operatorname{Re} \sum_{n'\lambda'} \frac{\{(n'\lambda' | \sum_k m_k^0 | n\lambda) \cdot (n\lambda | \sum_k m_k^0 / r_k^3 | n'\lambda')\}}{E_{n'} - E_n}$$

$$\approx \frac{e^2}{3m_e c^2} \left\langle \sum_k \frac{1}{r_k} \right\rangle - \frac{4}{3\Delta E} \left(n \left| \sum_{jk} m_j^0 \cdot \frac{m_k^0}{r_k^3} \right| n \right)$$

Formel 2.2: RAMSEY-Gleichung zur Berechnung der dimensionslosen Abschirmkonstante σ . Dabei stehen σ_d für den diamagnetischen Anteil nach LAMB und σ_p für den paramagnetischen Anteil nach RAMSEY. n = elektronischer Grundzustand; n' = elektronisch angeregter Zustand; m_k^0 und m_j^0 = magnetisches Moment des entsprechenden Orbitals für das k -te bzw. j -te Elektron; r und r_k = Abstand zum Mittelpunkt des betrachteten Kerns von den Elektronen τ und jedem Elektron k ; Re = In der folgenden Summe wird nur der reale Teil der komplexen, magnetischen Momente betrachtet; λ und λ' = Orientierung der Molekülachsen im elektronischen Grundzustand oder angeregten Zustand; ρ = Elektronendichte; e = Elementarladung ($1.602176462 \cdot 10^{-19}$ C); c = Lichtgeschwindigkeit ($2.99792458 \cdot 10^8$ m \cdot s $^{-1}$); m_e = Masse des Elektrons ($9.10938188 \cdot 10^{-31}$ kg); $E_{n'}$ und E_n = Energie des elektronischen Grundzustandes bzw. des angeregten Zustandes. Im dritten Schritt wird die Energiedifferenz $E_{n'} - E_n$ durch eine mittlere Energiedifferenz ΔE aller angeregten Zustände zum Grundzustand ersetzt und kann so aus der Summe herausgenommen werden.^[105a,111]

Neben dem diamagnetischen und paramagnetischen Anteil der Abschirmkonstante σ spielen auch weitere Faktoren wie richtungsspezifische Anisotropieeffekte ausgehend von magnetischen Suszeptibilitäten, Ringstromeffekte in aromatischen Systemen oder auch Solvenseffekte eine Rolle. Eine genaue Vorhersage wird zudem sehr komplex, da der paramagnetische Term von den elektronisch angeregten Zuständen des Moleküls abhängt. Selbst nach einer Abschätzung der mittleren Energiedifferenz ΔE der elektronischen angeregten Zustände zum Grundzustand bleibt die Auswertung sehr schwierig.^[105a,111]

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Abschirmungen zu erhalten und diese Messungsunabhängig vergleichen zu können, wurde schließlich die chemische Verschiebung δ definiert, welche sich aus der Differenz der Abschirmkonstanten der zu messenden Atomkerne und einem Standard zusammensetzt. Der NMR-Standard ist für jedes messbare Isotop jeweils definiert und hat folglich die chemische Verschiebung von 0 ppm (engl.: *parts per million*; Anteile pro Millionen). Die Einheit ppm der chemischen Verschiebung bezieht sich auf den Faktor 10^6 (1,000,000; eine Millionen), mit dem die Differenzen der Abschirmkonstanten multipliziert werden, um leichter darzustellende Zahlenwerte zu erhalten, da sich diese andernfalls in der Größenordnung 10^{-6} befinden würden.^[105a]

Teil dieser Umformung der gemessenen Magnetisierung in ein auswertbares Spektrum ist die FOURIER-Transformation, dabei werden über eine Integrationsfunktion des Produktes aus dem oszillierenden Signal des Detektors und einer weiteren Cosinus-Funktion Intensitäten für die jeweiligen Frequenzen bestimmt. Folglich wird die nachfolgende Gleichung für jeden Punkt im finalen Spektrum gelöst (s. Formel 2.3).^[112]

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi\nu t) \cdot M_y(t) dt$$

Formel 2.3: FOURIER-Cosinus-Transformation des realen Teils der detektierten Signale. Dabei steht ν für die Resonanzfrequenz, M_y für die Magnetisierung in Richtung der y -Achse und t für die Detektionszeit. Die resultierende Formel für f gibt in Abhängigkeit der Frequenz ν das gesamte Spektrum wieder.^[112c]

Bei der Betrachtung der Feinstruktur von Molekülen spielen neben den Einflüssen auf die chemische Verschiebung durch die Elektronenhülle auch die chemische Umgebung eine Rolle. Dabei wechselwirken prinzipiell alle Kerne mit einer Kernspinquantenzahl von $I > 0$ miteinander. Diese Wechselwirkung wird Spin-Spin-Kopplung genannt und bildet eine weitere Grundlage der modernen NMR-Spektroskopie, welche im nachfolgenden Kapitel erklärt wird.^[105a]

2.3.3 Spin-Spin-Kopplung

Die Wechselwirkung zweier chemisch nicht äquivalenter Atomkerne mit einem messbaren Kernmoment wird Spin-Spin-Kopplung genannt. Im klassischen Fall sind diese Atomkerne innerhalb eines Moleküls über eine bis vier Bindungen miteinander verknüpft. Diese indirekte Kopplung wird auch skalare Kopplung genannt. Den Gegensatz zu der Kopplung über Bindungen bildet die direkte oder auch dipolare Kopplung durch den Raum, welche sich bei Standard-NMR-Experimenten in Lösung durch die BROWNSche Molekularbewegung und die Variation der Molekülanordnungen innerhalb einer flüssigen Probe ausmittelt.^[105b,109]

Grundlage für eine Spin-Spin-Kopplung ist eine ausreichende, natürliche Häufigkeit des koppelnden Kerns. Dieser prozentuale Wert der Häufigkeit des koppelnden Kerns in der Probe gibt zudem den Anteil des Signals an, welcher durch eine Spin-Spin-Kopplung aufgespalten wird. Die Form des Signals lässt sich auch als Multiplizität M bezeichnen und wird über die Formel $M = 2 \cdot N \cdot I + 1$ bestimmt. Dabei steht die Variable N für die Anzahl der magnetisch äquivalenten Kerne mit einer Kernspinquantenzahl von I . Besteht die Möglichkeit der Kopplung mit zwei oder mehr magnetisch und chemisch verschiedenen Kernen, so wird die angegebene Formel für alle Kopplungspartner einzeln gelöst. Die gesamte Multiplizität des Signals wird dann durch eine Kombination der Multiplizitätsbezeichnungen benannt. Um den Zahlenwert zu bestimmen, welcher die Anzahl an lokalen Maxima angibt, werden die jeweiligen Werte von M miteinander multipliziert.^[105a] Im folgenden Kapitel soll eine Auswahl an modernen Techniken und Anwendungen der NMR-Spektroskopie vorgestellt werden.

2.3.4 Moderne Anwendungen

Seit der Implementierung der Fast-FOURIER-Transformation (FFT) zur schnellen, genauen und computergestützten Bestimmung der NMR-Spektren, können hochaufgelöste NMR-Spektren unter Anregung diverser Kerne erschlossen werden. Eine Entwicklung an der vor allem der spätere Nobelpreisträger der Chemie RICHARD ROBERT ERNST beteiligt war, welcher im Jahre 1991 für seine Beiträge zur Kernspinresonanz-FOURIER-Transformations-Spektroskopie ausgezeichnet wurde.^[113] Neben der direkten Anregung bildet die Puls-NMR-Spektroskopie ebenfalls die Möglichkeit eines Polarisationstransfers. Dabei wird zunächst ein sensitiver Kern angeregt, um die Veränderung der Magnetisierung anschließend auf einen insensitive Kern zu transferieren (engl.: *insensitive nuclei enhancement by polarization transfer*; kurz: INEPT). Diese Methode ist nicht nur Grundlage der Messtechnik vieler Heterokerne, da auf diese Weise viel Messzeit und somit Energie eingespart werden kann. Zudem bildet der gezielte Polarisationstransfer den Grundstein für die Untersuchung besonders komplexer Verbindungen, wie es bei Proteinen und anderen Makromolekülen der Fall ist. Für die Entwicklung der NMR-Untersuchung von biologischen Makromolekülen wurde KURT WÜTHRICH im Jahre 2002 mit dem Nobelpreis in Chemie (geteilt mit JOHN BENNETT FENN und KOICHI TANAKA, welche sich mit Protein-Massenspektrometrie befasst haben^[114]) ausgezeichnet.^[115] Die

Weiterentwicklung seiner Methoden ist noch heute Teil der aktuellen Forschung des Arbeitskreises von Herrn Prof. DR. RASMUS LINSER an der Technischen Universität Dortmund.^[116]

Eine weitere unverzichtbare Anwendung der NMR-Technologie ist die Magnet-Resonanz-Tomographie (kurz: MRT; engl.: *Magnetic Resonance Imaging*; kurz: MRI). Diese bildgebende Methode lässt schnelle Aufnahmen von menschlichen Knochen und Gewebezellen zu und wird sowohl bei der Erkennung von Knochenbrüchen als auch Tumorerkrankungen eingesetzt. Ein großer Vorteil gegenüber anderen bildgebenden, medizinischen Methoden ist dabei, dass die verwendete Radiowellenstrahlung sehr energiearm ist und somit keine Schäden im Körper anrichtet. Das starke Magnetfeld, welches für die Aufspaltung der Kernenergieniveaus verwendet wird, kann jedoch elektrischen Implantaten wie Herzschrittmachern schaden. Im Jahre 2003 wurden PAUL CHRISTIAN LAUTERBUR und SIR PETER MANSFIELD für ihre Forschung zur Entwicklung der MRT-Technologie mit dem Nobelpreis in Physiologie oder Medizin ausgezeichnet.^[117]

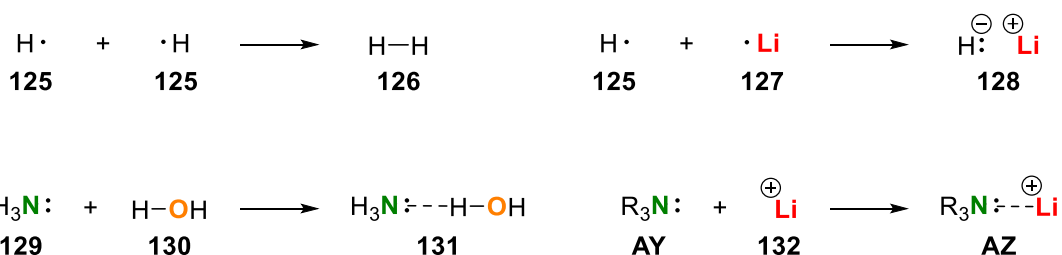
Zuletzt wird im folgenden Kapitel das Konzept der Halogenbrücken vorgestellt. Dieses Forschungsfeld wurde in einer Kooperation mit DR. FELIX OTTE aus der eigenen Arbeitsgruppe bearbeitet und erstreckt sich in seiner Anwendung neben der Grundlagenforschung über die medizinische Chemie, das *Crystal Engineering* sowie die Organokatalyse.^[118]

2.4 Halogenbrücken

Bei Halogenbrücken (kurz: XB) handelt es sich um eine nichtkovalente Wechselwirkung zwischen einer LEWIS-Base und einem Halogen. Diese formal zunächst abwegig wirkende Wechselwirkung ähnelt stark einer Wasserstoffbrücken-Bindung und basiert auf einem Ladungstransfer (engl.: *Charge-Transfer*) von der LEWIS-Base zum Halogenatom. Somit findet eine Koordination eines freien Elektronenpaares in Richtung des Halogens statt, was zu einer attraktiven Wechselwirkung führt (vgl. Schema 2.17). Dazu wird zunächst der Bindungstyp einer Ladungstransferwechselwirkung definiert und mit anderen Bindungstypen verglichen.^[119]

2.4.1 Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Im klassischen Sinne einer kovalenten Bindung wird das bindende Elektronenpaar aus jeweils einem zuvor ungepaarten Elektron der jeweiligen Bindungspartner gebildet. Im einfachsten Fall des Diwasserstoffmoleküls (H_2) stellt jedes der Wasserstoffe ein Valenzelektron für die Bildung des kovalenten Bindungselektronenpaares zur Verfügung. Analog erfolgt die Bildung einer kovalenten Bindung auch in anderen stark polarisierten Fällen. Besonders hoch polare Bindungen verlieren durch ihre hohen Elektronegativitätsunterschiede an Kovalenz und können als ionische Wechselwirkungen bezeichnet werden. Zwar wird formal gesehen je ein Valenzelektron des späteren Kations und des späteren Anions für die Bindungsbildung verwendet, jedoch verbleibt dieses Elektronenpaar am Anion und wird nicht von beiden Bindungspartnern geteilt (vgl. ionische Bindung in Kapitel 2.1.1 und Kapitel 2.1.2).^[1b,11]



Schema 2.47: Oben links: Bildung der kovalenten Bindung innerhalb des Diwasserstoffmoleküls (**126**) ausgehend von zwei Wasserstoffatomen, welche je ein Valenzelektron zur Bildung des bindenden Elektronenpaares zur Verfügung stellen. Oben rechts: Bildung des ionisch gebundenen Lithiumhydrids ausgehend von einem Lithium- und einem Wasserstoffatom, welche je ein Valenzelektron zur Bildung des Ladungselektronenpaares zur Verfügung stellen. Unten links: Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Ammoniak und Wasser. Das Elektronenpaar wird vom Ammoniak zur Verfügung gestellt. Unten rechts: Bildung einer Koordination eines Amins an ein Lithiumkation. Das Elektronenpaar wird vom Amin zur Verfügung gestellt. R = Organyl.^[1b,11]

Bei nicht-kovalenten Wechselwirkungen im Sinne einer *Charge-Transfer*-Bindung wird Elektronendichte von einem Bindungspartner auf den anderen übertragen. Das Valenzelektronenpaar, welches diese Interaktion ausbildet, befindet sich dabei vor der Interaktion am koordinierenden Bindungspartner, welcher nach dem Säure-Base-Konzept nach LEWIS die Base darstellt. Die LEWIS-Säure ist folglich ein Valenzelektronenpaarakzeptor. Jedoch muss bei einer nicht-kovalenten Wechselwirkung nicht zwangsläufig eine so starke Elektronendichteververschiebung stattfinden, dass sich auf ein gesamtes Elektronenpaar bezogen wird. Das Konzept der *Charge-Transfer*-Bindung nach ODD HASSEL wurde im Jahre 1969 mit dem Nobelpreis in Chemie prämiert.^[120]

Im Fall der Halogenbrücken koordiniert die LEWIS-Base in einen partiell positiven Teil eines Halogens entgegengesetzt zu seiner Substituentenbindung. Dieser partiell positive Teil der Elektronenhülle des Halogens wird auch σ -Loch genannt und wird im folgenden Kapitel erläutert.

2.4.2 Das σ -Loch und die Eigenschaften von Halogenbrücken

Entgegen der klassischen Vorstellung einer regelmäßigen sphärischen Elektronenhülle um den Atomkern, wie sie von WILLIS EUGENE LAMB (vgl. Kapitel 2.3.2) ebenfalls vorausgesetzt wurde, ergibt sich durch das eingehen kovalenter Bindungen stets eine mehr oder weniger ausgeprägte Polarisierung der Elektronenhüllen innerhalb eines Moleküls.^[108b] Dabei sind größere und folglich auch schwere Elemente stärker polarisierbar als kleinere und leichtere. Im Fall der Halogene wird meist genau eine kovalente Bindung eingegangen. Somit ergibt sich die Polarisierung vereinfacht anhand der elektronenziehenden oder auch elektronenschiebenden Eigenschaften dieses Bindungspartners. Werden die jeweiligen Trifluormethyl-substituierten Halogene betrachtet, so entsteht bei Chlor, Brom und Iod entgegengesetzt zur σ -Bindung der Halogene zum Kohlenstoff eine, in dieser Reihenfolge größer werdende, positive Potentialfläche. Diese positive Potentialfläche wird auch σ -Loch genannt und ist anhand des genannten Beispiels in Abbildung 2.9 gezeigt.^[121]

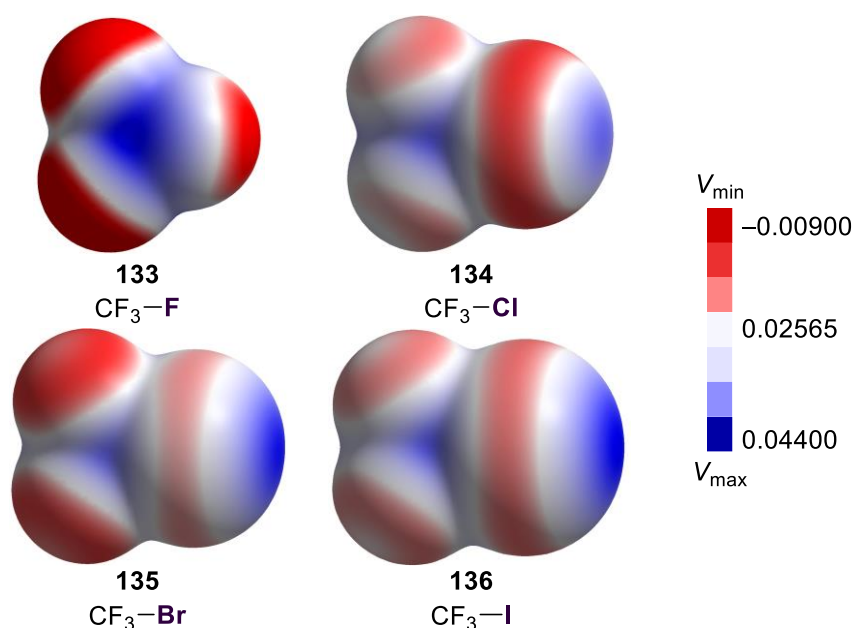


Abbildung 2.9: Theoretische Berechnung des σ -Lochs als positive Potentialfläche entgegengesetzt zur σ -Bindung der Halogene zum Kohlenstoff von Trifluormethyl-substituierten Halogenen anhand des elektrostatischen Potentials (ESP) von Trifluorkohlenstoffhalogenverbindungen projiziert auf die berechnete Isofläche der Elektronendichte mit einem Wert von 0.001 au. Die Berechnungen der Oberflächen wurden mit dem Programm CrystalExplorer17 auf den theoretischen Niveaus B3LYP/6-311+G(d,p) für **133**, **134** und **135** sowie B3LYP/DGDZVP für **136** durchgeführt.^[121,122]

Die Elektronenhülle wird durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Trifluormethyl-Substituenten in Form eines Gürtels in Richtung dieses Substituenten gezogen. Abgesehen des prinzipiellen Nachweises der Existenz dieses Polarisierungseffektes durch die Koordination einer LEWIS-Base in Richtung der positiven Potentialfläche bei der Ausbildung einer Halogenbrücke gelang es HOBZA, JELINEK *et al.* im Jahre 2021 die Existenz des σ -Lochs mittels *Kelvin probe force microscopy* (kurz: KPFM) nachzuweisen. Bei der KPFM handelt es sich um eine rastersondenmikroskopische Methode. Eine feste und auf einer Oberfläche immobilisierte Probe wird im Hochvakuum nach einem Muster abgetastet, wodurch eine Darstellung des Oberflächenpotentials im Nanometer-Bereich ermöglicht wird. Dabei wird über eine angelegte Spannung die Veränderung der Frequenzverschiebung einer oszillierenden Sonde gemessen und gegen erstgenannte aufgetragen. Anhand des Scheitelpunktes der resultierenden Parabel lässt sich die Kontaktpotentialdifferenz für den jeweiligen Punkt bestimmen. Nach Messung der gesamten Oberfläche kann somit eine dreidimensionale Auftragung der Kontaktpotentialdifferenz erfolgen.^[123]

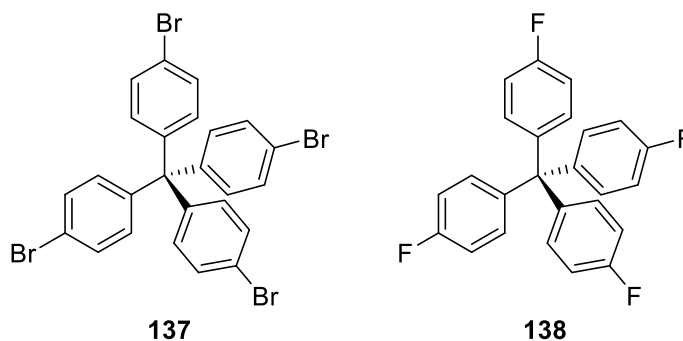


Abbildung 2.10: Der experimentelle Nachweis des σ -Lochs als positive Potentialfläche entgegengesetzt zur σ -Bindung des Broms erfolgte anhand der lokalen Varianz der Kontaktpotentialdifferenz anhand der angesetzten Spannung der KPFM im Vergleich der Verbindungen Tetra-(4-bromphenyl)-methan (**137**) und Tetra-(4-fluorphenyl)-methan (**138**).^[123a]

In Abbildung 2.10 sind die untersuchten Verbindungen Tetra-(4-bromphenyl)-methan (**137**) und Tetra-(4-fluorphenyl)-methan (**138**) gezeigt. Dabei wurden **137** und **138** so auf einer Silberoberfläche immobilisiert, dass eines der Halogene entgegengesetzt zur σ -C–X-Bindung mit einer Xenon-Spitze auf der Sonde vermessen werden konnte. Daraus ging hervor, dass sich im Fall des Fluors deutlich eine symmetrische, negative Potentialfläche an der Oberfläche gegenüber des Kohlenstoffsubstituenten befindet. Bei der Betrachtung des Broms konnte eine positive Potentialfläche inmitten eines Ringes mit einer negativen Potentialfläche gemessen werden. Dies stellt den ersten, direkten experimentellen Nachweis eines σ -Lochs dar.^[123a]

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Bildung der Halogenbrücken ist eine Elektronendichteverchiebung der LEWIS-Base in das antibindende σ^* -Orbital der C–X-Bindung. Dieser Erklärungsansatz steht der Polarisierbarkeit entgegen und basiert darauf, dass durch die Wahl der elektronenziehenden Substituenten am Kohlenstoff, dessen Elektronegativität heraufgesetzt wird und somit der Anteil des σ^* -Orbitals am Halogen steigt.^[124] Mit dem experimentellen Nachweis für das σ -Loch rückt der Orbitalansatz mehr in den Hintergrund. Die Betrachtung als rein elektrostatische Wechselwirkung gemäß der Polarisierung passt auch zu der Wasserstoffbrücke. Beide Verbindungstypen haben viel gemein. Die LEWIS-Base, wie nach LEWIS Definition der Elektronenpaardonor bezeichnet wird, wird im Forschungsfeld der Halogenbrücken analog zu den Wasserstoffbrücken als Halogenbrücken-Akzeptor (kurz: XB-Akzeptor) betitelt. Das halogentragende Molekül stellt dementsprechend den XB-Donor und das Halogen den Elektronenpaar-Akzeptor dar. Ferner der Bezeichnungsanaloga ähneln sich Halogen- und Wasserstoffbrückenbindungen in vielen ihrer Eigenschaften. Sowohl die Eigenschaften der Akzeptoren, als auch die Wechselwirkungsstärken von 10 kJ mol^{-1} bis 200 kJ mol^{-1} der Brückenbindungen sind übereinstimmend.^[125] Der deutlichste Unterschied ergibt sich aus den Wechselwirkungswinkeln. Während Wasserstoffbrücken zum Teil stark gewinkelt sein können, sind Halogenbrücken durch das σ -Loch eingeschränkt und bilden meist Winkel von 160° bis 180° am Halogen aus.^[126] Nach der Vorstellung der Eigenschaften der Halogenbrücken werden im folgenden Kapitel einige Anwendungsgebiete präsentiert.

2.4.3 Anwendungen von Halogenbrücken

Die Ähnlichkeit der Halogenbrücken und der Wasserstoffbrücken bietet ein ähnlich breites Anwendungsfeld. Jedoch eignen sich Halogenbrücken auf Basis ihrer hohen Direktionalität und verbundenen Linearität besser für Anwendungen bei denen eine präzise Strukturvorhersage der nicht-kovalenten Wechselwirkung von Nöten ist. Ein großes Anwendungsfeld stellt dabei das *Crystal Engineering* dar, welches im folgenden Kapitel kurz vorgestellt wird.

2.4.3.1 Crystal Engineering

Unter *Crystal Engineering* wird die gezielte Kristallisation von Molekülstrukturen hin zu einer größeren Struktur verstanden. Dabei wird das einzelne Molekül als eine Art Baustein verwendet und über nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie Ligandenbindungen, Wasserstoffbrücken oder eben Halogenbrücken miteinander verbunden. Im einfachsten Fall besteht ein Baustein aus zwei oder mehr Funktionalitäten, welche sich komplementär zusammensetzen lassen, sodass er mit sich selbst eine größere Struktur bildet. Häufig werden beim *Crystal Engineering* allerdings zwei unterschiedliche Bausteine verwendet.^[127] Im Beispiel der Halogenbrücken kann eine bifunktionale LEWIS-Base, wie DABCO, mit einem bifunktionalen Halogenbrückendonator, wie 1,4-Diiodtetrafluorbenzol, zu einem eindimensionalen Polymer verbunden werden.^[128] Durch einen höheren Verzweigungsgrad am XB-Akzeptor oder am XB-Donor wird die Struktur dementsprechend komplexer und kann bis zu einem dreidimensionalen Polymer erweitert werden. Das erwähnte Beispiel ist in Abbildung 2.11 gezeigt.^[125a]

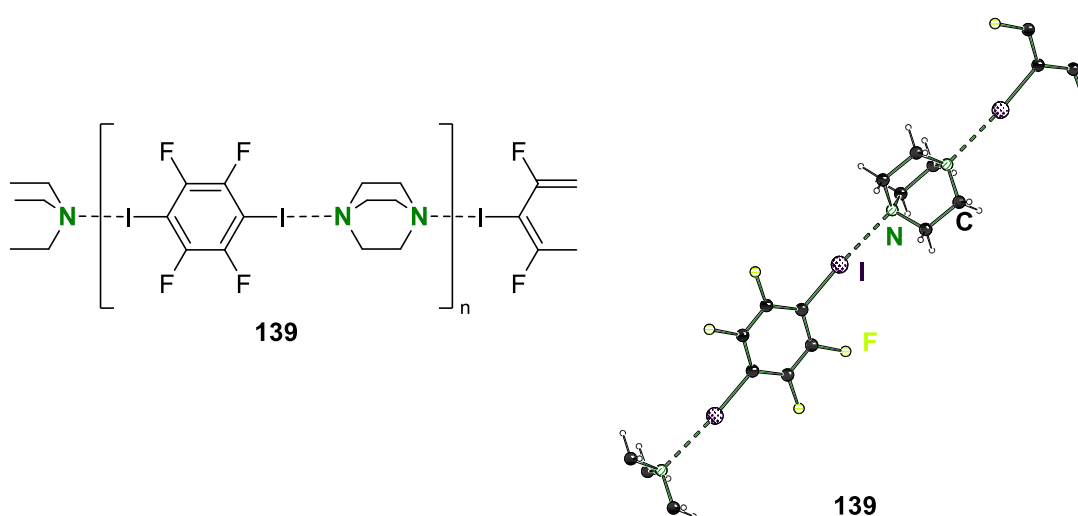


Abbildung 2.11: Molekülstruktur im Festkörper des eindimensionalen, Halogenbrücken-basierenden Polymers **139** bestehend aus DABCO und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol.^[128]

Der wichtige Faktor, der Halogenbrücken eine gute Möglichkeit für die Verknüpfung der Moleküle im Sinne des *Crystal Engineering* macht, ist die geringe Varianz im Bindungswinkel. Auf diese Weise lassen sich Strukturen besser vorhersagen. Ein Vorteil, der auch in der Medizinischen Chemie und der Wirkstoffentwicklung eine zentrale Rolle spielt und im folgenden Kapitel erläutert wird.

2.4.3.2 Medizin

In der Medizin und der Wirkstoffsynthese zeichnet sich in den letzten Jahren ein klarer Trend in Richtung der personalisierten Medizin ab. Gerade in der Bekämpfung von Krebserkrankungen ist die individuelle Wirkstoffentwicklung durch die Vielseitigkeit der Krankheitsbilder weit verbreitet und wird auch an der eigenen Universität in der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. DR. DANIEL RAUH erforscht.^[129] Ziel der personalisierten Medizin zur Bekämpfung von Krebserkrankungen ist die genaue Anpassung des Wirkstoffes an eine Bindungstasche eines tumorrelevanten Rezeptors. Das damit verbundene Protein soll durch den Wirkstoff in seiner Funktion gehemmt werden. Um Nebenwirkungen und andere Schäden durch eine hohe Wirkstoffkonzentration zu vermeiden, soll der Wirkstoff möglichst präzise in die Bindungstasche passen. Dieses medizinchemische Konzept wird „Schlüssel-Schloss“-Prinzip genannt. Der Wirkstoff (Schlüssel) passt nur exakt in die eine Bindungstasche (Schloss).^[130]

Für diese Art des Wirkstoffdesigns eignen sich Halogenbrücken besonders, da sie auf Grund der starken Direktionalität gezielter als Wasserstoffbrücken an die Bindungstasche angepasst werden können. Zudem bieten Proteine eine Vielzahl von möglichen Bindungspositionen in Form von LEWIS-

basischen Aminosäuren an. Um einen passenden Wirkstoff zu designen, reicht der Verlass auf einzelne Halogenbrücken erwartungsgemäß nicht aus. Eine Kombination aus kovalenten Bindungseinheiten, Wasserstoff- und Halogenbrücken zeigt sich jedoch vielversprechend. Ein Beispiel für einen Tumorstoff ist in Abbildung 2.12 gezeigt.^[131]

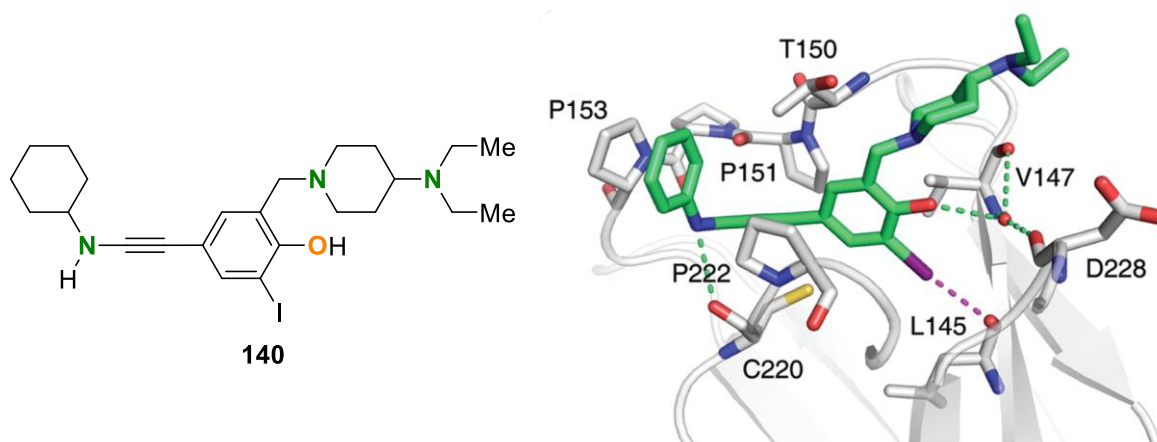


Abbildung 2.12: Links: Wirkstoff PhiKan5196 (**140**) für die Y220C Tumormutante des Tumorsuppressorproteins p53. Rechts: Ausschnitt aus der Einkristallröntgenstruktur des mutierten Tumorsuppressorproteins p53 und dem über Halogen- und Wasserstoffbrücken bindenden Wirkstoffes **140** an Aminosäuren in räumlicher Nähe zu der Mutation Y220C.^{[[131b,131d]}

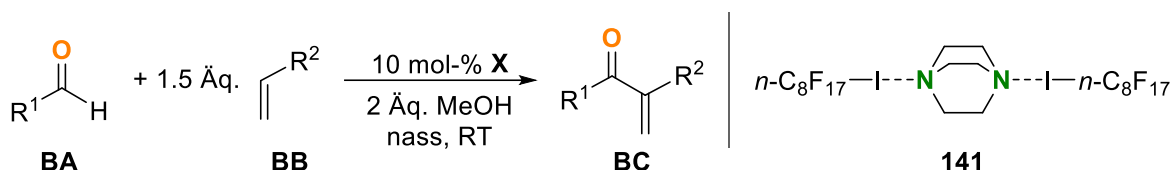
PhiKan5196 (**140**) ist ein Wirkstoff für die Y220C Mutante des Tumorsuppressorproteins p53, welches in einer Vielzahl von Tumorerkrankungen durch direkte Mutation oder Störung der verbundenen Signalwege inaktiviert wird. Bei der Mutation Y220C wird an Stelle 220 ein Tyrosin durch ein Cystein ersetzt, wodurch die Stabilität des Proteins sinkt und es sich bei Körpertemperatur bereits entfaltet und somit deaktiviert. Die Bindung eines Wirkstoffes soll in diesem Beispiel zu einer erhöhten Stabilität des Proteins führen und dieses somit reaktivieren.^{[[131b,131d,132]} Das dritte große Anwendungsfeld von Halogenbrücken ist die Organokatalyse und wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

2.4.3.3 Organokatalyse

Das Feld der Organokatalyse hat in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen, was sich auch in der Vergabe des Nobelpreises 2021 in Chemie an BENJAMIN LIST und DAVID WILLIAM CROSS MACMILLAN widerspiegelt, welche diesen für die Entwicklung der asymmetrischen Organokatalyse erhielten.^[133] Im Gegensatz zur klassischen Katalyse, bei der meist ein toxisches Übergangsmetall verwendet wird, werden die Reaktanden bei der Organokatalyse ohne den Einsatz eines Metallzentrums aktiviert. Dazu wird meist eine LEWIS-Säure oder LEWIS-Base verwendet, welche durch die Aufnahme oder Abgabe von Elektronendichte eine funktionelle Gruppe eines der Reaktanden aktiviert und so die Reaktion ermöglicht. Weitere Organokatalysatoren stellen die Säuren und Basen nach BRØNSTED dar, welche durch Protonierung und Deprotonierung die Reaktanden aktivieren können.^[134]

Im Fall der Halogenbrückenkatalyse lassen sich alle Organokatalysatoren dem Säure-Base-Konzept nach LEWIS zuordnen. Dabei werden einerseits die halogentragenden Katalysatoren zur Aktivierung von Nucleofugen, Carbonylen, Iminen, Aminen, Ethern oder auch Alkoholen verwendet. Andererseits können auch klassische LEWIS-Basen als Katalysatoren zur Aktivierung von iod- und bromhaltigen Verbindungen über Halogenbrücken angewandt werden.^[135] Auch am MAX-PLANCK-Institut Dortmund, welches an die Technische Universität Dortmund angegliedert ist, werden in der Arbeitsgruppe von DR. CHUANJIE (CHARLES) LOH Reaktionen mit Halogenbrückenkatalysatoren durchgeführt.^[136]

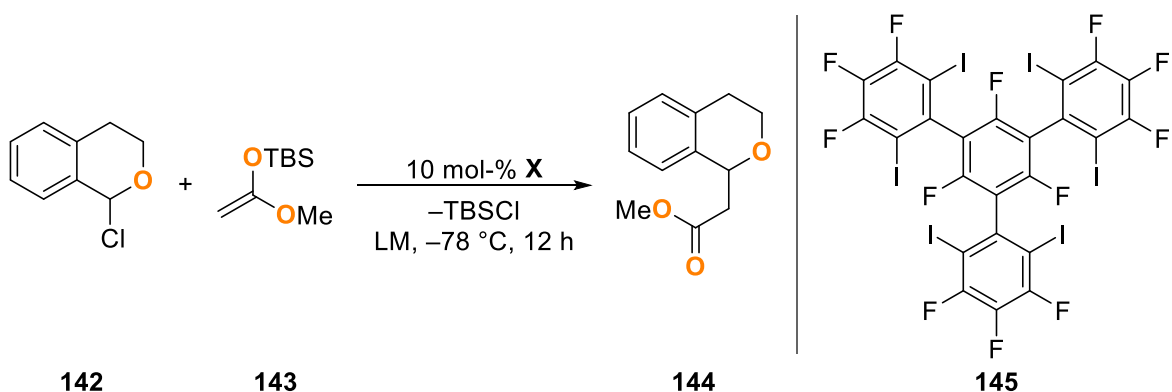
Ein Beispiel für einen Halogenbrückenkatalysator, mit dessen Hilfe ein Aldehyd für die MORITA-BAYLIS-HILLMAN-Reaktion aktiviert wird, stellt Perfluor-1-iod-*n*-octan dar, welcher durch Zugabe von DABCO reisoliert werden kann (s. Schema 2.48).^[137]



Schema 2.48: MORITA-BAYLIS-HILLMAN-Reaktion eines Aldehyds **BA** zu dem MICHEAL-Akzeptor **BB** unter Verwendung des Halogenbrückenkatalysators Perfluor-1-iod-*n*-octan. R¹ = Organyl; R² = CO₂Me, COMe, CN, C(O)(CH₂)₃; letzteres beschreibt **BB** als 2-Cyclohexen-1-on.^[137]

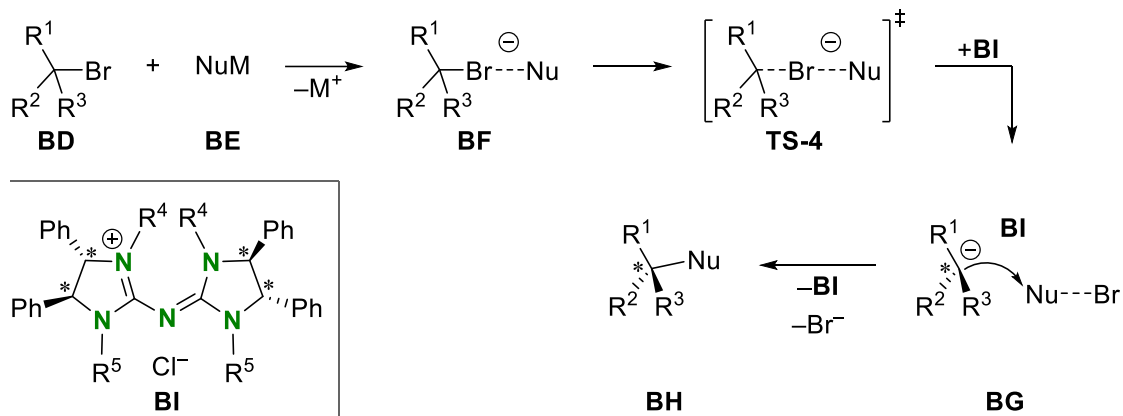
Die Verwendung von DABCO in der in Schema 2.48 gezeigten Reaktion lässt ein Recycling des Katalysators zu, da dieser nach Ablauf der Reaktion in Form der Halogenbrücke **141** ausfällt und mittels Filtration abgetrennt werden kann. Die Autoren zeigten, dass über mehrere Cyclen jeweils eine Zurückgewinnungsrate von über 75% erreicht werden konnte.^[137]

Neben einzähnigen Halogenbrückenkatalysatoren werden häufig auch mehrzählige XB-Donoren eingesetzt. Ein Beispiel für die Aktivierung einer C–Cl-Bindung mittels des mehrzähligen Halogenbrückenkatalysators **145** ist in Schema 2.49 dargestellt.^[138]



Schema 2.49: Aktivierung der C–Cl-Bindung in **142** mittels Halogenbrückenkatalysator **145** und anschließende Substitution durch **143**. Bei dieser Reaktion wurden Ausbeuten von mehr als 88% erreicht. LM = THF, M_lBE.^[138]

Die Aktivierung einer C–Br-Bindung mittels einer Halogenbrücke ausgehend von einem LEWIS-basischen Nucleophil wurde 2019 durch TAN *et al.* in Science veröffentlicht. Dabei wird unter Zuhilfenahme eines chiralen Kations die Anreicherung eines chiralen Carbanions begünstigt, welches anschließend die vorherige Halogenbrücke spaltet und so das gewünschte Produkt in hohen Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen bildet. Der postulierte Reaktionsmechanismus der beschriebenen Umsetzung ist in Schema 2.50 gezeigt.^[139]



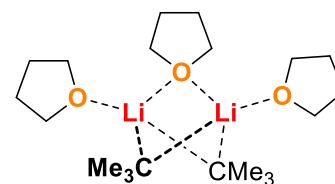
Schema 2.50: Durch TAN *et al.* postulierter Reaktionsmechanismus der Aktivierung einer C-Br-Bindung mittels eines Nucleophils (Nu) über eine Halogenbrücke in Gegenwart eines chiralen Kations **BI** zur Darstellung eines chiralen Produktes **BH** ausgehend von der racemischen Bromverbindung **BD**. M = K, Na; Nu = N₃, SC(O)Ph; R¹ = Organyl; R² = CN; R³ = Carbonsäureester, Phosphorsäureester; R⁴, R⁵ = 3,5-(*t*-Bu)₂PhCH₂, 3,5-(CF₃)₂PhCH₂, 2-Cl-3,5-(*t*-Bu)₂PhCH₂.^[139]

Nach erfolgter Vorstellung der Organolithium- und der Organosiliciumchemie sowie der Kernspinresonanzspektroskopie und der Halogenbrückenbindung kann im Folgenden das Ziel dieser Arbeit formuliert werden. Dabei liegt der Fokus, wie in den vorangegangenen Kapiteln auf der Organolithiumchemie und der Überlappung mit den anderen vorgestellten Themengebieten.

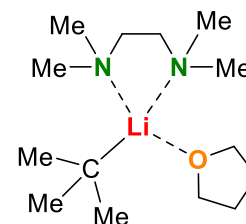
3 Zielsetzung

Aufbauend auf den Untersuchungen zur Veränderung gebräuchlicher Lithiumalkyle im Verlauf von Reaktionen in der eigenen Masterarbeit sollte das Verständnis der Aggregation und der **Struktur-Reaktivitäts-Beziehung** des *tert*-Butyllithiums im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Dazu lag vor allem die **gezielte Ausbildung reaktiver Intermediate** sowie deren Vorhersage und Manipulation im Vordergrund der Untersuchungen. Als ein valider Startpunkt wurden dazu die **Molekülstrukturen** von **15** und **146** des *tert*-Butyllithiums mit **definierten Mengen** an Tetrahydrofuran (THF) sowie definierten Mengen an THF und ***N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-(1,2)-diamin** (TMEDA) dienen (s. Abbildung 3.1). Vor allem dem überbrückten Dimer **15** wird eine **erhöhte Reaktivität** zugesprochen, die es zu beweisen galt. Ausgehend von dem Monomer **146** wurde ohne die Verwendung von THF ein ähnliches Strukturmotiv erwartet, welches ebenfalls über eine hohe Reaktivität verfügen sollte. Ziel war es, die **Aggregation des *tert*-Butyllithiums** mit den beiden Liganden zu untersuchen und dabei **mögliche reaktive Spezies** zu identifizieren. Durch die Verwendung **schwach C–H-acider Substrate** sollte die gesteigerte Reaktivität

der reaktiven Mischungen validiert werden, um daraus einen Rückschluss auf die Struktur-Reaktivitäts-Beziehung abzuleiten. Aufbauend auf diesem Verständnis sollten weitere **Einflussfaktoren auf die Reaktivität und Selektivität** von Alkylolithium Aggregaten identifiziert werden, indem neben der **Deprotonierung** auch die **Additionsreaktion, Substitutionsreaktion** und **Lithiumhydrid-Transferreaktion** in Konkurrenzsituationen untersucht werden sollten. Dazu sollten **einfache und funktionalisierte Silane** sowie **ungesättigte Kohlenwasserstoffe** als Substrate verwendet werden. Für den letztgenannten Reaktionstyp sollte zudem **Hexamethyl-aceton (156)** verwendet werden, welches bereits Tendenzen hin zu dieser Reaktivität zeigte. Eine Auswahl der verwendeten Substrate ist in Abbildung 3.2 dargestellt.



(*t*-BuLi)₂ · THF₃ (**15**)



t-BuLi · TMEDA · THF (**146**)

Abbildung 3.1: Molekülstrukturen von **15** und **146** aus der eigenen Masterarbeit.

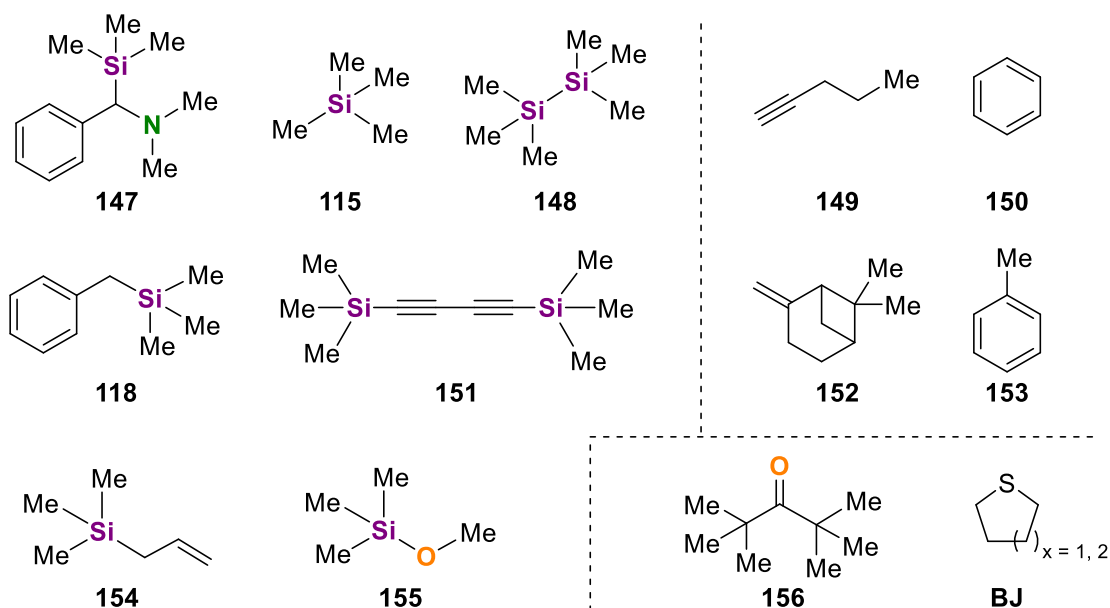


Abbildung 3.2: Auswahl an verwendeten Substraten in dieser Arbeit.

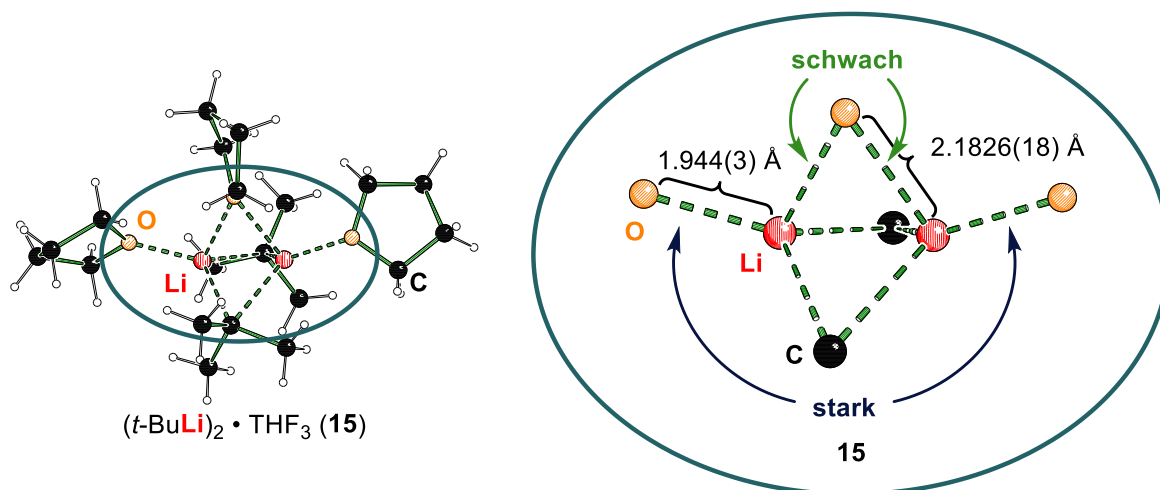
4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Forschungsergebnisse aus der Organolithiumchemie und den weiteren Untersuchungen von Wechselwirkungen in Lösung vorgestellt. Der Fokus im Bereich der umgesetzten Substrate liegt dabei auf Organosiliciumverbindungen. Die Überlegungen und Nachforschungen stützen sich weitestgehend auf die Ergebnisse der eigenen Masterarbeit und verfolgen das klare Ziel, die getroffenen Vermutungen hinsichtlich der Eigenschaften der erhaltenen Strukturen zu verifizieren und das Verständnis der Reaktivität-Struktur-Zusammenhänge zu vertiefen. Dazu wird zunächst die Kombination aus *tert*-Butyllithium und Tetrahydrofuran näher betrachtet und das Konzept der „frustrierten“ Lithiumalkylaggregate vorgestellt.

4.1 *tert*-Butyllithium und Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran ist eines der am weitesten verbreiteten, organischen Lösungsmitteln der Chemie und wird in nahezu jedem Teilbereich eingesetzt. Gerade in Verbindung mit Organolithiumreagenzien findet THF auf Grund seiner koordinativen und somit deaggregierenden Eigenschaften große Anwendung. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.1 erwähnt, konnte in der eigenen Masterarbeit die erste Molekülstruktur des *t*-BuLi mit THF im Kristall erhalten werden. Bei dem Versuch, eine Vorkoordination für mögliche Nebenreaktionen zu erhalten, konnten gelbe Einkristalle des Aggregates **15** beobachtet werden.^[16]

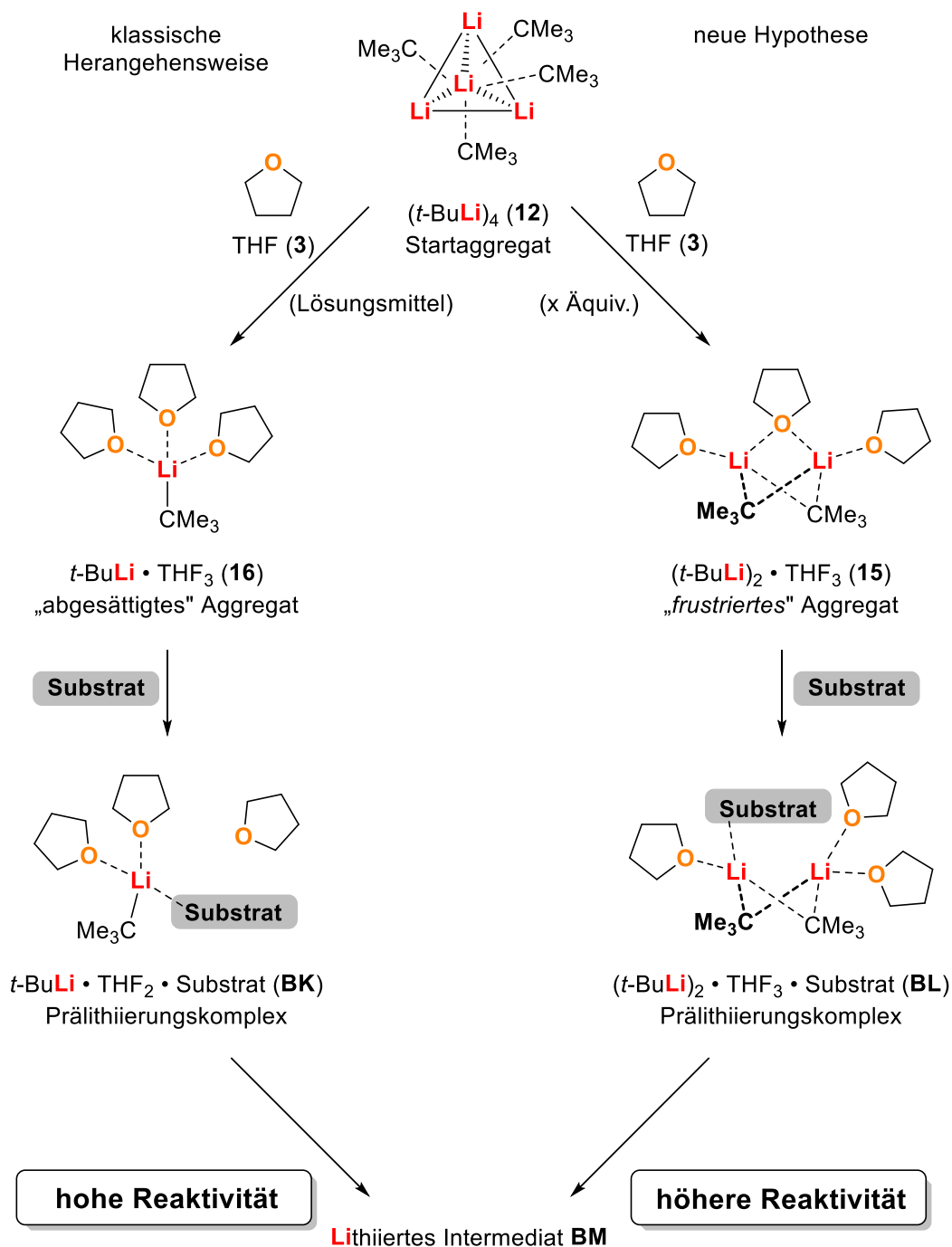
Innerhalb der dimeren Strukturmotivs überbrückt eines der THF-Moleküle die beiden Lithiumzentren und weist mit 2.1826(18) Å zwei deutlich längere Li–O-Kontakte auf, als die endständigen THF-Moleküle mit je 1.944(3) Å, welche sich innerhalb des charakteristischen Bereiches für an Lithiumalkyle koordinierende, monodentate Ether von 1.94 Å bis 2.03 Å befinden.^[20,33,34,39,47] Die stark verlängerten Li–O-Kontakte des überbrückenden THF-Moleküls legen nahe, dass einer dieser Li–O-Kontakte leicht gebrochen werden kann und sich das überbrückende THF auf die Seite eines der Lithiumkationen verlagert.^[16]



Schema 4.1: Links: Molekülstruktur des Aggregates **15** im Kristall. Rechts: Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Aggregates **15** im Kristall sowie die Koordinationsabstände der THF-Moleküle. Die Sauerstoffzentren der THF-Moleküle und die carbanionischen Zentren sind jeweils repräsentativ dargestellt.^[16]

Aus der, in Schema 4.1 abgebildeten, Molekülstruktur wurde die Hypothese entwickelt, dass das überbrückte, dimere Aggregat eine höhere Reaktivität als die, von BAUER *et al.* in THF-Lösung nachgewiesene, monomere Struktur aufweist.^[51] Die Überlegungen stützen sich dabei sowohl auf das Konzept des CIP-Effektes als auch auf eine vergleichbare Beobachtung von Frau DR. LENA KNAUER.^[29a,30] Grundlage der Überlegung sind die verlängerten Bindungen des μ^2 -überbrückenden

THF-Moleküls, welche sich leichter ablösen lassen sollten, als es bei endständigen THF Molekülen der Fall ist. Somit lässt sich an einem der Lithiumkationen eine Koordinationsstelle für ein Substrat öffnen. Die Koordination des Substrates stellt den Präolithierungskomplex dar. Folglich sollte sich bei Verwendung definierter Mengen an THF eine höhere Reaktivität ergeben, als in einer Lösung von THF. Im Sinne dieser Hypothese, bei der zwischen zwei Strukturen bestehend aus denselben Bausteinen unterschieden wird, wird das monomere Aggregat mit einer voll besetzten Aggregationssphäre am Lithium als „abgesättigtes“ Aggregat bezeichnet. Im dimeren Aggregat ist die Aggregationssphäre des Lithiums zwar auch voll besetzt, jedoch teilen sich die Kationen einen Liganden, welcher somit nur je schwache Koordinations zu diesen ausbildet. Aggregate dieser Art werden im Rahmen dieser Arbeit als „frustrierte“ Aggregate betitelt. Schematisch lässt sich diese Hypothese anhand von Schema 4.2 verdeutlichen.



Schema 4.2: Gegenüberstellung des Reaktionsverlaufes der klassischen Vorstellung einer Reaktion von $t\text{-BuLi}$ in THF und der Hypothese der Verwendung definierter Mengen THF nach dem CIP-Effekt. x = unbekannte Zahl.

Zur Überprüfung der Hypothese sollen die folgenden Fragen innerhalb des aktuellen Kapitels beantwortet werden:

- 1) Steigt die Reaktivität von *tert*-Butyllithium durch die Verwendung definierter Mengen Tetrahydrofuran im Vergleich zur Verwendung einer Tetrahydrofuran-Lösung?
- 2) Trifft die Analogie der Molekülstrukturen im Kristall und in Lösung für die Aggregate **15** und **16** zu? Lässt sich folglich gezielt eines der Aggregate bilden?
- 3) Lassen sich die Beobachtungen durch quantenchemische Untersuchungen erklären? Kann die Hypothese somit durch erkennbare Trends gestützt werden?

Dahingehend befasst sich das folgende Unterkapitel mit der Beantwortung der ersten Frage und der Reaktivitätsuntersuchung der beiden Lithiumalkylaggregate von THF und *t*-BuLi.

4.1.1 Reaktivitätsuntersuchungen

Für den Reaktivitätsvergleich wurden Testsubstrate mit einer geringen C–H-Acidität ausgewählt. Diese wurden in gleicher Menge und Konzentration unter identischen Bedingungen einer äquimolaren Menge einer *tert*-Butyllithium Lösung (1.9 M in *n*-Pentan) in verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen von THF und *n*-Pentan umgesetzt. Dabei wurde zum einen jeweils reines *n*-Pentan und auch reines THF als Lösungsmittel verwendet, zum anderen wurden unterschiedliche, äquivalente Mengen an THF in *n*-Pentan genutzt, um eine gezielte Bildung eines der möglichen Aggregate hervorrufen zu können oder entsprechende Gleichgewichte zu verschieben (s. Schema 4.3).



Schema 4.3: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Reaktivitätsuntersuchungen mit anschließender Umsetzung mit einem geeigneten Elektrophil. LM = Lösungsmittel oder auch Lösungsmittelgemisch im Fall der Verwendung äquivalenter Mengen an THF; *T* = Temperatur; *t* = Reaktionszeit.

Textblock 4.1: Verwendung und Auswertung der GC/EI-MS-Analysen im Verlauf der Arbeit.

Jeglicher Vergleich der Integrationswerte aus den GC/EI-MS-Untersuchungen kann auf Grund der starken Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Konzentration und der Ionisierbarkeit der jeweiligen Verbindung nur qualitativ erfolgen. Um ausgehend von GC/EI-MS-Spektren quantitative Informationen erhalten zu können, müsste diese Analysemethode zusammen mit einer rein konzentrationsabhängigen Bestimmungsmethode kalibriert werden. Zur Kombination würden sich sowohl NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch GC/FID-Messungen eignen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine Vielzahl an Verbindungen mit kaum unterscheidbaren NMR-Spektren behandelt, welche eine NMR-spektroskopische Eichung unzulässig machen. Des Weiteren stand in der Zeitspanne der Dissertation kein funktionsfähiges GC/FID-Gerät zur Verfügung. Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen erfolgt somit rein qualitativ, wobei zur Orientierung die Angabe von gemittelten und auf den nächsten Teiler von fünf gerundeten Zahlenwerten erfolgt. Somit ergibt sich für eine Synthese ohne erkennbare Nebenprodukte in der GC/EI-MS-Analyse die Angabe von >95% und für die Detektion von Spuren eines Substrates <5%. An vielen Stellen wird zudem die Angabe von genauen Zahlenwerten durch eine graphische Darstellungsform umgangen.

Nach der Reaktionszeit wurden alle lithiierten Verbindungen mit einem Elektrophil abgefangen und anschließend das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse

untersucht. An dieser Stelle sollte die Auswertung dieser Analysen im Verlauf der Arbeit kurz erläutert werden. Dazu wird der vorangegangene Textblock 4.1 verwendet. Eine Auswahl der verwendeten Substrate zur Untersuchung der Reaktivität von *tert*-Butyllithium mit unterschiedlichen Mengen an Tetrahydrofuran sind in der folgenden Abbildung 4.1 dargestellt.

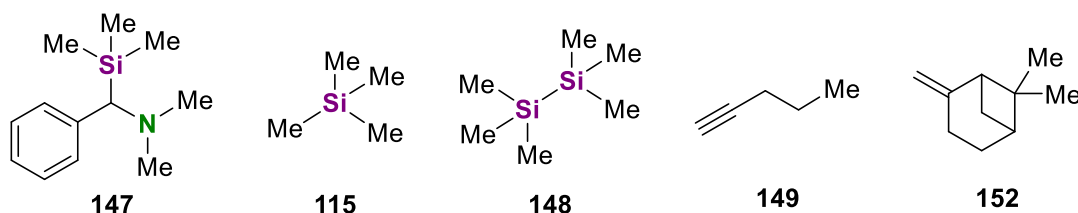


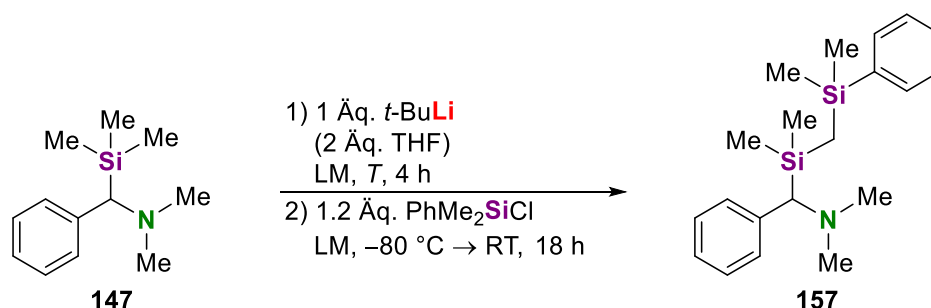
Abbildung 4.1: Darstellung der verwendeten, wenig C–H-aciden Substrate, welche in dieser Arbeit zu ersten Reaktivitätsuntersuchungen der reaktiven Mischung bestehend aus THF und *tert*-Butyllithium verwendet wurden.

Da der Fokus bei der Untersuchung der Substrate auf dem Unterschied zwischen den Reaktivitäten der in Lösung vermuteten Aggregate lag, wurden nicht alle Synthesen hingehend optimaler Umsätze optimiert. Anhand einzelner Substrate wurde zunächst der Temperaturbereich und die Reaktionszeit für einen aussagekräftigen Reaktivitätsvergleich ermittelt. Im folgenden Kapitel wird die Betrachtung des, über den Aminosubstituenten koordinierenden, Substrates **147** erläutert, welcher umfangreicher untersucht wurde.

4.1.1.1 Umsetzung von Silylamin **147**

Bei der Umsetzung von Silylamin **147** mit *tert*-Butyllithium wurde zunächst nach akzeptablen Bedingungen für die Reaktivitätsstudien gesucht. Dabei sollten im Idealfall eine reproduzierbare Zeitspanne und Temperatur gewählt werden. Eine Lithiierung über Nacht sowie mit einem größeren Temperaturgradienten während der Reaktion sollte vermieden werden. Aus vorangegangenen Arbeiten war bereits bekannt, dass sich **147** nach Umsetzung mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran in einer Lösung von *n*-Pentan über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Ausbeute der lithiierten Kristalle von fast 80% an einer der Methylgruppen des Siliciums deprotonieren lässt.^[140]

Zur Orientierung wurden diese Äquivalentmengen zunächst mit der Verwendung der reinen Lösungsmittel verglichen. Dazu wurde **147** bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils vier Stunden mit einem Äquivalent *t*-BuLi versetzt. Anschließend erfolgte die Umsetzung mit dem Elektrophil Chlordimethylphenylsilan über Nacht und eine abschließende GC-EI/MS-Analyse der Reaktionsmischungen (vgl. Schema 4.4).



Schema 4.4: Umsetzung von Substrat **147** unter verschiedenen Bedingungen mit je einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und dem Elektrophil Chlordimethylphenylsilan. LM = *n*-Pentan, THF; $T = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Aus den GC-EI/MS-Analysen der Umsetzungen bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ war kein Umsatz des Eduktes **147** erkennbar. Neben diesem konnte hauptsächlich das durch das Elektrophil abgefangene *tert*-Butyllithium in Form des Substitutionsproduktes *tert*-Butyldimethylphenylsilan (**158**) sowie die auf der

Zersetzung und Deprotonierung des THF basierenden Nebenprodukte **159**, **160** und **161** im Fall der Reaktion in reinem THF als Lösungsmittel nachgewiesen werden. Bei der Durchführung der Reaktion in *n*-Pentan mit zwei Äquivalenten THF wurde neben dem Silylamin **147** lediglich *tert*-Butyldimethylphenylsilan und zwei Koppelprodukte **162** und **163** des verwendeten Chlorsilans beobachtet. Das Edukt, das erwartete Produkt sowie alle beobachteten Nebenprodukte sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

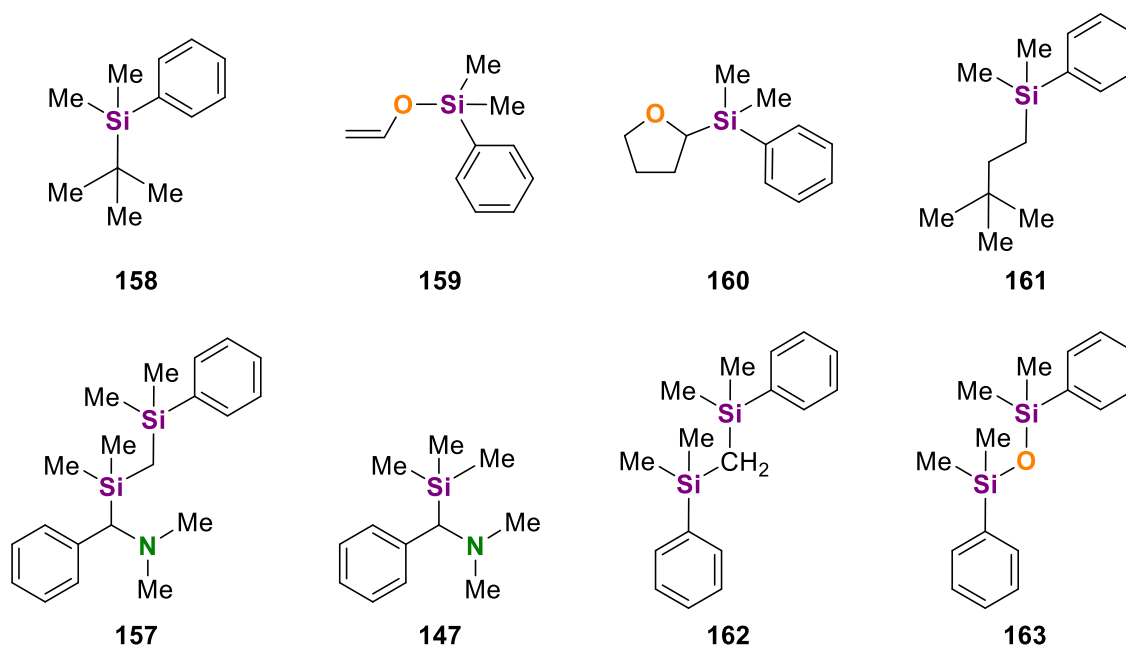


Abbildung 4.2: Identifizierte Verbindungen, die in den GC/EI-MS-Analysen bei der Reaktion von **147** mit *tert*-Butyllithium mit zwei Äquivalenten und in THF beobachtet wurden.

Für die weitere Auswertung wird sich in Bezug auf den Umsatz, sollte das Edukt nicht detektierbar sein, stets auf den Anteil der als relevante Produkte bezeichneten Verbindungen bezogen, welche sich ausgehend von einem lithiierten Intermediat ableiten lassen, und sich somit aus der Reaktion des jeweiligen Intermediates mit dem jeweiligen Elektrophil ergeben. In diesem Beispiel werden **157**, **158**, **159**, **160** und **161** als relevante Produkte bezeichnet, da sie sich aus den folgenden lithiierten Intermediaten ableiten lassen, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind.

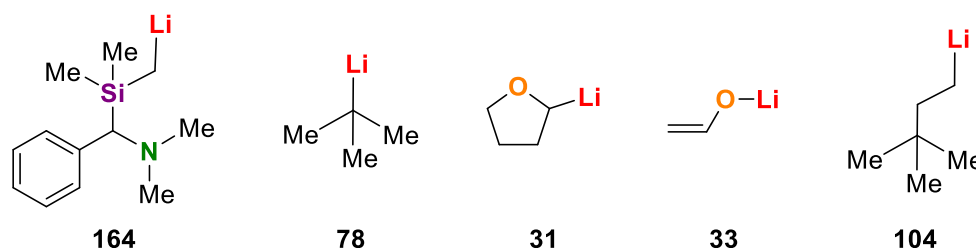


Abbildung 4.3: Lithiierte Intermediate zur Bildung der relevanten Produkte aus der Umsetzung von **147** mit *tert*-Butyllithium mit zwei Äquivalenten THF und in THF-Lösung.

Eine genauere Herleitung der Vorgehensweise bei der Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ist in Textblock 4.2 dargelegt. Da bei Verwendung des Silylamins **147** dieses in der verwendeten GC/EI-MS-Methode zu detektieren war, bezieht sich der Umsatz auf das Verhältnis der Integrationswerte des Produktes **157** zur Summe aus den Integralen des Produktes **157** und des Eduktes **147**.

Textblock 4.2: Definition des Begriffes „relevante Produkte“ im Rahmen dieser Arbeit sowie Darstellung der Vergleiche und Trends.

Beim Vergleich der Integralwerte aus den GC/EI-MS-Analysen werden im Rahmen dieser Arbeit nur die Integrationswerte verwendet, welche sich aus einer zuvor lithiierten Spezies ableiten lassen. Im Verlauf dieser Arbeit wird dieser Teil der nachgewiesenen Verbindungen als „relevante Produkte“ bezeichnet. Da die Reaktivitäten und Selektivitäten unterschiedlicher Lithiumalkylaggregate zueinander die Grundlage der Vergleiche bilden, können Nebenprodukte, welche über nicht-lithiierte Intermediate entstehen, aus diesen Vergleichen herausgenommen werden. Aus dem Integrationsverhältnis der relevanten Produkte wird folglich der Umsatz der jeweiligen Substrate ermittelt, sollte das Edukt nicht selbst erfassbar sein, und somit im Vergleich der Metallierungsoptionen ein Trend abgeleitet. Ist das Edukt in der GC/EI-MS-Analyse detektierbar, so wird sich bei Betrachtung des Umsatzes nicht auf die lithiierten Komponenten, sondern auf die aus dem Edukt entstandenen Strukturen und dem Edukt selbst bezogen. Die Quantifizierung erfolgt dabei, wie bereits in Textblock 4.1 hergeleitet qualitativ und kann letztlich nur als Trend angesehen werden. Im Fokus der Untersuchungen steht vor allem das Verständnis der beobachteten Trends und die Frage, ob sich diese aus dem Verständnis heraus vorhersagen lassen.

Durch das Anheben der Reaktionstemperatur unter äquivalenten Bedingungen konnte bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel weiterhin kein Umsatz beobachtet werden und die Bildung des Enolat-Zersetzungsproduktes **159** wurde als einziges relevantes Produkt nachgewiesen. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten THF in *n*-Pentan konnte ein Umsatz von 55% nach der in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten Methodik in Relation zum Edukt erhalten werden. Diese Steigerung des Umsatzes durch die Verwendung von äquimolaren Mengen an Tetrahydrofuran kann als erstes Indiz angenommen werden, welches auf eine erhöhte Reaktivität des Aggregates **15** gegenüber der monomeren Verbindung **16** des *tert*-Butyllithiums in Tetrahydrofuran-Lösung hindeutet.

Zudem war es möglich unter äquivalenten Bedingungen Einkristalle der lithiierten Verbindung **165** zu erhalten. Dazu wurde **147** in *n*-Pentan aufgenommen und für vier Stunden mit der reaktiven Mischung aus zwei Äquivalenten THF und einem Äquivalent *tert*-Butyllithium auf 0 °C umgesetzt. Nach einem Tag der Lagerung auf –80 °C konnten gelbe Blöcke von **165** beobachtet werden. Diese Molekülstruktur im Kristall konnte bereits in der Masterarbeit von Herrn ANDREAS HERMANN aus der eigenen Arbeitsgruppe erhalten werden, besaß allerdings im vorliegenden Fall eine besonders hohe Güte. HERMANN führte die Kristallisation von **165** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium und ebenfalls zwei Äquivalenten THF bei –30 °C über einen Zeitraum von 48 Stunden durch.^[140] Die Verbindung **165** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Aggregat (s. Abbildung 4.4).

In **165** ist das Lithiumkation koordinativ durch zwei Kontakte zu den jeweiligen carbanionischen Zentren C1, einer THF Koordination sowie einem N–Li-Kontakt abgesättigt. Dabei spannen die carbanionischen Zentren und die Lithiumkationen eine planare Raute mit einer Innenwinkelsumme von exakt 360° auf. Die Koordinationssphäre des Lithiums ist verzerrt tetraedrisch, wobei sich der kleinste Winkel von 98.44(2)° auf Grund der Struktur des Anions zwischen C1–Li1–N1 ergibt. Anhand der Molekülstruktur im Festkörper wird deutlich, dass der Amins substituent das entstehende Strukturmotiv von **165** durch eine Koordination an das Lithiumkation stabilisiert. Zudem wird die negative Ladung an C1 durch eine signifikante Bindungsverkürzung um im Mittel etwa 0.075 Å zum Silicium im Vergleich zu den an Si1 gebundenen Methylgruppen stabilisiert. Dabei spricht die geometrische Umgebung um das Silicium für eine Stabilisation mittels Polarisierungseffekten.

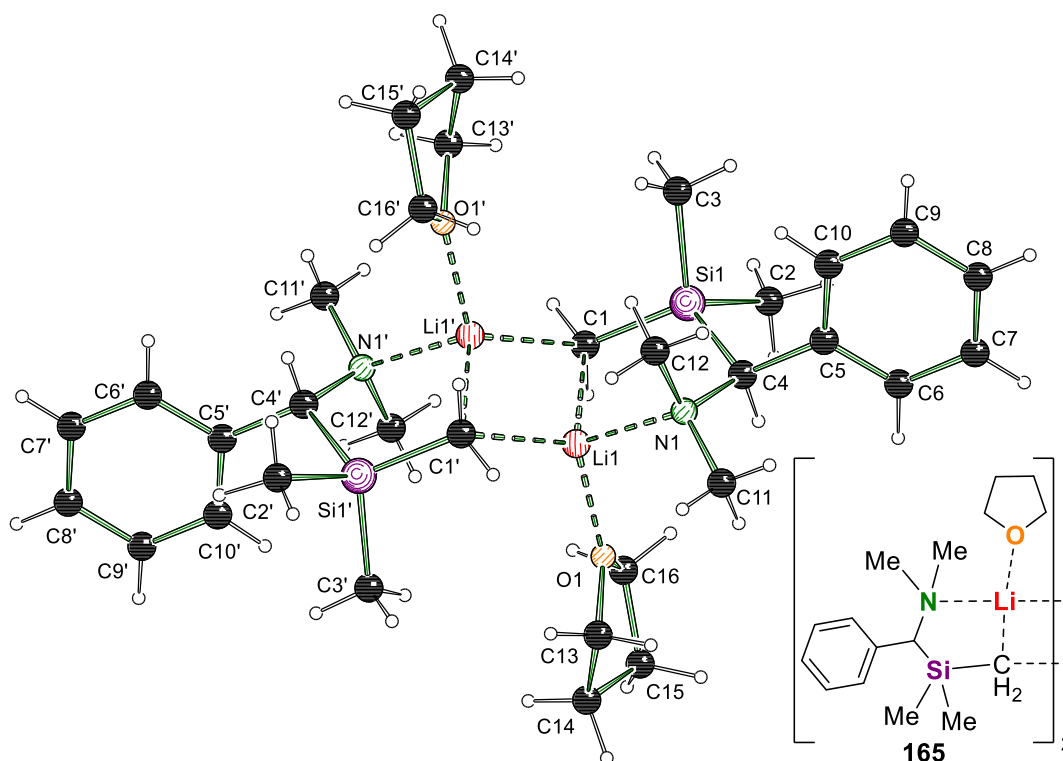


Abbildung 4.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **165** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **165**: C1–Li1 2.2188(6), C1–Li1' 2.2233(6), Li1–O1 2.0005(6), Si1–C1 1.8144 (2), Si1–C2 1.8958(3), Si1–C3 1.8857(3), Si1–C4 1.9357(2), N1–Li1 2.1257(6), N1–C4 1.4944(3), N1–C11 1.4657(3), N1–C12 1.4602(3), C4–C5 1.5209(3), N1–Li1–C1 98.44(2), N1–Li1–C1' 111.34(3), O1–Li1–N1 104.01(3), O1–Li1–C1 111.00(3), O1–Li1–C1' 116.96(3), C1–Li1–C1' 113.12(2), Li1–C1–Li1' 66.88(2), Si1–C1–Li1 99.977(17), C1–Si1–C4 109.424(10), C4–N1–Li1 104.300(19), Si1–C4–N1 113.494(14), Si1–C4–C5 114.925(15), N1–C4–C5 115.643(17), C4–Si1–C1–Li1 9.615(19). Angewandte Symmetrieeoperation: 1–x, 1–y, 1–z. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.11.

Jedoch ist eine antiperiplanare Stellung eines Substituenten durch die N–Li-Koordination unmöglich. Diese bedingt eine synperiplanare Stellung von C4 zum Lithium mit einem Diederwinkel von C4–Si1–C1–Li1 9.615(19)°. Trotz des für die negative Hyperkonjugation unpassenden Winkels zeigt Si1 zum Kohlenstoff C4 den längsten Si–C Abstand von 1.9357(2) Å. Damit ist dieser um mindestens 0.04 Å länger als die übrigen Si–C-Bindungen, was auf eine Ladungsverschiebung in den α -Kohlenstoff der Benzylgruppe hindeuten könnte, welche sich jedoch nicht in dem Abstand zum Phenylring C4–C5 von 1.5209(3) Å widerspiegelt. Auch die Bindung von Kohlenstoff C4 zum Stickstoff ist signifikant länger (mindestens 0.028 Å) als die Bindungen des Stickstoffes zu den an N1 gebundenen Methylgruppen. Auch dieser längere Abstand könnte durch eine erhöhte Ladungsdichte an C4 erklärt werden. Beim Vergleich der lithiierten Molekülstruktur **165** mit dem Edukt fällt auf, dass auch in **147** die Bindungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums zum Silicium und zum Stickstoff mit Si–C_{Benz} 1.931(5) Å und N–C_{Benz} 1.558(6) Å deutlich verlängert vorliegen. Der Vergleich der Strukturen zeigt eine Bindungsverkürzung der N–C-Bindung in Folge der Lithiierung, welche klar gegen eine Ladungsverschiebung in Richtung der Benzylgruppe spricht. Folglich wird das carbanionische Zentrum über Polarisierungseffekte durch das Silicium stabilisiert.^[141]

Im Zuge der Reaktivitätsuntersuchungen wird in den folgenden Kapiteln verstärkt auf die nicht aktivierten Methylsilane Tetramethylsilan und Hexamethyldisilan eingegangen und anhand dieser der hypothetische Mechanismus auch in quantenchemischen Berechnungen untersucht.

4.1.1.2 Umsetzung von Tetramethylsilan (115)

Für die Untersuchung der Lithiierung des Tetramethylsilans (kurz: TMS) wurde auf Grund der vorangegangenen Ergebnisse die Reaktionstemperatur von 0 °C gewählt. Dazu wurde der Umsatz mit unterschiedliche Mengen THF in *n*-Pentan betrachtet. Zudem wurden Kontrollexperimente in reinem THF und reinem *n*-Pentan durchgeführt. Nach Vorlage von TMS im gewählten Lösungsmittel bei 0 °C wurde die gewählte Menge an Tetrahydrofuran zugegeben und die resultierende Lösung mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium für drei Stunden bei 0 °C umgesetzt. Abschließend wurden die lithiierten Verbindungen mit Chlordimethylphenylsilan abgefangen und das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Nach der Zugabe des *tert*-Butyllithiums bildete sich bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen THF eine gelbliche Suspension. Im Fall der Verwendung von THF als Lösungsmittel wurde in diesem Schritt eine gelbliche Lösung ausgebildet. Den in den GC/EI-MS-Analysen erhaltenen Signalen konnten die in Abbildung 4.5 gezeigten Verbindungen zugeordnet werden.

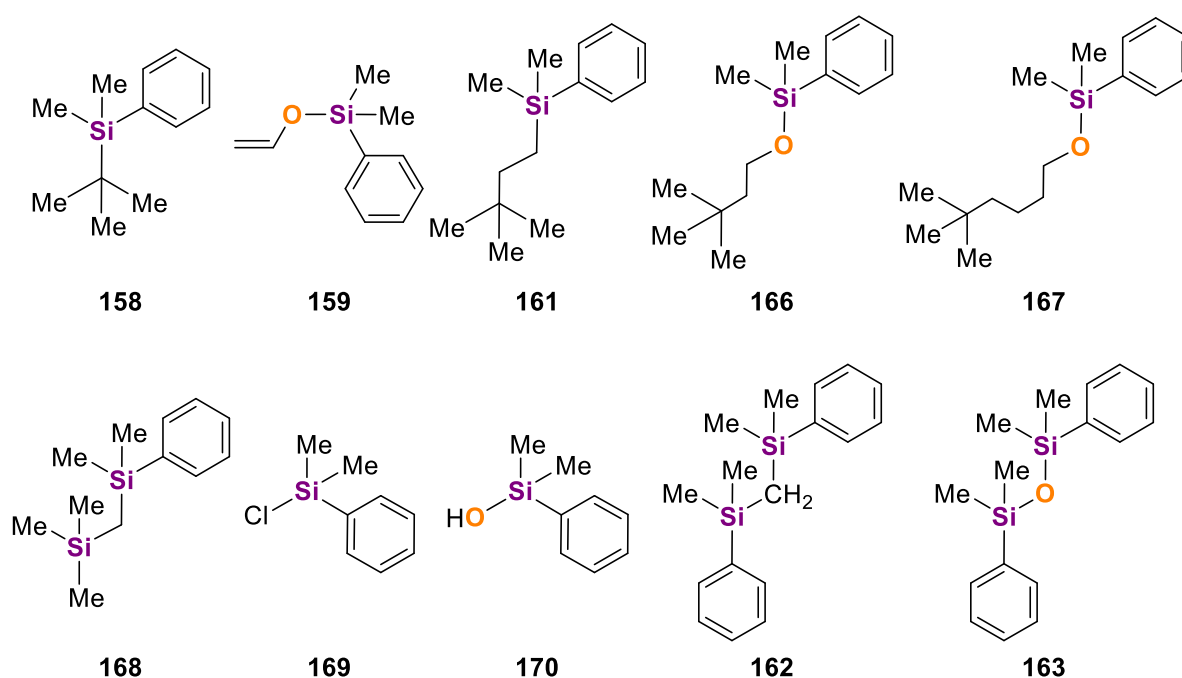
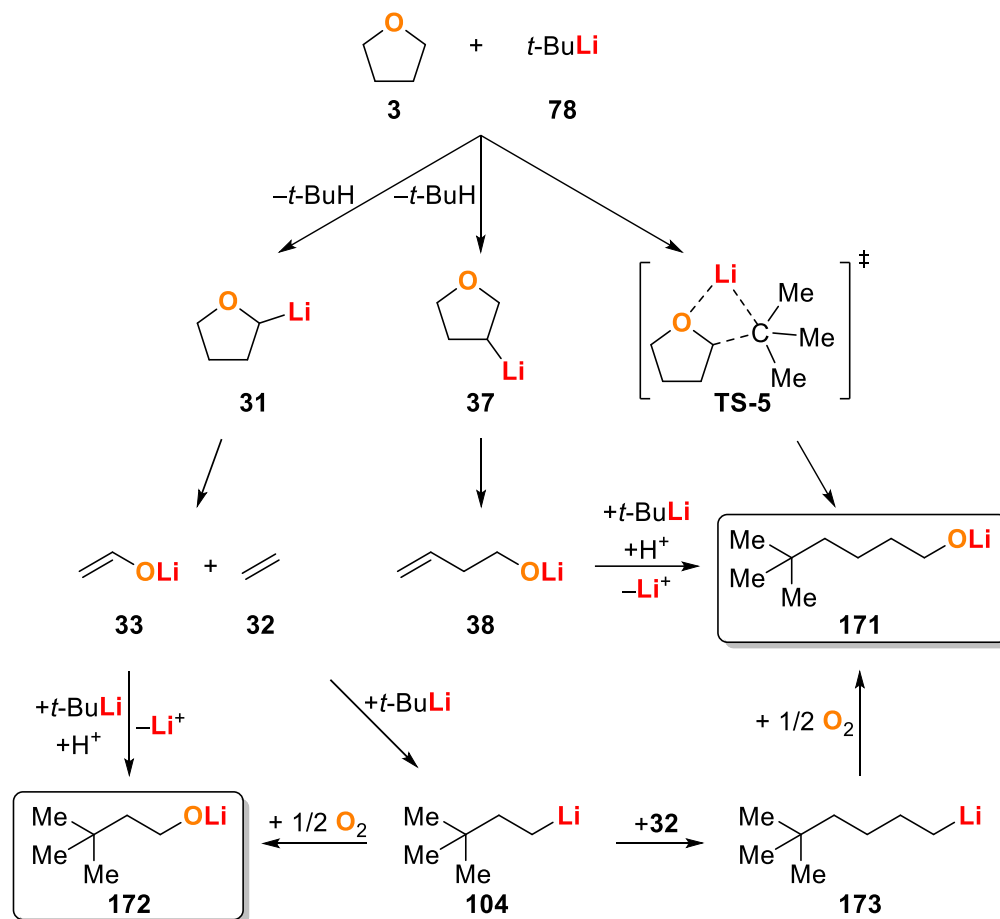


Abbildung 4.5: In den GC/EI-MS-Analysen der Reaktionen von **115** mit *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen an THF identifizierte Verbindungen.

Aus den gezeigten Verbindungen werden nach Textblock 4.2 die obere Reihe der Nebenprodukte **158**, **159**, **161**, **166** und **167** sowie das gewünschte Produkt **168** als relevante Produkte bezeichnet. Bei der Betrachtung der Nebenprodukte in Abbildung 4.5 fallen neben den üblichen Nebenprodukten **158**, **159** und **161** bei der Verwendung von *t*-BuLi und THF zwei weitere besonders auf. Dabei handelt es sich um das *neo*-Hexanol-Produkt **166** und das 5,5-Dimethylhexan-1-ol-Produkt **167**, welche sich aus den jeweiligen Lithiumalkoholaten **172** und **171** herleiten lassen und bei der Verwendung von ein bis zwei Äquivalenten THF entstehen. Zur Bildung dieser Lithiumverbindungen sind die in Schema 4.5 entworfenen Reaktionsmechanismen denkbar.

Bei den ablaufenden Nebenreaktionen von *tert*-Butyllithium mit THF ist die α -Lithiierung schon lange bekannt und häufig untersucht wie beobachtet worden. Dazu zählen unter anderem auch die eigenen Arbeiten in der Masterarbeit bei denen die Tendenz des α -lithiierten Tetrahydrofurans (**31**) zu einer Zersetzung in Ethen (**32**) und Lithiumethenolat (**33**) ab Temperaturen oberhalb von -40 °C beobachtet werden konnten.^[16] Das gebildete Ethen kann unter den verwendeten Reaktionsbedingungen mit weiterem *tert*-Butyllithium zum *neo*-Hexyllithium (**104**) reagieren, welches unter Einfluss von Sauerstoff eines der beobachteten Lithiumalkoxide **172** ergeben würde. Eine

andere denkbare Option ist die Addition des *tert*-Butyllithiums an das Lithiummethenolat. Die zwischenzeitlich entstehende zweifach lithiierte Struktur würde unter Erhalt des stabileren Sauerstoffanions ein beliebiges weiteres Substrat – vorzugsweise ein THF-Molekül – deprotonieren und so das Alkoholat **172** bilden. Der Grundgedanke zur Bildung des Lithiumalkoxids **172** ist folglich eine α -Lithiierung des Tetrahydrofurans (s. linke Seite des Schemas 4.5).



Schema 4.5: Theoretische Reaktionsmechanismen zur Bildung der Lithiumalkoholate **172** und **171** aus THF und *t*-BuLi. ^[64a,64c,65b-d]

Auf Basis der Bildung des *neo*-Hexyllithiums ist ebenfalls die Addition an ein weiteres Ethen-Molekül denkbar, auch wenn dies durch den hohen Dampfdruck von **32** unwahrscheinlich scheint. Die zweite Additionsstufe der anionischen Polymerisation würde nach Kontakt mit Sauerstoff das beobachtete Lithiumalkoholat **171** bilden. Wobei auch die Anwesenheit des Sauerstoffs in einer Vielzahl an Synthesen als äußerst unwahrscheinlich eingeschätzt werden kann, da diese präparativ unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt wurden. Ein weiterer möglicher Mechanismus zur Bildung von **171** liegt in der β -Lithiierung des Tetrahydrofurans. Diese findet üblicherweise bei der Verwendung eines Überschusses an stark deaggregierenden Phosphorsäuretriamiden statt, welche das Lithiumkation von dem verwendeten Carbanion ablösen. ^[65b,65c] Folglich ist auch dieser Mechanismus schon an dieser Stelle äußerst unwahrscheinlich, da weder ein Überschuss eines Liganden noch ein Ligand dieser Ligandenstärke in den Umsetzungen verwendet wurde. Im zweiten Schritt des auf der β -Lithiierung-basierenden Mechanismus würde es erneut zu einer Bildung einer dilithiierten Spezies kommen, welche unter Erhalt des stabileren Sauerstoffanions eine der Ladungen über eine Deprotonierungsreaktion ausgleicht. Der dritte denkbare Mechanismus zur Bildung von **171** basiert auf einer nucleophilen Substitution der Etherfunktionalität durch den carbanionischen Rest des Lithiumalkyls. Bei diesem S_N2 -artigen Mechanismus findet die Bildung der C–C-Bindung und der formalen O–Li-Bindung zeitgleich mit der Spaltung der C–O-Bindung und der formalen C–Li-Bindung statt. Auf diese Weise wäre die Bildung von **171** in einem einzigen Schritt

denkbar. Jedoch gelten nicht aktivierte Sauerstoffreste trotz des gebildeten stabileren Anions nicht als gute Nucleofuge in der organischen Chemie. Denkbar ist somit, dass diese Aktivierung über die Koordination des Sauerstoffzentrums an ein oder wie in **15** zwei Lithiumkationen in Form einer LEWIS-Säure-Aktivierung erfolgen könnte, was den zuletzt präsentierten Mechanismus zur Bildung von **171** (s. rechte Seite des Schemas 4.5) zu dem vermutlich wahrscheinlichsten macht.

Nach Betrachtung der Nebenprodukte und deren Bildung, wird nun das Augenmerk auf das Hauptprodukt **168** gelegt. Die verwendete Menge an THF und die dabei erhaltenen Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Umsatz nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik zur Bildung von **168** in Abhängigkeit zu der verwendeten Menge an THF.

Eintrag	Menge an THF	Umsatz von 168 [%]
1	0.0 Äq.	0
2	0.05 Äq.	0
3	0.1 Äq.	0
4	1.0 Äq.	10
5	1.5 Äq.	10
6	1.7 Äq.	10
7	2.0 Äq.	5
8	als Lösungsmittel	0

Dabei fällt auf, dass in der gleichen Spanne der Äquivalente in der das Nebenprodukt **167** zu beobachten war, welches sich wie zuvor erörtert auf die Bildung der überbrückten Dimerstruktur **15** zurückführen lassen kann, auch das Produkt gebildet wird. Die Umsätze von maximal 10% sind zwar relativ gering, dennoch ist die Tatsache, dass ein sehr schwach koordinierendes Substrat wie Tetramethylsilan bei der Verwendung des Liganden THF deprotoniert werden kann, überraschend. Erneut tritt weder bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel, noch bei sehr geringen Mengen an THF eine Produktbildung auf. Woraus sich die Vermutung der erhöhten Reaktivität von **15** verstärkt. Um einen genaueren Einblick in die Abläufe während der Umsetzung zu bekommen, wurde die Reaktion von TMS zu TMSCH₂Li (**114**) quantenchemisch berechnet. Diese Betrachtung bot sich insbesondere an, da die Aggregation des TMSCH₂Li als handelsübliches Lithiumalkyl mit THF bereits literaturbekannt war, und im Rahmen dieser Arbeit um weitere Molekülstrukturen im Festkörper erweitert werden konnte. Dazu wird vor der Betrachtung der quantenchemischen Berechnungen die Kristallisation zweier tetraedrischer Aggregate des Trimethylsilylmethylolithiums mit THF vorgestellt.

4.1.1.2.1 Molekülstrukturen des Trimethylsilylmethylolithiums mit THF

Zur Bestimmung möglicher Intermediatsstrukturen bei der Umsetzung von TMS mit *tert*-Butyllithium und gezielten Mengen THF in *n*-Pentan wurde das Trimethylsilylmethylolithium bei 0°C in *n*-Pentan aufgenommen und mit unterschiedlichen Mengen an THF vermischt. Die homogene Lösung wurde zur Kristallisation bei -80 °C gelagert. Nach einem Tag konnten farblose einkristalline Blöcke der Verbindungen **176** bei Verwendung von 0.67 Äq. THF und **174** bei Verwendung von 1.0 Äq. THF beobachtet werden. Die Molekülstruktur **174** im Festkörper sowie die Dimerstruktur **175** konnten bereits von Frau KATHRIN LOUVEN aus der eigenen Arbeitsgruppe beobachtet und bestimmt werden.^[46] Die bereits bekannten Molekülstrukturen sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

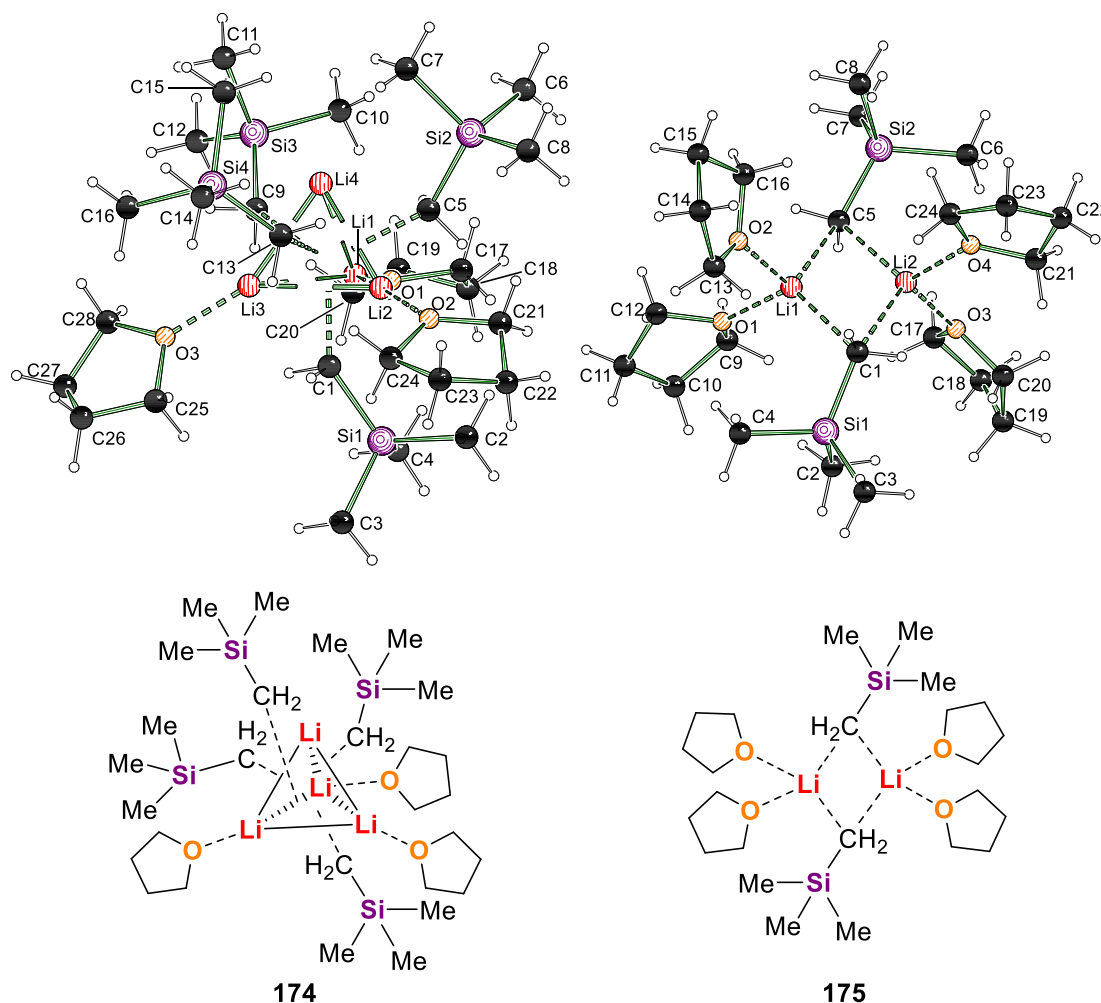


Abbildung 4.6: Bekannte Molekülstrukturen von **174** und **175** im Festkörper mit Nummerierungsschemata. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **174**: O1–Li1 1.955(2), O2–Li2 1.978(2), O3–Li3 1.954(2), Si1–C1 1.8543(13), Si2–C5 1.8370(13), Si3–C9 1.8424(13), Si4–C13 1.8408(13), C1–Li1 2.225(3), C1–Li2 2.280(3), C1–Li3 2.291(2), C5–Li1 2.285(2), C5–Li2 2.250(3), C5–Li4 2.250(3), C9–Li1 2.357(2), C9–Li3 2.267(2), C9–Li4 2.230(2), C13–Li2 2.439(3), C13–Li3 2.223(2), C13–Li4 2.234(3), Li1–Li2–Li3 59.16(8), Li1–Li2–Li4 59.80(8), Li1–Li3–Li2 56.96(8), Li1–Li3–Li4 59.62(8), Li1–Li4–Li2 61.30(8), Li1–Li4–Li3 63.75(8), Li2–Li1–Li3 63.88(8), Li2–Li1–Li4 58.90(8), Li2–Li3–Li4 57.29(8), Li2–Li4–Li3 67.42(9), Li3–Li1–Li4 56.62(8), Li3–Li2–Li4 55.29(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **175**: O1–Li1 1.985(3), O2–Li1 2.010(3), O3–Li2 2.011(3), O4–Li2 2.005(3), Si1–C1 1.8196(19), Si2–C5 1.8219(19), C1–Li1 2.209(4), C1–Li2 2.301(4), C5–Li1 2.261(4), C5–Li2 2.195(4), Li1–C1–Li2 66.37(12), Li1–C5–Li2 67.32(12), C1–Li1–C5 113.63(15), C1–Li2–C5 112.61(15). Bei der Darstellung von **175** wurde eines der in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Aggregate dargestellt.^[46]

Beim Vergleich der beiden literaturbekannten Verbindungen des Trimethylsilylmethylolithiums fällt auf, dass bis auf ein Lithiumkation in der tetraedrischen Molekülstruktur von **174** alle koordinativ abgesättigt sind. Dabei formen die Lithiumzentren im Dimer **175** ein übliches Rautenmotiv mit den carbanionischen Zentren und werden zusätzlich je durch zwei THF-Moleküle abgesättigt. In der tetraedrischen Molekülstruktur von **174** sind die abgesättigten Lithiumkationen von drei carbanionischen Zentren sowie einem THF-Molekül umgeben. Das nicht gesättigte Lithiumkation Li4 besitzt lediglich koordinative Kontakte zu den umgebenden carbanionischen Zentren. Dies sorgt dafür, dass der durchschnittliche Abstand Li4–C mit etwa 2.24 Å kürzer ist, als es bei den übrigen Lithiumkationen mit im Durchschnitt etwa 2.29 Å der Fall ist. Dies macht sich zudem an den Innenwinkeln des Tetraeders um Li4 bemerkbar, welche allesamt über dem erwarteten Wert von 60° liegen und somit darauf hindeuten, dass Li4 ein Stück weit näher am Schwerpunkt des zentralen Li4-Tetraeders als die übrigen Kationen liegt.

Eine weitere Struktur von TMSCH_2Li konnte bei der Verwendung von geringen Mengen (0.67 Äq.) THF erhalten werden. Diese Verbindung **176** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.7).

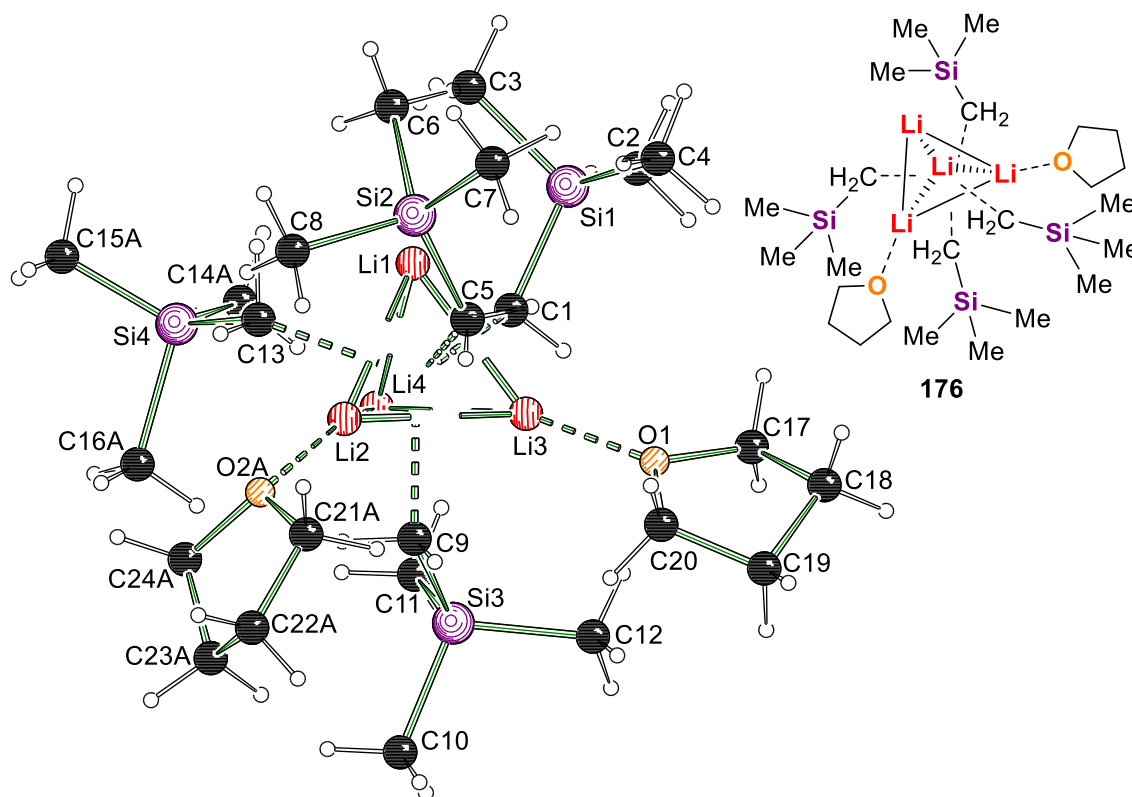


Abbildung 4.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **176** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **176**: O1–Li3 1.931(9), O2A–Li2 1.989(13), Si1–C1 1.850(5), Si2–C5 1.850(6), Si3–C9 1.832(5), Si4–C13 1.813(5), Li1–Li4 2.446(12), Li2–Li3 2.633(12), C1–Li1 2.256(11), C1–Li3 2.331(9), C1–Li4 2.256(10), C5–Li1 2.195(10), C5–Li2 2.273(10), C5–Li3 2.329(11), C9–Li2 2.321(10), C9–Li3 2.287(9), C9–Li4 2.166(9), C13–Li1 2.234(11), C13–Li2 2.329(9), C13–Li4 2.234(11), Li1–Li2–Li3 58.5(3), Li1–Li2–Li4 56.9(3), Li1–Li3–Li2 59.2(3), Li1–Li3–Li4 57.7(3), Li1–Li4–Li2 61.1(3), Li1–Li4–Li3 61.3(4), Li2–Li1–Li3 62.3(3), Li2–Li1–Li4 62.0(3), Li2–Li3–Li4 59.8(3), Li2–Li4–Li3 62.1(3), Li3–Li1–Li4 61.0(3), Li3–Li2–Li4 58.1(3). Lösung nach dem folgenden Zwillingsgesetz $[-1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, -1]$; BASF 0.1(2)]. Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [O2, C21–C24; A : B = 0.785(14) : 0.215(14)], SiMe_3 [C14, C15, C16; A : B = 0.600(9) : 0.400(9)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.36.

Auch die Molekülstruktur von **176** basiert auf einem Li_4 -Tetraeder, allerdings sind in diesem Fall nur zwei der vier Lithiumzentren koordinativ abgesättigt. Wodurch es zu einer Verzerrung des Tetraeders kommt und die Lithiumkationen Li1 und Li4 einen geringen Abstand von 2.446(12) Å aufweisen. Eine vergleichbare Grundstruktur konnte bereits in der eigenen Masterarbeit bei der Co-Kristallisation von *tert*-Butyllithium und *neo*-Hexyllithium beobachtet werden. Diese Struktur zeigt ebenfalls einen sehr kurzen Li–Li-Kontakt von 2.318(3) Å auf.^[16] Auch in der Literatur finden sich sehr ähnliche Strukturen zu **176** so bildet TMSCH_2Li mit den sterisch etwas anspruchsvolleren Ethern Diethylether und Methyl-*tert*-butylether (M*t*BE) das gleiche Molekülstrukturmotiv im Festkörper aus. Hier weisen die nicht abgesättigten Lithiumkationen Abstände von 2.416(3) Å (Et_2O) und 2.379(9) Å (M*t*BE) auf.^[47]

Im direkten Vergleich der tetraedrischen Aggregaten **174** und **176** zeigen die THF-Moleküle vergleichbar starke Koordinationsbindungen zu den jeweils abgesättigten Lithiumkationen, was sich aus dem Vergleich der Länge der koordinativen Li–O-Kontakte mit durchschnittlich jeweils 1.96 Å ergibt. Zudem ist die Verkürzung der Si–C-Bindungen auf je etwa 1.84 Å zu den carbanionischen Zentren in den tetraedrischen Strukturen durch die jeweilige Stabilisierung der negativen Ladung am

Silicium vergleichbar stark ausgebildet. Der Einfluss des α -gebundenen Siliciums auf die negative Ladung scheint in der Dimerstruktur **175** gemessen an den mit 1.82 Å deutlich verkürzten Si–C-Bindungen stärker zu sein. Ein Grund für die höhere Stabilisierung des Siliciums in **175** könnte neben der Sterik, welche in der Dimerstruktur geringer sein sollte, der geringere Ladungskontakt der negativen Ladungen sein, welche in beiden tetraedrischen Aggregaten drei Li–C-Kontakte ausbilden. Je mehr ionische Kontakte aufgebaut werden, desto stärker sollte die jeweilige Ladung auf dem ionischen Zentrum lokalisiert sein um eine möglichst starke hart-hart-Wechselwirkung nach dem HSAB-Konzept ausbilden zu können. Nach diesem Konzept stellt Lithium eine harte LEWIS-Säure dar und eignet sich somit für die Argumentation.^[142]

Auch in der Verzerrung des zentralen Li₄-Tetraeders in **176** zeigen sich an den koordinativ nicht abgesättigten Lithiumkationen Li1 und Li4 tendenziell die größeren Winkel, welche allesamt über 60° liegen. Diese sind wie bereits in **175** stärker in Richtung des Schwerpunktes des Li₄-Tetraeders verschoben. Zudem liegen die jeweiligen Ionenkontakte mit etwa 2.22 Å kürzer vor, als die übrigen Carbanionen–Lithiumkationen-Kontakte, mit im Durchschnitt 2.31 Å. Damit sind die Li–C-Kontakte der nicht abgesättigten Lithiumkationen kürzer als in **175**, was sich durch entsprechend längere Li–C-Kontakte der vollständig abgesättigten Lithiumzentren zu den carbanionischen Zentren ausgleicht.

Zum Abschluss der Untersuchung der möglichen gebildeten Intermediate sollte eine Co-Kristallisation von TMSCH₂Li und *t*-BuLi untersucht werden. Dazu wurden beide Lithiumalkyle in *n*-Pentan aufgenommen und auf –30 °C sowie –80 °C für mehrere Tage gelagert. Dabei konnte die Bildung farbloser Blöcke beobachtet werden, die sich nach einkristallröntgenkristallographischer Untersuchung jedoch als das bereits bekannte hexamere Aggregat des Trimethylsilylmethylolithiums herausstellten.^[27] Auf Basis der beobachteten Aggregate kann nun eine fundierte, quantenchemische Betrachtung der Reaktion von TMS mit *tert*-Butyllithium und stöchiometrischen Mengen an THF durchgeführt werden.

4.1.1.2.2 Quantenchemische Berechnungen

Bevor die quantenchemischen Berechnungen für die Reaktion des Tetramethylsilans mit *tert*-Butyllithium und verschiedenen, stöchiometrischen Mengen an THF betrachtet wird, sollen die allgemeine Vorgehensweise bei quantenchemischen Berechnungen und die zentralen zu beantwortenden Fragen in Textblock 4.3 kurz erläutert werden.

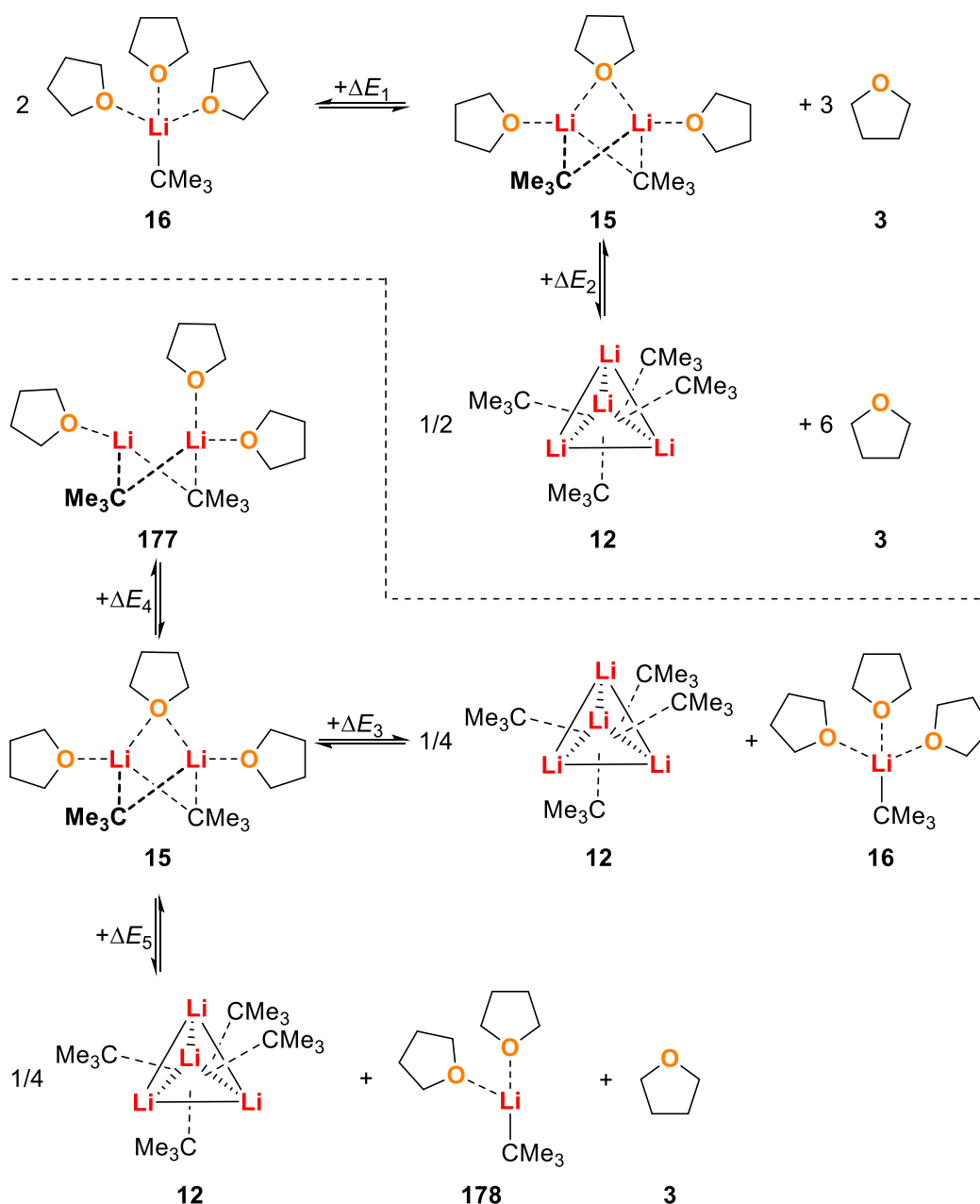
Textblock 4.3: Grundsätzliche Fragestellungen bei der Anwendung quantenchemischer Berechnungen.

Die Verwendung der quantenchemischen Berechnungen soll zur Beantwortung der folgenden grundlegenden Fragen führen:

1. Welche Aggregate können als reaktive Spezies in Betracht gezogen werden?
2. Wie bildet sich die Vorkoordination nach dem CIPE aus und ist diese energetisch günstig?
3. Welcher Übergangszustand bildet das lithiierte Intermediat über die geringste Barriere und welche stehen in Konkurrenz zu diesem?
4. Wie wird das lithiierte Intermediat stabilisiert?
5. Ändert sich durch den Verlauf der Reaktion etwas an der Stöchiometrie und folglich an 1.?

Wie deutlich zu erkennen ist, bauen diese Fragestellungen aufeinander auf und bilden abschließend einen Rahmen, der zu einer fundierten Gesamtaussage über den Prozess führen soll. Nicht in jedem Fall können dabei alle möglichen ablaufenden Prozesse betrachtet werden. Dies kann sowohl an der Vielfalt der möglichen Neben- und Folgereaktionen, der Vielfalt an möglichen Strukturen als auch an Problemen der Berechnung einzelner Übergangszustände bestimmter Reaktionstypen liegen.

Im Fall des *tert*-Butyllithiums und dessen Aggregation mit stöchiometrischen Mengen an THF konnte die Identifikation der reaktiven Spezies durch die Betrachtung der in der eigenen Masterarbeit berechneten Gleichgewichte des tetrameren *t*-BuLi, der überbrückten Dimerstruktur **15** und dem Monomer **16** nach BAUER bereits getroffen werden.^[16] So scheinen **15**, **16** sowie **178** nach Abgabe eines koordinierenden THF zur Öffnung einer Koordinationsstelle als mögliche reaktive Spezies in Frage zu kommen. Die bereits angesprochenen Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch um weitere Solvenzmodelle erweitert und werden der Vollständigkeit halber in Gänze präsentiert. Dabei wurden zur Betrachtung der Gleichgewichtslage der *tert*-Butyllithiumstrukturen die folgenden in Schema 4.6 gezeigten Gleichgewichte formuliert, welche sich auf eine Verwendung von drei bzw. 1.5 Äquivalenten THF beziehen.



Schema 4.6: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von *tert*-Butyllithium mit viel THF (oben rechts) und wenig THF (unten links) sowie die Öffnung einer Koordinationsstelle ausgehend von **15** und **16**. Die quantenchemischen Berechnungen der Gleichgewichte erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p).

Die quantenchemischen Berechnungen der Gleichgewichte erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Dieses quantenchemische Niveau zeigte aus Vorarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe als äußerst geeignet zur Betrachtung von Lithiumalkylreaktionen und -aggregationen.^[16,143] Zudem wurden die Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und *n*-Pentan eingesetzt. Die erhaltenen Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf das überbrückte Dimer **15** und sind in Tabelle 4.2 zusammengetragen. Zudem wurde aus dem Vergleich der Energiewerte ΔE_5 und ΔE_3 die Öffnung einer Koordinationsstelle an der Monomerstruktur **16** betrachtet.

Beim Vergleich der Energiewerte mit und ohne Verwendung der Lösungsmittelmodelle fällt auf, dass sich diese meist nicht um mehr als $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterscheiden, was jedoch keinen Einfluss auf die Lage der Gleichgewichte hat. Die einzige Energiedifferenz bei der die Anwendung der

Lösungsmittelmodelle eine größere Rolle zu spielen scheint ist ΔE_5 . In dem vorliegenden Gleichgewicht, welches durch ΔE_5 beschrieben wird, bildet sich ein dreifach koordiniertes Lithiumkation aus, welches durch die Anwendung eines Lösungsmittelmodells und vor allem eines polaren Modells etwas stärker stabilisiert wird, als in der Gasphase, woraus sich die Veränderung der Enthalpien von bis zu $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erklären lässt.

Tabelle 4.2: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von *t*-BuLi mit wenig und viel THF sowie der Öffnung einer Koordinationsstelle ausgehend von **15** und **16**. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan und THF. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich jeweils auf die **15** beinhaltenden Seiten der Gleichgewichte aus Schema 4.6.

Energiedifferenz	$\Delta\text{SCF} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta G_{298.15 \text{ K}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
ΔE_1	-76	-65	+29
ΔE_2	+99	+84	-33
ΔE_3	+11	+9	-2
ΔE_4	+7	+8	+5
ΔE_5	+81	+72	+1
16 zu 178 ($\Delta E_5 - \Delta E_3$)	+69	+63	+4
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_1	-73	-61	+36
ΔE_2	+96	+83	-32
ΔE_3	+12	+11	+2
ΔE_4	+8	+10	+7
ΔE_5	+74	+66	-4
16 zu 178 ($\Delta E_5 - \Delta E_3$)	+62	+55	-5
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_1	-67	-56	+39
ΔE_2	+95	+83	-32
ΔE_3	+14	+13	+4
ΔE_4	+10	+12	+13
ΔE_5	+66	+59	-6
16 zu 178 ($\Delta E_5 - \Delta E_3$)	+52	+46	-9
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_1	-69	-58	+33
ΔE_2	+90	+77	-36
ΔE_3	+11	+10	-2
ΔE_4	+8	+10	+11
ΔE_5	+69	+62	-3
16 zu 178 ($\Delta E_5 - \Delta E_3$)	+58	+53	-1
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_1	-68	-55	+37
ΔE_2	+93	+81	-34
ΔE_3	+13	+13	+1
ΔE_4	+12	+16	+18
ΔE_5	+67	+61	-11
16 zu 178 ($\Delta E_5 - \Delta E_3$)	+54	+48	-13

Bei der Lage der Gleichgewichte wird sich entgegen der Grundlagen der Physikalischen Chemie nicht auf die GIBBS-Energie, sondern auf die Enthalpie bezogen. Die Gründe für diese Abschätzung sind vielseitig und werden im nachfolgenden Textblock 4.4 dargelegt.

Textblock 4.4: Aussagekraft der berechneten GIBBS-Energien in den quantenchemischen Berechnungen auf die Gleichgewichtslagen und ablaufende Reaktionen.

Im Rahmen der quantenchemischen Berechnungen werden in dieser Arbeit in tabellarischer Form zumeist drei Energiewerte angegeben. Dabei handelt es sich um die *Self Consistent Field*-Energie (kurz: SCF-Energie), welche nach dem letzten Optimierungsschritt mit Erreichen der Konvergenzkriterien erhalten wird, die Enthalpie (ΔH) und die GIBBS-Energie (ΔG). Beide werden anhand von Korrekturfaktoren, welche durch die Frequenzberechnung ermittelt werden, aus der SCF-Energie bestimmt. Ein Vergleich der SCF-Energien als nicht thermodynamische Größe ergibt keinen Sinn und könnte zu verfälschten Aussagen führen. Aus der Sicht der Physikalischen Chemie lässt sich nur durch einen Vergleich der GIBBS-Energien Aussagen über die Lage von Gleichgewichten treffen. Dies liegt am mathematischen Zusammenhang der GIBBS-Energie mit der Gleichgewichtskonstante K , die die Lage des Gleichgewichtes über das Massenwirkungsgesetz – dem Verhältnis der Konzentrationen oder Partialdrücke der Produkte zu den Edukten – widerspiegelt. Was eine direkte Korrelation der GIBBS-Energie mit dem Verhältnis der Gleichgewichtspartner herstellt.

In den quantenchemischen Berechnungen werden die jeweiligen Systeme in der Gasphase berechnet. Dabei befinden sie sich in einem Vakuum und gehen keinerlei Interaktionen, wie Dispersionswechselwirkungen mit umgebenen Lösungsmittelmolekülen oder ähnlichem ein. Auch die Verwendung eines PCM-Lösungsmittelmodells ändert diese Grundannahme einer Berechnung eines isolierten Moleküls nicht. Zwar werden mittels Dielektrizitätskonstanten Polaritäten der Umgebung wiedergespiegelt, jedoch nicht explizit eingebaut. Gleiches gilt für die Verwendung des SMD-Lösungsmittelmodells, welches ebenfalls ein implizites Solvenzmodell darstellt. Trotz der durch Kavitäten besser abgeschätzten Solvatationsenergien, welche einen erheblichen Einfluss auf die Entropie und somit auch auf ΔG haben, werden die Solvatisierungseffekte bei der Berechnung stark ionischer Systeme noch deutlich unterschätzt.

Die genaue Bestimmung der Entropie eines Systems würde ein erheblich größeres und aufwendigeres Lösungsmittelmodell voraussetzen, welches in der Vielzahl an Anwendungen der quantenchemischen Berechnungen nicht in einem akzeptablen Verhältnis von zeitlichem Aufwand zu Erkenntnisgewinn stehen würde. Zudem wären diese deutlich größeren Systeme deutlich anfälliger für fehlerhafte Berechnungen und hätten im Sinne der Anordnungen und Orientierungen wesentlich mehr Freiheitsgrade, was das Finden des absoluten Energieminimums auf der Potentialenergiefläche sehr schwierig bis unmöglich machen würde. Um diese Probleme zu umgehen und eine Aussage aus den verwendeten quantenchemischen Berechnungen zu erhalten, wird die Lage des Gleichgewichts über den Wärmeverlauf ΔH der Gleichgewichte abgeschätzt. Somit wird aus den meisten Betrachtungen der quantenchemischen Berechnungen die Entropie als stark fehleranfällige Größe herausgenommen und sich im Wesentlichen auf die Enthalpie als ein Orientierungswert für ΔG bezogen. Ein weiterer Vorteil bei der Betrachtung von ΔH ist, dass diese Größe weitestgehend temperaturunabhängig ist, wohingegen die GIBBS-Energie von der Temperatur abhängt. Zwar kann auch die Lage von Gleichgewichten von der Temperatur abhängen, jedoch zeigt sich in der Lithiumchemie, wie in Kapitel 2.1.2.1 verdeutlicht, eine häufig auftretende Äquivalenz von Festkörper- und Lösungsstrukturen, welche auch häufig über große Temperatursprünge voneinander getrennt sind.

Bei der Verwendung von viel Tetrahydrofuran (3 Äq.) liegt das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der monomeren Struktur **16** nach BAUER. Diese ist gegenüber des überbrückten Dimers **15** und bezogen auf zwei Ionenpaare um durchschnittlich $-60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Im Vergleich zum tetrameren Ausgangsaggregat **12** des *t*-BuLi wird die Monomerstruktur bezogen auf zwei Ionenpaare um $-141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt gebildet. Somit sollte in einer Lösung aus THF, wie von BAUER beobachtet die monomere Verbindung **16** vorliegen.^[51] Wird die eingesetzte Menge an THF

reduziert, wie es im Fall der Berechnungen mit 1.5 Äquivalente der Fall war, welche auch im Experiment mit zu den höchsten Umsätzen führten, so ist die Bildung des überbrückten Dimers **15** gegenüber der separaten Spezies **12** und **16** um durchschnittlich $-11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Dies deckt sich mit der in der eigenen Masterarbeit erhaltenen Molekülstruktur von **15** unter diesen Bedingungen. Somit dienen **15** und **16** als mögliche Aggregate für die Untersuchung der Reaktivität hinsichtlich der Deprotonierung von TMS.

Zudem sollte überprüft werden, wie viel Energie zur Öffnung einer Koordinationsstelle an den jeweils gesättigten Verbindungen **15** und **16** benötigt wird. Für Monomer **16** wird für die Abspaltung eines koordinierenden THF-Moleküls im Durchschnitt etwa $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt. Da zusätzlich zu dem höheren Energieniveau auch eine Übergangsbarriere überschritten werden muss, scheint dieser Prozess ungünstig zu sein. Das Verschieben des überbrückenden THF-Moleküls in **15** zur Öffnung einer Koordinationsstelle kostet hingegen nur etwa $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Auch wenn hier ebenfalls mit einer Übergangsbarriere gerechnet werden muss, kann dieser Vorgang als wesentlich wahrscheinlicher angesehen werden. Ist jedoch auch, wie sich später in den Berechnungen der Vorkoordinationen zeigen wird, zwingend erforderlich, da ohne das Umklappen des überbrückenden THF der Zugang zu den carbanionischen Zentren nicht möglich wäre.

Um abschließend den Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichte der Lithiumalkylaggregate in Lösung zu erhalten, wurden auch temperaturabhängige Berechnungen der Energiebarrieren ΔE_1 bis ΔE_4 jedoch ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells betrachtet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

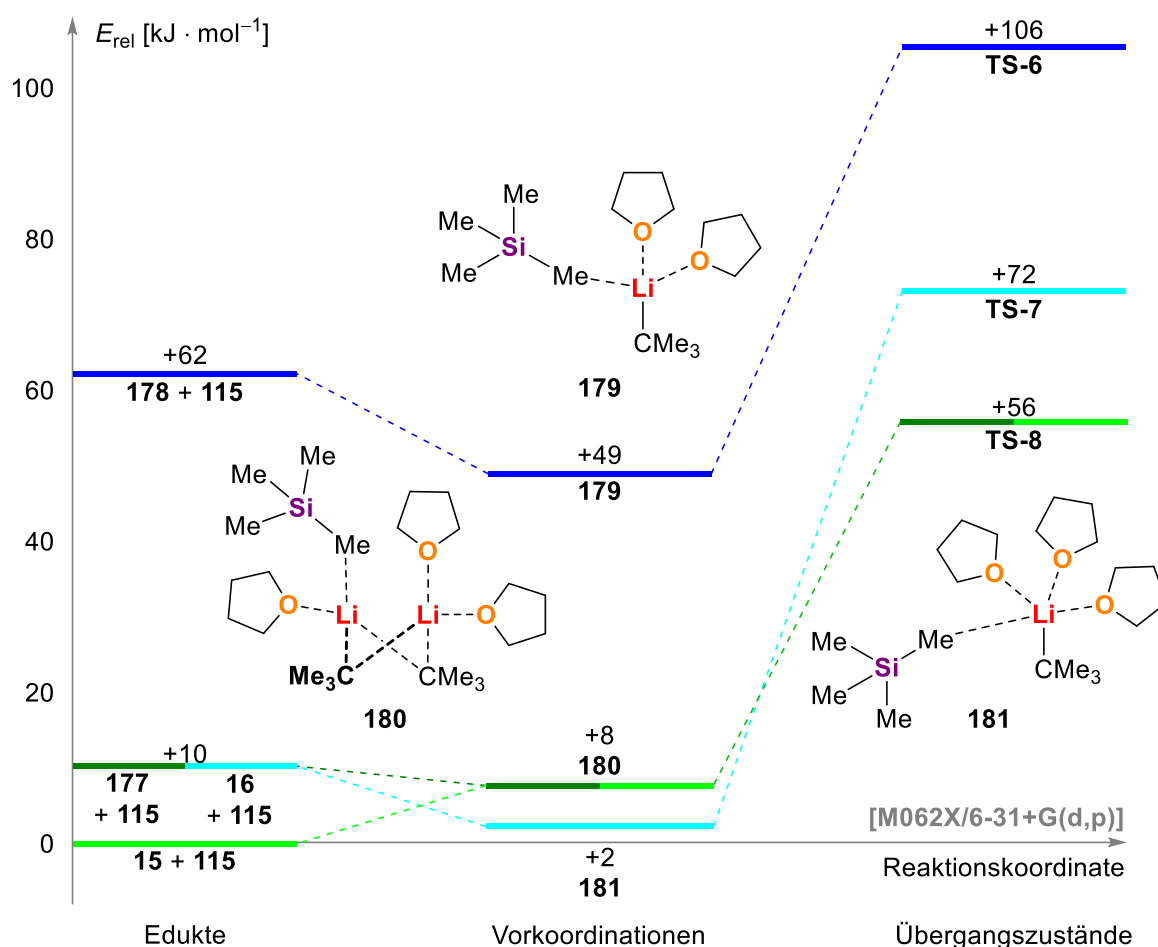
Tabelle 4.3: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von *t*-BuLi mit wenig und viel THF sowie der Öffnung einer Koordinationsstelle ausgehend von **15**. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) unter Verwendung verschiedener Temperaturen. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich jeweils auf die **15** beinhaltenden Seiten der Gleichgewichte aus Schema 4.6.

Energiedifferenz	$\Delta \text{SCF} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta G_T [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
T = 273.15 K			
ΔE_1	-76	-66	+21
ΔE_2	+99	+84	-23
ΔE_3	+11	+9	-1
ΔE_4	+7	+8	+5
T = 233.15 K			
ΔE_1	-76	-67	+8
ΔE_2	+99	+86	-7
ΔE_3	+11	+9	± 0
ΔE_4	+7	+8	+6
T = 213.15 K			
ΔE_1	-76	-68	+2
ΔE_2	+99	+86	+1
ΔE_3	+11	+9	+1
ΔE_4	+7	+8	+6
T = 193.15 K			
ΔE_1	-76	-68	-5
ΔE_2	+99	+87	+9
ΔE_3	+11	+9	+2
ΔE_4	+7	+8	+6

Bei Betrachtung des Temperatureinflusses auf die Energien fällt auf, dass sich sowohl die SCF-Energien als auch die Enthalpien durch die Änderung der Temperatur kaum verändern. Lediglich die freie Energie ΔG zeigt, wie zu erwarten war, eine große Temperaturabhängigkeit. Da

diese Größe in den Tabellen zu den quantenchemischen Berechnungen jedoch nur der Vollständigkeit halber angegeben wird und keine Grundlage für eine Diskussion stellt, wird eine weitere Darstellung von temperaturabhängigen Untersuchungen zu den quantenchemischen Berechnungen nicht präsentiert.

Im Verlauf dieses Kapitels wird mit der Untersuchung des Reaktionsverlaufes fortgefahren. Dazu wurde das freie Edukt TMS (**115**) berechnet und an die vermuteten, reaktiven Spezies **15**, **16**, **177** und **178** angenähert. Dabei stellte sich heraus, dass durch die Annäherung des Substrates das Umklappen des überbrückenden THF-Moleküls in **15** forciert wird. Somit ergeben sich für die Vorkoordination und den Übergangszustand ausgehend von **15** und **177** dieselben strukturellen Anordnungen. Aus den Berechnungen der Vorkoordinationen und der Übergangszustände konnte ein Reaktionsschema entworfen werden, welches die unterschiedlichen Reaktionspfade bildlich miteinander vergleichbar macht und in Schema 4.7 gezeigt ist.



Schema 4.7: Reaktionsschema zur Deprotonierung von TMS (**115**) ausgehend von verschiedenen *tert*-Butyllithium Aggregaten **15** (hellgrün), **177** (dunkelgrün), **16** (hellblau) und **178** (dunkelblau) mit THF als Ligand sowie schematische Darstellung der Vorkoordinationen. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien des überbrückten Dimers **15** und **115** gesetzt. Damit diese Referenz aufgeht wurden zu den gezeigten Energien in blau ein Viertel der Energie des *t*-BuLi-Tetramers **12** addiert. Im Fall der offenen Koordinationsstelle des Monomers **178** wurde den Energiewerten zudem die Energie eines freien THF-Moleküls hinzugefügt. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) unter der Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan durchgeführt.

Bevor die Energiewerte aus dem Reaktionsschema in Schema 4.7 gedeutet werden, werden neben der Verwendung des SMD-Lösungsmittelmodells für *n*-Pentan auch die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Vorkoordinationen und Übergangszustände ohne ein Lösungsmittelmodell und mit dem Lösungsmittelmodell PCM für *n*-Pentan sowie den jeweiligen

Lösungsmittelmodellen für die Verwendung von THF in Bezug auf das überbrückte Dimer **15** und das Edukt **115** in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Energiebarrieren zur Bildung der entsprechenden Vorkoordinationen **179**, **180** und **181** sowie zum Ablauf der entsprechenden Reaktionen über die Übergangsstrukturen **TS-6**, **TS-7** und **TS-8** in Anlehnung an Schema 4.7 zur Deprotonierung von Tetramethylsilan (**115**). Alle angegebenen Energien sind relativ zur Summe der Energien des überbrückten Dimers **15** und **115** gesetzt. Damit diese Referenz aufgeht wurden zu den Energien von **179** und **TS-6** sowie **181** und **TS-7** ein Viertel der Energie des *t*-BuLi-Tetramers **12** addiert. Im Fall von **179** und **TS-6** wurde den Energiewerten zudem die Energie eines freien THF-Moleküls hinzugefügt. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan und THF.

Energie zur Bildung von	ΔSCF [kJ · mol ⁻¹]	ΔH [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta G_{298,15\text{ K}}$ [kJ · mol ⁻¹]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
180	-5	+1	+50
181	-7	-3	+30
179	+59	+55	+32
TS-8	+55	+47	+101
TS-7	+74	+64	+111
TS-6	+122	+108	+100
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
180	-6	±0	+55
181	-5	+1	+37
179	+55	+54	+31
TS-8	+58	+52	+104
TS-7	+78	+71	+120
TS-6	+121	+108	+100
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
180	-9	-1	+49
181	-2	+5	+40
179	+50	+50	+37
TS-8	+64	+58	+117
TS-7	+83	+76	+125
TS-6	+121	+110	+98
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
180	+1	+8	+58
181	-2	+2	+34
179	+51	+49	+27
TS-8	+61	+56	+117
TS-7	+80	+72	+117
TS-6	+119	+106	+102
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
180	+3	+13	+65
181	-2	+3	+36
179	+47	+46	+33
TS-8	+66	+61	+122
TS-7	+84	+77	+128
TS-6	+119	+107	+102

Aus den Energiebarrieren in Tabelle 4.4 wird deutlich, dass der Einfluss der Lösungsmittelmodelle mit Energieveränderungen bis zu 15 kJ · mol⁻¹ zwar signifikant ist, aber die Aussagen der

Ergebnisse der Berechnungen nicht beeinflusst. So entsteht durch die Koordination des schwach LEWIS-basischen TMS nur ein geringer Energiegewinn. Im Fall der überbrückten Dimerstruktur **15** wird für die Ausbildung der Vorkoordination im Durchschnitt sogar etwa $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt. Was in dem Prozess des Umklappens bedingt ist. Die nicht koordinativ abgesättigte Verbindung **178** wird durch die Koordination des TMS etwas besser abgesättigt, weshalb es hier zum größten Energiegewinn von etwa $-13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kommt. Im Vergleich der Vorkoordinationen zeigen die Monomerstruktur **16** und die auf **15** und **177** basierende Vorkoordination sich jeweils als günstig und recht vergleichbar mit einem Energieunterschied von durchschnittlich $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jedoch fällt in der schematischen Darstellung der Vorkoordination **181** bereits auf, dass diese durch den großen Abstand des TMS zum Lithium noch nicht dem Übergangszustand ähneln kann, wodurch sich nach CIPE ein ungünstiger Reaktionsverlauf ergeben müsste.

Bei Betrachtung der Übergangszustände zeigt sich ein anderes Bild. Bevor die Energien der Übergangszustände diskutiert werden, werden zunächst die geometrieoptimierten Strukturen dieser Zustände in Abbildung 4.8 dargestellt und miteinander verglichen.

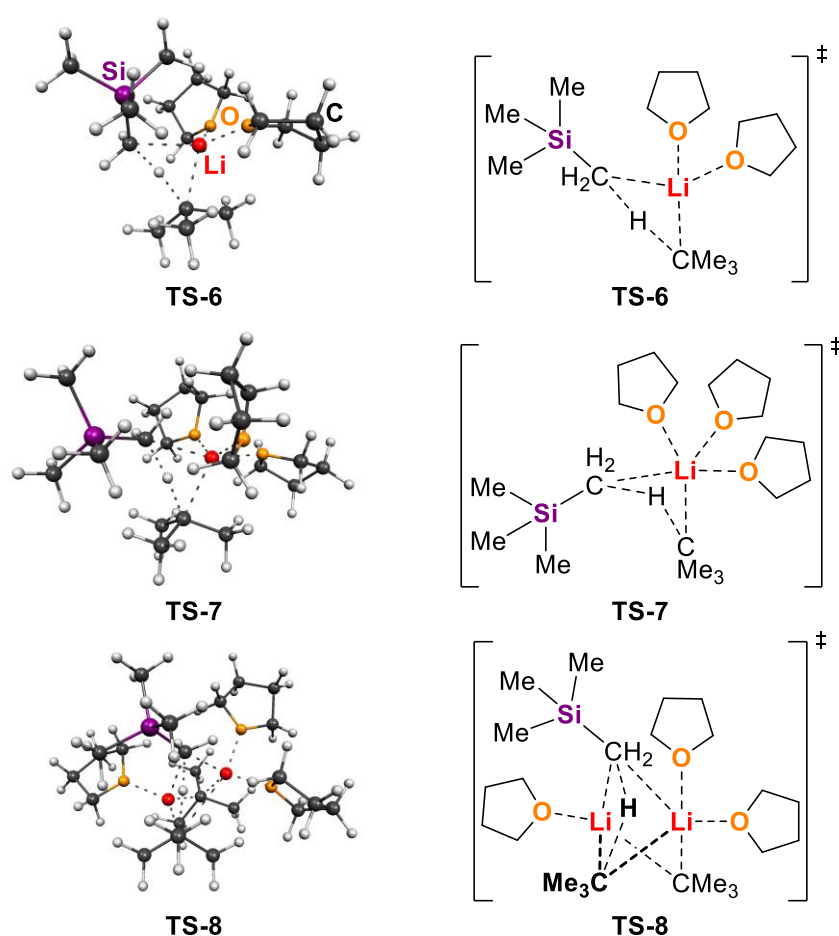
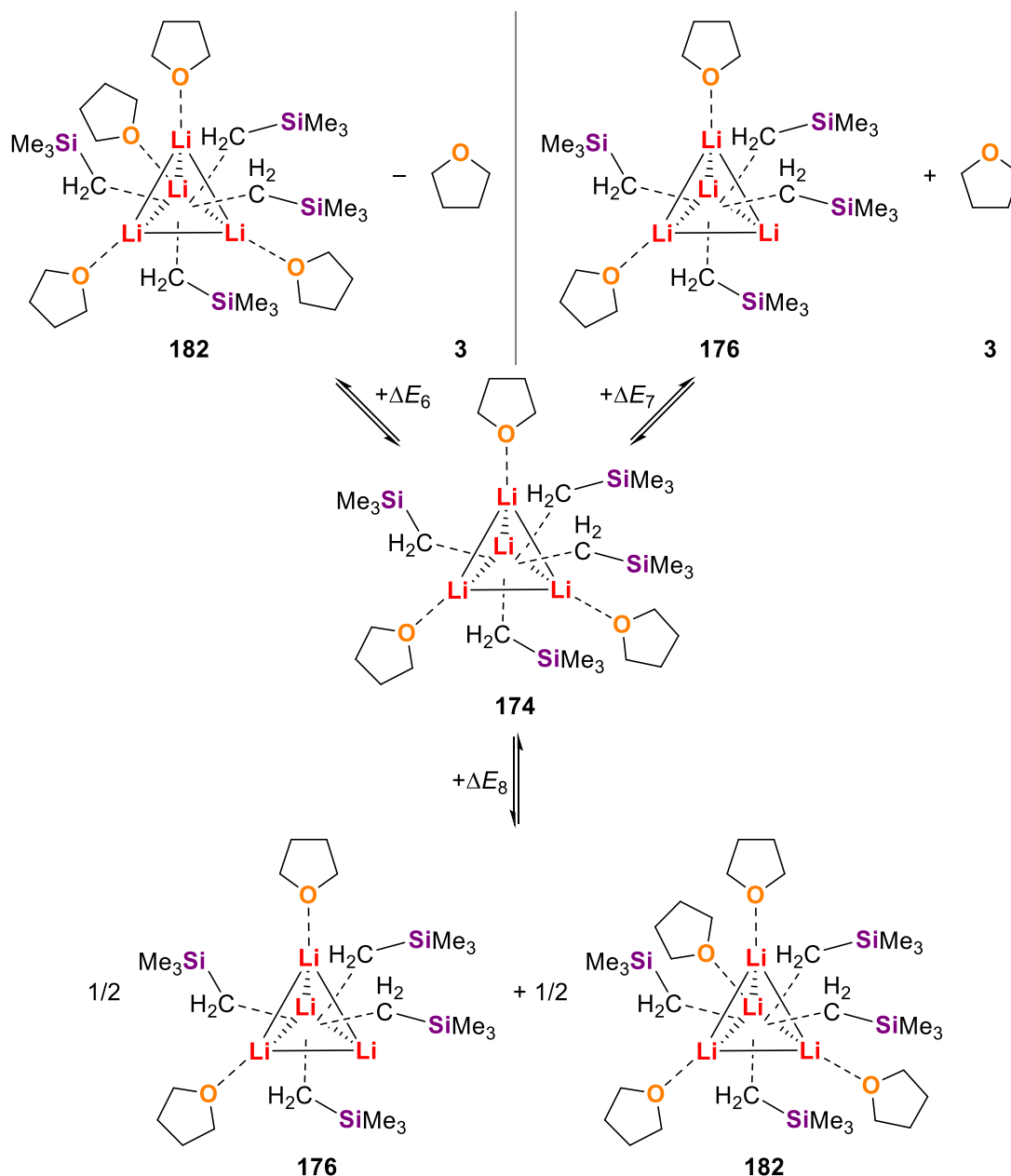


Abbildung 4.8: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-6**, **TS-7** und **TS-8** für die Deprotonierung des TMS durch *tert*-Butyllithium mit THF als Ligand. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

Anhand der geometrieoptimierten Strukturen der Übergangszustände der Deprotonierung von **115** ist zu erkennen, dass bei **TS-7** die Anwesenheit des zusätzlichen THF eine Verlängerung jeder Li–O-Koordination zur Folge hat. Die Li–O Koordinationskontakte von Durchschnittlich 2.03 \AA in **TS-7** liegen im Vergleich zu 1.92 \AA in **TS-6** und 1.95 \AA in **TS-8** deutlich verlängert vor. Folglich ist die formal positive Ladung des Lithiums in **TS-7** wesentlich schlechter stabilisiert, als in den anderen Übergangszuständen, was die vergleichsweise hohe relative Aktivierungsenergie von durchschnittlich $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Relation zur Vorkoordination **181** erklärt. Im Fall der anderen

Übergangszustände sind die Lithiumkationen besser stabilisiert, wodurch sich relative Aktivierungsenergien von $57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**TS-6**) und $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**TS-8**) ergeben. Folglich zeigt der auf der überbrückten Dimerstruktur **15** basierende Reaktionsverlauf nicht nur die geringste absolute Energiebarriere in Bezug auf die getrennten Edukte **15** und **115**, sondern weist zudem die geringste relative Aktivierungsbarriere auf. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Deprotonierung des Tetramethylsilans (**115**) mit *tert*-Butyllithium und stöchiometrischen Mengen an THF in *n*-Pentan über diesen Reaktionsmechanismus abläuft. Auf diese Weise ließe sich auch der Umsatzabfall bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran im Vergleich zu 1.7 Äq. oder 1.5 Äq. erklären (vgl. Tabelle 4.1). Je mehr THF in der Lösung zur Verfügung steht, desto wahrscheinlicher ist die Bildung des weniger reaktiven Monomers **16**.



Schema 4.8: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von Trimethylsilylmethyl lithium mit wenig THF (0.75 Äq.) auf Basis von Li₄-Tetraedern.

Eine genauere Deutung des makroskopischen Ablaufes der Reaktion kann allerdings erst nach einem ausgiebigen Vergleich der möglichen Stabilisierungen des Intermediates TMSCH₂Li mit dem Liganden THF erfolgen. Durch diese könnte der Reaktionslösung insgesamt THF entzogen werden

oder der relative Anteil des THF sogar steigen. Ein quantenchemischer Vergleich der erhaltenen und in der Literatur bekannten Strukturen des Trimethylsilylmethylolithiums mit Tetrahydrofuran als Ligand schließt die quantenchemischen Berechnungen zu dieser Umsetzung ab und soll helfen, das Gesamtbild der Reaktion zu verstehen. Durch den Vergleich der Intermediatsstrukturen und den Rückbezug auf die reaktiven Spezies soll eine makroskopische Abschätzung ermöglicht werden.

Zu Beginn werden die unterschiedlichen tetraedrischen Strukturen miteinander verglichen. LOUVEN ging davon aus, dass ebenfalls eine Struktur existieren müsse in der alle Lithium des Li_4 -Tetraeders abgesättigt vorliegen und benutzte diese in ihren quantenchemischen Betrachtungen der silylbasierten LOCHMANN-SCHLOSSER-Basen. Daher wurde die Bildung der neu beobachteten Struktur **176** und der als möglich angenommenen Struktur **182** im Gleichgewicht mit der von LOUVEN beobachteten Struktur **174** betrachtet. Die berechneten Gleichgewichte sind in Schema 4.8 gezeigt.^[46] Die bevorzugte Tetraederstruktur soll im Nachhinein zum Vergleich mit der Dimerstruktur **175** verwendet werden. Zum Abschluss wird ein Vergleich der stabilsten Aggregate des *tert*-Butyllithiums und des Trimethylsilylmethylolithiums abgeschlossen, um die Tendenz der gebildeten Aggregate während des Verlaufes der Reaktion abzuschätzen. Auch in dem Fall werden mehrere Äquivalenzverhältnisse von THF zu Lithiumkation betrachtet. Im Fall der Gleichgewichte der Tetraederstrukturen wurde ein Verhältnis von Ionenpaaren zu THF von 1.00 : 0.75 angewandt.

Die quantenchemischen Berechnungen der Gleichgewichte erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Zudem wurden die Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und *n*-Pentan eingesetzt. Die erhaltenen Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf die tetraedrische Struktur **174** und sind in Tabelle 4.5 zusammengetragen.

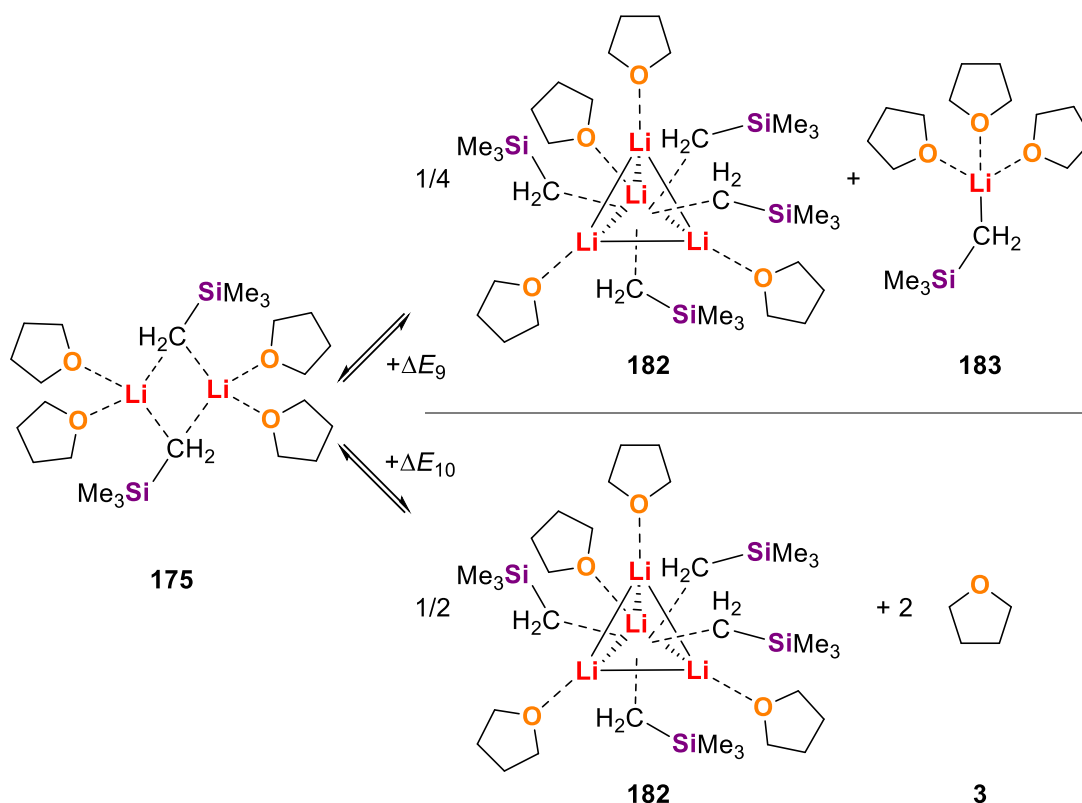
Tabelle 4.5: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von TMSCH_2Li mit 0.75 Äq. THF. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan und THF. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich auf **174** in den in Schema 4.8 gezeigten Gleichgewichten.

Energiedifferenz	ΔSCF [kJ · mol ⁻¹]	ΔH [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta G_{298.15\text{ K}}$ [kJ · mol ⁻¹]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
ΔE_6	-40	-32	+22
ΔE_7	+72	+65	+6
ΔE_8	+16	+17	+14
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_6	-39	-31	+26
ΔE_7	+63	+56	+3
ΔE_8	+12	+13	+14
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_6	-28	-23	+23
ΔE_7	+59	+52	-5
ΔE_8	+16	+15	+9
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_6	-31	-21	+42
ΔE_7	+63	+58	+10
ΔE_8	+16	+19	+26
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_6	-32	-25	+31
ΔE_7	+60	+54	-3
ΔE_8	+14	+14	+14

Bei Betrachtung der Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen fällt auf, dass durch den Einsatz der Lösungsmittelmodelle erneut eine Stabilisierung der Aggregate mit nicht abgesättigten

Lithiumkationen hervorgerufen wird. Dies betrifft die auf Li_4 -Tetraeder-basierenden Strukturen **174** und vor allem **176**. Dieser stabilisierende Effekt lässt sich anhand der betragsmäßigen Verringerungen von ΔE_6 und ΔE_7 um durchschnittlich $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erkennen. Anhand der Energiewerte ist zudem zu erkennen, dass bei einer ausreichenden Menge an THF von einem Äquivalent die Bildung der gesättigten Struktur **182** um durchschnittlich $-26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt ist. Liegen in Lösung 0.75 Äq. Tetrahydrofuran vor, so ist die Koordination von drei THF-Molekülen an den zentralen Li_4 -Tetraeder in **174** gegenüber der je einer halben separierten Spezies **176** und **182** mit jeweils zwei sowie vier Liganden um durchschnittlich $-16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Dies ergibt sich daraus, dass das Lösen einer THF-Koordination ausgehend von **174** mit durchschnittlich $57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr ungünstig ist. Aggregat **176** kann somit nur bei Verwendung von sehr wenig THF, wie es in der experimentellen Durchführung mit etwa 0.67 Äq. der Fall war, gebildet werden.

Aus den Betrachtungen der tetraedrischen Strukturen lässt sich **182** als stabilste Struktur in Anwesenheit von mehr als einem Äquivalent THF in Lösung herausstellen. Somit wurde diese Struktur für den weiteren Vergleich mit dem Dimer **175** herangezogen. Neben den im Festkörper beobachtbaren Molekülstrukturen wurde zudem eine monomere Struktur des Trimethylsilylmethylithiums analog zu der des *tert*-Butyllithiums postuliert und in die Vergleiche mit aufgenommen. Die beobachteten Gleichgewichte basierend auf der Dimerstruktur **175** sind in Schema 4.9 dargestellt.



Schema 4.9: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von Trimethylsilylmethylithium mit zwei Äquivalenten THF.

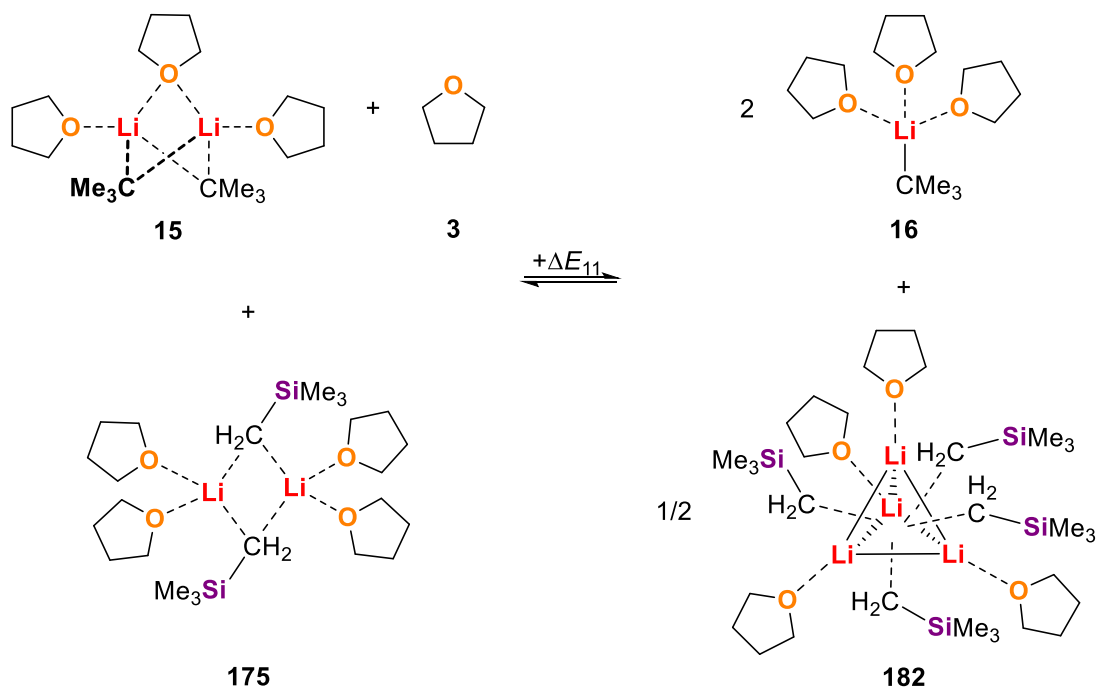
Die Energien der berechneten Gleichgewichte beziehen sich auf das von LOUVEN beobachtete Dimer **175** und sind in Tabelle 4.6 dargestellt.^[46] Da in den betrachteten Gleichgewichten in Schema 4.9 keine Strukturen mit freien Koordinationsstellen am Lithium enthalten sind, ist zu erwarten, dass der Einfluss der angewandten Lösungsmittelmodelle gering ist. Dies lässt sich durch eine durchschnittliche Veränderung von etwa $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestätigen. Den größten Einfluss zeigen die auf dem Lösungsmittel THF-basierenden Lösungsmittelmodelle. Insgesamt zeigt sich, dass bei der Verwendung von zwei Äquivalenten THF die Gleichgewichte auf der Seite der im Festkörper erhaltenen Dimerstruktur **175** liegen. Gegenüber der separierten Spezies **182** und **183** ist diese um

$-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und gegenüber der Tetramerstruktur unter frei werden von koordinierenden THF Molekülen ist **175** um durchschnittlich $-39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt.

Tabelle 4.6: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von TMSCH_2Li mit 2.0 Äq. THF. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan und THF. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich auf **175** in den in Schema 4.9 gezeigten Gleichgewichten.

Energiedifferenz	$\Delta\text{SCF} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta G_{298.15 \text{ K}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
ΔE_9	+20	+18	+10
ΔE_{10}	+53	+44	-20
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_9	+17	+15	+6
ΔE_{10}	+48	+40	-24
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_9	+14	+12	-3
ΔE_{10}	+44	+35	-34
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_9	+15	+15	+6
ΔE_{10}	+47	+39	-25
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_9	+12	+9	-2
ΔE_{10}	+45	+37	-25

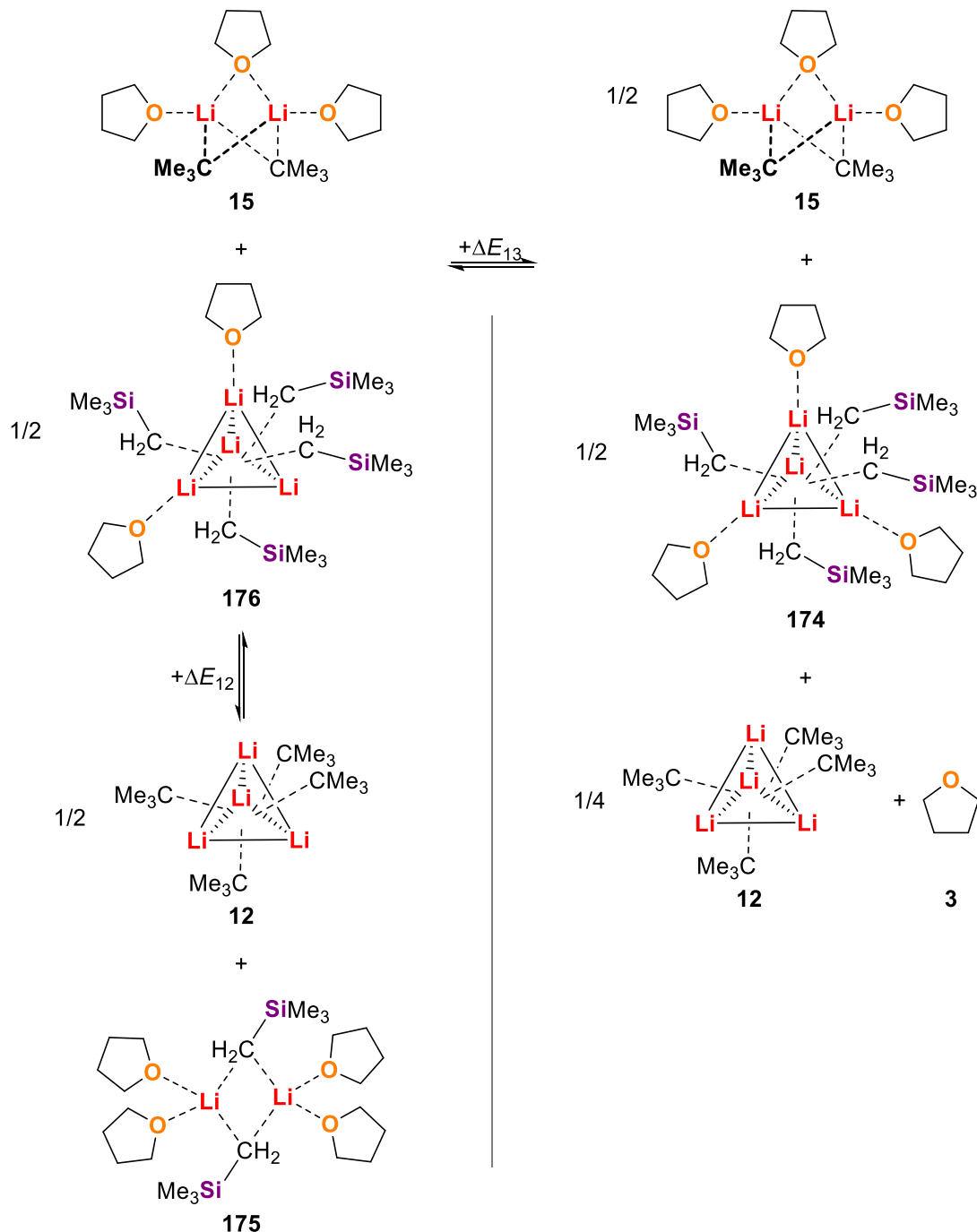
Mit der Aussage über die stabilsten Aggregationen von *t*-BuLi und TMSCH_2Li mit THF steht lediglich ein Vergleich über den Austausch des THF zwischen diesen Strukturen aus. Somit sollte die Frage beantwortet werden, welches Lithiumalkyl das THF präferiert und somit eher absättigen würde.



Schema 4.10: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von Trimethylsilylmethylithium und *tert*-Butyllithium in Gegenwart von zwei Äquivalenten THF bezogen auf die Anzahl der Lithiumkationen.

Durch diese Betrachtung könnte es im Ablauf der Reaktion zu einer relativen Erhöhung oder Erniedrigung des Verhältnisses von THF zu *tert*-Butyllithium kommen, welches eine Umaggregation

bedingt und zur Ausbildung weniger reaktiver Aggregate führt. Dazu wurde jeweils ein Verhältnis der Lithiumalkyle von eins zu eins vorausgesetzt, um die Anzahl der möglichen Gleichgewichte auf ein angemessenes Maß zu begrenzen. Zudem wurde der Abzug von einzelnen THF-Molekülen vermieden, wie es in Schema 4.8 verwendet wurde, um eine Anpassung an die Äquivalenzzahlen zu repräsentieren. Zunächst ist in Schema 4.10 ein Gleichgewicht bei Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran ausgehend von den jeweils möglichen Dimerstrukturen berechnet.



Schema 4.11: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von Trimethylsilylmethyl lithium und *tert*-Butyllithium in Gegenwart von einem Äquivalent THF bezogen auf die Anzahl der Lithiumkationen.

Unter den gleichen Verhältnissen von *tert*-Butyllithium zu Trimethylsilylmethyl lithium wurden auch Gleichgewichte zur Aggregation mit einem Äquivalent THF entwickelt. Dabei stand der Fokus auf der aktiven reaktiven Spezies **15** und ob eine Stabilisierung des TMSCH_2Li in einer der bekannten Molekülstrukturen aus dem Festkörper die Möglichkeit bietet, dass dieses unter diesen Umständen

in der Reaktionslösung bestehen bleibt. Die Gleichgewichtsenergien zu der Verteilung des THF auf die beiden Lithiumalkyle *t*-BuLi und TMSCH₂Li, welche in den Schemata 4.10 und 4.11 dargestellt sind, sind in Tabelle 4.7 zusammengetragen. Dabei fällt auf, dass in Präsenz von zwei Äquivalenten THF die Bildung der tetraedrischen Struktur **182** und dem *t*-BuLi-Monomer **16** gegenüber den jeweiligen Dimerstrukturen **15** und **175** um durchschnittlich $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt ist. Somit liegt in diesem Fall die reaktive Spezies ab einem gewissen Umsatz nicht mehr vor und die Reaktion bricht ab. Dies könnte neben der generellen Tendenz des *tert*-Butyllithium zur Deprotonierung von THF zu dem geringeren Umsatz von 5% beim Einsatz von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran in den experimentellen Ergebnissen beigetragen haben. Wurde hingegen eine geringere Menge THF verwendet, so kommt es zu einem Umsatz von etwa 10%. Dies könnte daran liegen, dass auch nach ersten Umsätzen noch THF zur Bildung der reaktiven Spezies **15** zur Verfügung steht. Allerdings sind die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen in diesem Fall nicht ganz eindeutig. Während ohne Verwendung eines Lösungsmittels das Gleichgewicht zwischen den beiden Dimerstrukturen **15** und **175** und den entsprechend stöchiometrisch passenden, tetraedrischen Strukturen **176** und **12** mit $-9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf der Seite der koordinativ gesättigten Dimerstruktur **175** des TMSCH₂Li ist. Dreht sich dieses durch die Anwendung eines auf THF-basierenden Lösungsmittelmodells um und liegt mit durchschnittlich $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf der Seite der reaktiven *tert*-Butyllithiumstruktur **15**. Dem Experiment am nächsten ist vermutlich die Anwendung eines apolaren Lösungsmittelmodells mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan. Jedoch zeigen diese keine signifikante Bevorzugung einer Seite des Gleichgewichtes.

Tabelle 4.7: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von TMSCH₂Li und *t*-BuLi mit einem und mit zwei Äquivalenten THF. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan und THF. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich auf die Seite der Gleichgewichte aus den Schemata 4.10 und 4.11, in denen ein ganzes Aggregat von **15** steht.

Energiedifferenz	$\Delta\text{SCF} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta G_{298.15 \text{ K}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
ΔE_{11}	-23	-21	+9
ΔE_{12}	-10	-9	-5
ΔE_{13}	+13	+9	-20
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_{11}	-25	-22	+12
ΔE_{12}	-2	± 0	+3
ΔE_{13}	+17	+14	-18
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_{11}	-24	-21	+6
ΔE_{12}	+7	+10	+16
ΔE_{13}	+18	+15	-13
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_{11}	-22	-18	+8
ΔE_{12}	-3	-2	+5
ΔE_{13}	+14	+9	-23
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_{11}	-22	-19	+12
ΔE_{12}	+2	+4	+7
ΔE_{13}	+16	+13	-16

Da der Umsatz des TMS mit maximal 10% allerdings nie so hoch ist, dass der Austausch bei einem Äquivalent Tetrahydrofuran experimentell geklärt werden könnte, kann lediglich durch die bevorzugte Bildung des Monomers im Fall der höheren Äquivalenzzahlen des Tetrahydrofurans der

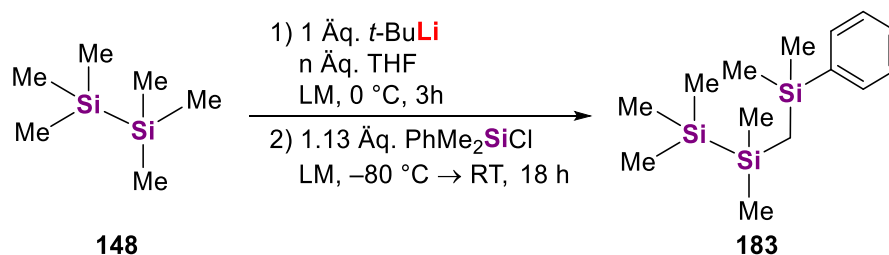
Rückschluss getroffen werden, dass für einen möglichst hohen Umsatz die Aggregation des lithiierten Intermediates relevant ist. Im Fall des TMS kommt es durch die hohe Varianz an möglichen Intermediataggregaten und den zusätzlich auftretenden Nebenreaktionen zu einem äußerst komplexen Aggregationsgemisch. Dennoch kann herausgestellt werden, dass durch die Verwendung von einem bis zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran eine deutliche Barriere senkung der Übergangszustände der Deprotonierung von **115** durch *tert*-Butyllithium beobachtet werden konnte, welche sich vermutlich auf die Bildung der überbrückten Dimerspezies **15** zurückführen lässt.

Nach der detaillierten Betrachtung der Umsetzung von TMS wird im folgenden Kapitel dem Substrat eine weitere Silylfunktionalität hinzugefügt und die Umsetzung von Hexamethyldisilan genauer untersucht.

4.1.1.3 Umsetzung von Hexamethyldisilan (**148**)

In ihren chemischen Eigenschaften ähneln sich Tetramethylsilan und Hexamethyldisilan sehr. Das zusätzliche Silicium sollte jedoch in der Lage sein, die entstehende Ladung in α -Position zum benachbarten Silicium durch eine Polarisierung der Bindung zu stabilisieren. Dies würde eine der möglichen Erklärungsansätze des α -Effektes verstärken. Bei der Annahme einer Stabilisierung über negative Hyperkonjugation des Siliciums durch das Verschieben von Elektronendichte in ein antibindendes σ^* -Orbital sollte die Si–Si-Bindung durch ihren hohen kovalenten Anteil und die geringe Polarität ein Nachteil sein. Durch die fehlende Polarität im Vergleich zu einer klassischen Si–C-Bindung sollte der Orbitalkoeffizient des σ^* -Orbitals am Silicium im Fall der Si–Si-Bindung kleiner sein als bei der Si–C-Bindung, wodurch eine Überlappung des ladungstragenden Orbitals mit dem σ^* -Orbital erschwert werden sollte.

Bei der Lithiierung des Hexamethyldisilans (**148**) wurde dieses in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt und mit unterschiedlichen Mengen an THF vermischt. Anschließend wurde ein Äquivalent einer 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan zugegeben und die nun ausgebildete gelbliche Suspension für drei Stunden gerührt. Die entstandenen lithiierten Verbindungen wurden auf –80 °C mit Chlordimethylphenylsilan abgefangen und über Nacht gerührt (s. Schema 4.12). Zur Kontrolle des Einflusses des gebildeten Aggregates wurde die Reaktion ebenfalls mit THF als Lösungsmittel durchgeführt.



Schema 4.12: Reaktion von Hexamethyldisilan mit *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen an THF.

Dabei wurde die Reaktion im stöchiometrischen Ansatz sowohl mit 1.5 Äq. als auch mit 2.0 Äq. THF durchgeführt. Die erhaltenen Rohproduktgemische wurden ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die in Abbildung 4.9 gezeigten Verbindungen identifiziert werden.

Neben dem Produkt **183** konnten, wie erwartet, die bereits zuvor nachgewiesenen, auf Nebenreaktionen mit THF basierenden, Nebenprodukte **159**, **161** und **167** sowie das *tert*-Butyldimethylphenylsilan (**158**) als nach Textblock 4.2 relevante Produkte beobachtet werden. Zudem konnte das Elektrophil **169** sowie das darauf basierende Reaktionsprodukt **163** mit Spuren an Feuchtigkeit aus der Präparation der GC/EI-MS-Analysen identifiziert werden. Besonders hervorzuheben ist dabei, dass das Produkt auch bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel in

einem Umsatz von 15% gebildet wird. Dieser Umsatz verdoppelt sich allerdings bei der Reduzierung der Menge an Tetrahydrofuran auf zwei Äquivalente. Durch die Verwendung von 1.5 Äq. THF kann ein Umsatz von 35% zum gewünschten Produkt **183** erhalten werden. Nur in diesem Fall bildet sich zudem Nebenprodukt **167**, dessen Bildungsmechanismus bereits in Kapitel 4.1.1.2 erläutert wurde. Erneut passt die Annahme einer β -Lithiierung nicht zu den definierten Bedingungen in der Literatur, weshalb die Hypothese der nucleophilen Substitution durch LEWIS-Säure-Aktivierung erneut wahrscheinlicher erscheint.^[65b,65c]

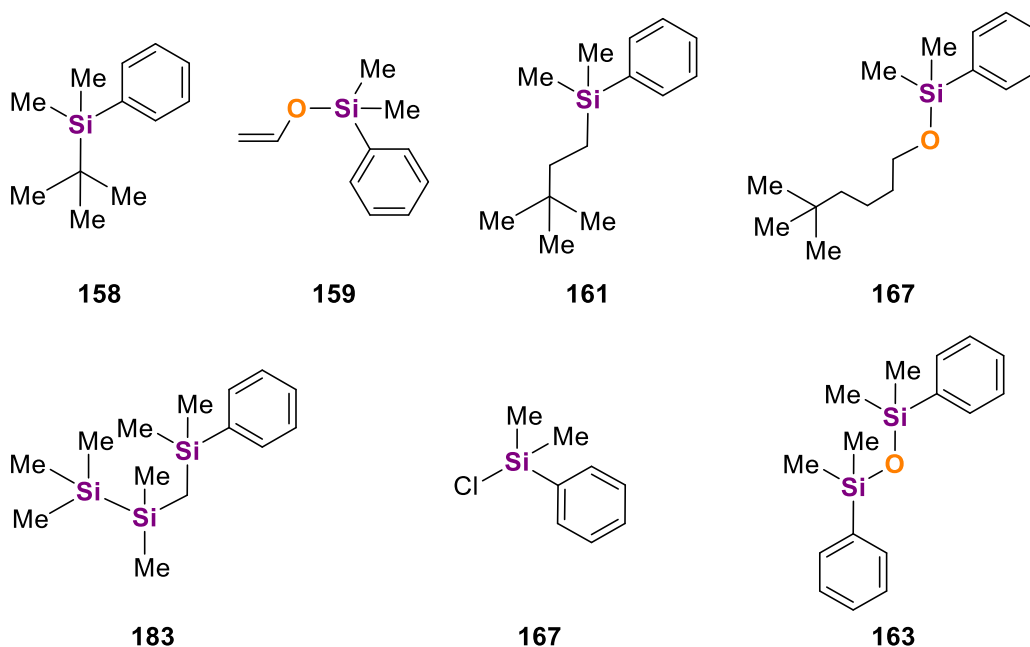
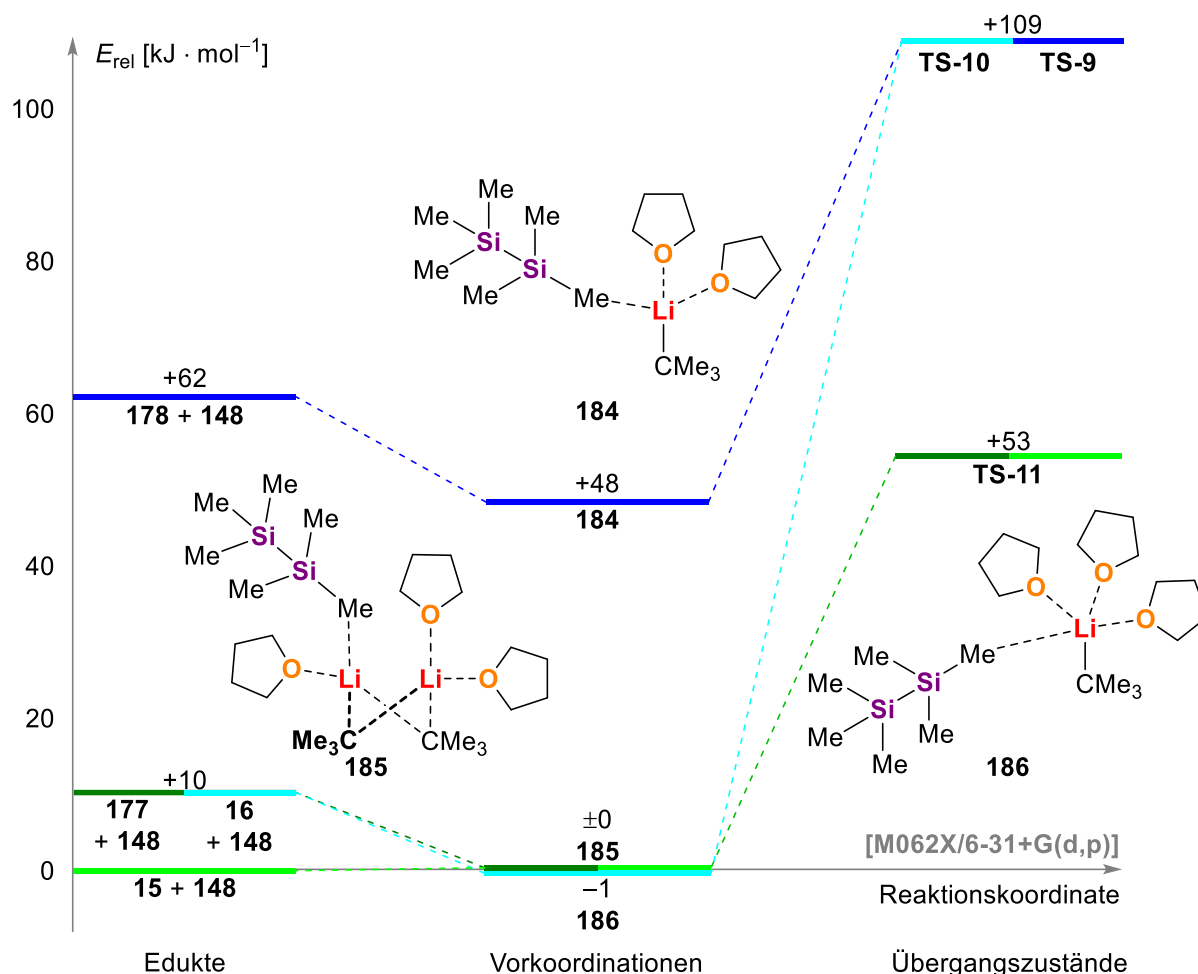


Abbildung 4.9: In den GC/EI-MS-Analysen der Reaktionen von **148** mit *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen THF identifizierte Verbindungen.

Die Erhöhung der Umsätze durch die Verringerung der Ligandmenge deuten erneut auf eine erhöhte Reaktivität der im Festkörper beobachteten Molekülstruktur von **15** hin, welche im Folgenden erneut durch quantenchemische Berechnungen quantifiziert werden soll. Der Versuch für diesen Zweck Einkristalle einer Intermediatsstruktur des lithiierten Hexamethyldisilans zu erhalten, war jedoch erfolglos. Neben der Lithiierung unter den genannten Bedingungen und anschließenden Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und auch $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Kristallisation einer möglichen Vorkoordination angestrebt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Zugabe des *tert*-Butyllithiums und der Ausbildung der gelben Suspension zur Kristallisation auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Auch nach mehreren Wochen war keine Bildung von Einkristallen zu beobachten.

In der quantenchemischen Betrachtung gelten für die Aggregation des *tert*-Butyllithiums mit Tetrahydrofuran die gleichen Bedingungen, wie es schon bei den Berechnungen zur Deprotonierung des Tetramethylsilans (**115**) in Kapitel 4.1.1.2.2 der Fall war. Somit sollte bei der Verwendung von einem bis zwei Äquivalenten THF die Bildung der überbrückten Dimerstruktur **15** gegenüber der Monomerstruktur **16** und dem tetrameren *t*-BuLi um durchschnittlich $-11\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt sein. Auf Basis dieser Annahmen wurden die Vorkoordinationen des Hexamethyldisilans unter Verwendung von 1.5 Äq. THF modelliert und daraus die Deprotonierung an der koordinierenden Methylgruppe berechnet. Das hieraus resultierende Reaktionsschema ist in Schema 4.13 gezeigt und bildet ebenfalls die Vorkoordinationsstrukturen der reaktiven Spezies ab.



Schema 4.13: Reaktionsschema zur Deprotonierung von Hexamethyldisilan (**148**) ausgehend von verschiedenen *tert*-Butyllithium Aggregaten **15** (hellgrün), **177** (dunkelgrün), **16** (hellblau) und **178** (dunkelblau) mit THF als Ligand sowie schematische Darstellung der Vorkoordinationen. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien des überbrückten Dimers **15** und **148** gesetzt. Damit diese Referenz aufgeht wurden zu den gezeigten Energien in blau ein Viertel der Energie des *t*-BuLi-Tetramers **12** addiert. Im Fall der offenen Koordinationsstelle des Monomers **178** wurde den Energiewerten zudem die Energie eines freien THF-Moleküls hinzugefügt. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) unter der Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan durchgeführt.

Neben der Verwendung des SMD-Lösungsmittelmodells für *n*-Pentan wurde die Berechnung der Vorkoordinationen und Übergangszustände ebenfalls ohne ein Lösungsmittelmodell und mit dem Lösungsmittelmodell PCM für *n*-Pentan sowie den jeweiligen Lösungsmittelmodellen für die Verwendung von THF durchgeführt. Die erhaltenen Energiebarrieren in Bezug auf das überbrückte Dimer **15** und das Edukt **148** sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Jedoch wird vor einem weiterführenden Vergleich der erhaltenen Energien der Übergangszustände zunächst deren Geometrie genauer betrachtet. Dazu werden in Abbildung 4.10 die geometrieoptimierten Strukturen von **TS-9**, **TS-10** und **TS-11** aus den quantenchemischen Berechnungen ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells dargestellt. Die erhaltenen Strukturen mit Verwendung der Lösungsmittelmodelle unterscheiden sich nur unwesentlich von den dargestellten Übergangszuständen.

Tabelle 4.8: Energiebarrieren zur Bildung der entsprechenden Vorkoordinationen **184**, **185** und **186** sowie zum Ablauf der entsprechenden Reaktionen über die Übergangsstrukturen **TS-9**, **TS-10** und **TS-11** in Anlehnung an Schema 4.13 zur Deprotonierung von Hexamethyldisilan (**148**). Alle angegebenen Energien sind relativ zur Summe der Energien des überbrückten Dimers **15** und **148** gesetzt. Damit diese Referenz aufgeht wurden zu den Energien von **184** und **TS-9** sowie **186** und **TS-10** ein Viertel der Energie des *t*-BuLi-Tetramers **12** addiert. Im Fall von **184** und **TS-9** wurde den Energiewerten zudem die Energie eines freien THF-Moleküls hinzugefügt. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan und THF.

Energie zur Ausbildung von	ΔSCF [kJ · mol ⁻¹]	ΔH [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta G_{298.15\text{ K}}$ [kJ · mol ⁻¹]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
185	-16	-9	+55
186	-12	-6	+50
184	+54	+53	+55
TS-11	+51	+45	+123
TS-10	+110	+102	+166
TS-9	+123	+110	+112
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
185	-14	-5	+59
186	-10	-3	+51
184	+49	+49	+50
TS-11	+55	+51	+127
TS-10	+112	+105	+168
TS-9	+120	+109	+115
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
185	-12	-3	+58
186	-8	-1	+54
184	+42	+43	+41
TS-11	+59	+54	+124
TS-10	+113	+109	+176
TS-9	+120	+110	+115
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
185	-8	±0	+57
186	-7	-7	+51
184	+49	+48	+42
TS-11	+58	+53	+122
TS-10	+116	+109	+171
TS-9	+120	+109	+108
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
185	-5	+4	+61
186	-9	-3	+45
184	+44	+44	+36
TS-11	+61	+58	+130
TS-10	+114	+111	+180
TS-9	+119	+108	+107

Bei der geometrischen Betrachtung der Übergangszustände fällt auf, dass jeweils die Methylgruppe, welche bereits vorher an das Lithiumkation koordiniert war, die Deprotonierungsreaktion eingeht. Dies wurde im vorangegangenen Text zwar als gegeben angenommen, ist jedoch bei der Bestimmung der Übergangszustände in der Durchführung nicht vorausgesetzt worden. Allerdings war die Bildung eines Übergangszustandes der Deprotonierung einer anderen Methylgruppe nicht

möglich und die entsprechende Berechnung landete stets in denselben energetischen Minima. Erneut weist die Übergangsstruktur **TS-10**, welche auf dem gesättigten Monomer des *tert*-Butyllithiums basiert, mit 2.04 Å deutlich verlängerte Li–O-Koordinationskontakte als die beiden anderen Übergangszustände mit 1.90 Å in **TS-9** und 1.96 Å in **TS-11** auf. Besonders das THF, welches dem werdenden Carbanion gegenüber gebunden ist, zeigt mit 2.15 Å eine besonders lange Koordination. Dies gilt insbesondere unter dem Gesichtspunkt, dass diverse Bindungslängen in quantenchemischen Berechnungen auf diesem Niveau in der Regel unterschätzt werden.

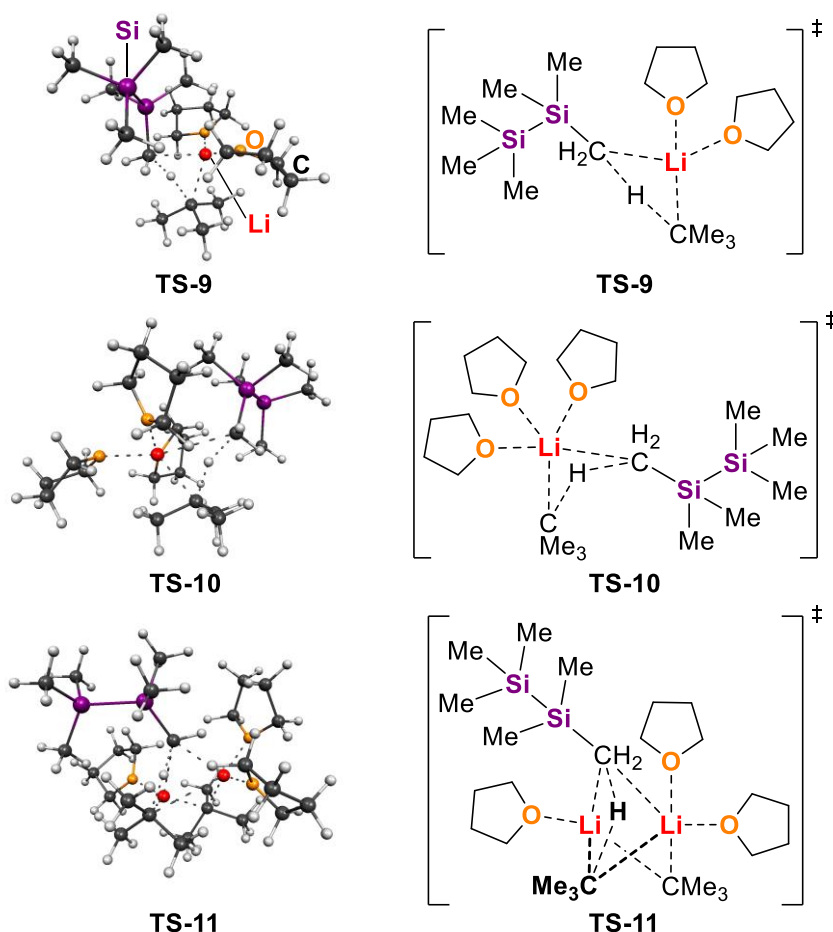


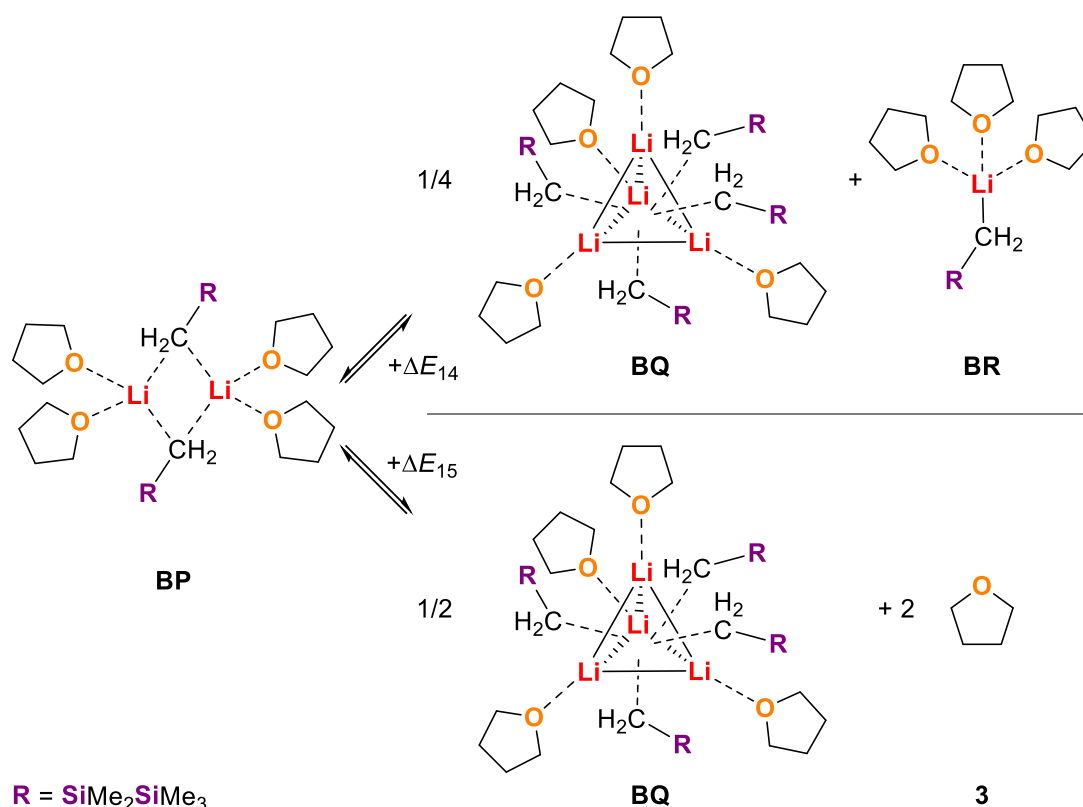
Abbildung 4.10: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-9**, **TS-10** und **TS-11** für die Deprotonierung des Hexamethyldisilans durch *tert*-Butyllithium mit THF als Ligand. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

Folglich kommt es zu einer schlechten Absättigung des Lithiumkations trotz des zusätzlichen Liganden, was zu einer erheblichen Steigerung der relativen Energiebarriere von durchschnittlich $111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ führt. Diese hohe Energiebarriere sollte bei einer Reaktion bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überwindbar sein, dass trotzdem eine Produktbildung in THF-Lösung zu beobachten war, lässt sich anhand von zwei Überlegungen erklären. Die erste Möglichkeit ist, dass sich in Lösung durch den ständigen Austausch von gebundenen und freien Liganden, wie er in einer THF-Lösung vorliegen sollte, statistisch gesehen ein kleiner Anteil an monomeren *tert*-Butyllithiumeinheiten mit zwei anstatt drei koordinierenden THF-Molekülen befindet. Diese Struktur **178** würde, wenn sie in Lösung auf ein freies Hexamethyldisilan trifft, die Möglichkeit besitzen unter einem relativen Energiegewinn von durchschnittlich $-17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die Vorkoordination **184** ausbilden können. Von diesem Punkt aus würde die Deprotonierungsbarriere über **TS-9** in etwa $62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragen und wäre durchaus realistisch. Da die Grundvoraussetzung für diese Hypothese allerdings die Bildung einer quantenchemisch eher instabilen Startstruktur ist, kommt auch die Bildung der dimeren Spezies **15** in einer Lösung von THF in Frage. In diesem Fall läge die relative Deprotonierungsbarriere mit

durchschnittlich $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ etwas unterhalb der in **TS-9** jedoch ist die Grundannahme der Bildung einer überbrückten dimeren Spezies **15** in THF-Lösung mit einem Energieaufwand von rund $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbunden, während für die Entfernung eines THF-Moleküls aus der Monomerstruktur **16** etwa $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kostet. Insgesamt scheinen beide Möglichkeiten unrealistisch und könnten dennoch kombiniert zu dem experimentellen Befund führen.

Im Vergleich zur Deprotonierung des Tetramethylsilans ist vor allem anzumerken, dass im Fall der überbrückten Dimerstruktur **15** durch die um etwa $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringere gesamte Deprotonierungsbarriere bezogen auf die Edukte der Umsatz deutlich gestiegen ist. Dies kann im mechanistischen Verständnis vor allem darin begründet werden, dass die Vorkoordination **185** des Hexamethyldisilans mit durchschnittlich $-3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ leicht begünstigt ist, wohingegen die Ausbildung der Vorkoordination **180** etwa $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt. Anhand dieser Werte lässt sich die experimentelle Beobachtung des steigenden Umsatzes gut erklären, auch wenn anzumerken ist, dass die Energieunterschiede am Rande der Signifikanz liegen.

Zuletzt soll sich auch im Fall des Hexamethyldisilans die Aggregation der lithiierten Intermediate angesehen werden. Dazu wurde sich die in Schema 4.14 gezeigten Aggregate unter Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran angesehen. Da keine Kristallstrukturen lithierter Intermediate erhalten werden konnten, wurde in Anlehnung an TMSCH_2Li ein Dimer **BP** und ein Tetramer **BQ** sowie ein mögliches Monomer **BR** für die Aggregation des (Trimethylsilyl)-dimethylsilylmethylithiums angenommen.

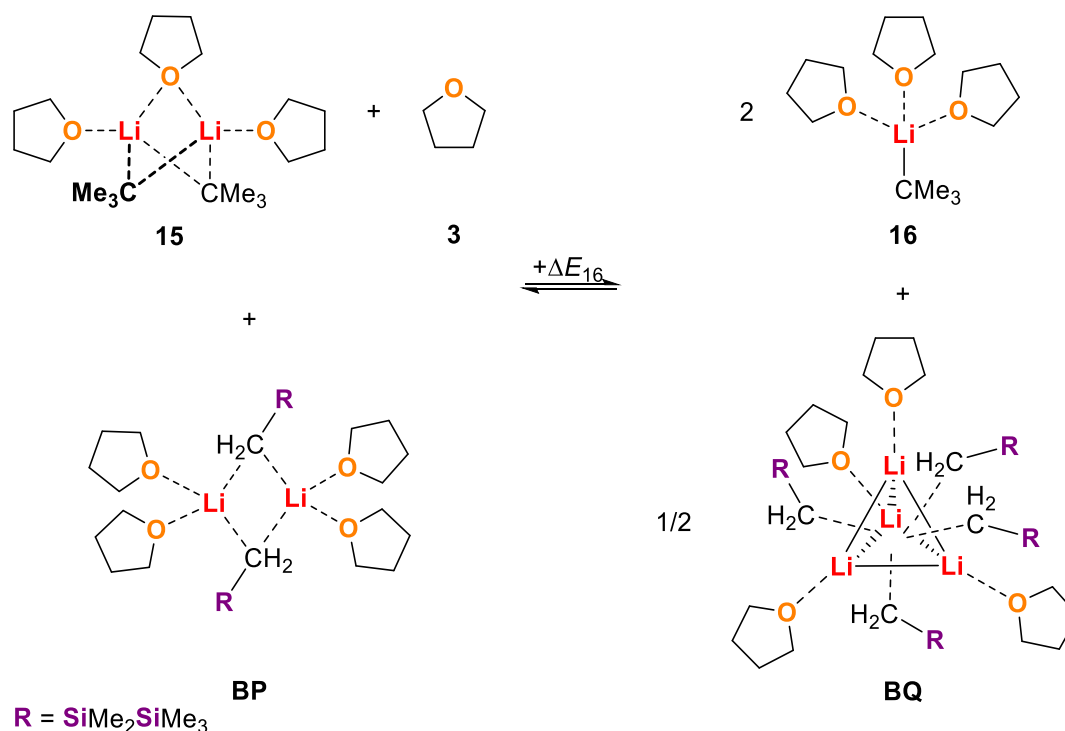


Schema 4.14: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von (Trimethylsilyl)-dimethylsilylmethylithium mit zwei Äquivalenten THF.

In den vorgestellten Vergleich wird zudem die Veränderung der Aggregation von *tert*-Butyllithium im Ablauf der Reaktion mit eingebunden. Dazu wird das in Schema 4.15 gezeigte Gleichgewicht betrachtet, welches sich ebenfalls auf die Verwendung von zwei Äquivalenten THF bezieht.

Zunächst sollte herausgestellt werden, dass sich wie zu Beginn des Kapitels erläutert in den quantenchemisch berechneten lithiierten Intermediatsstrukturen eine Bindungsverlängerung der

Si–Si-Bindung von durchschnittlich 0.011 Å abzeichnet. Im Vergleich zu den Si–Si-Bindungen in den betrachteten Übergangszuständen, welche um durchschnittlich 0.017 Å verlängert vorlagen, sind die Si–Si-Bindungen in den Intermediaten jedoch weniger stark verlängert. Dies deutet darauf hin, dass die Si–Si-Bindungsverlängerung in den Übergangszuständen nicht ausschließlich auf die entstehende negative Ladung an einer der Methylgruppen zurückzuführen ist. Eine bevorzugte Stellung in einer antiperiplanaren Anordnung der Silylgruppe zum ladungstragenden, carbanionischen Zentrum konnte weder in den Übergangszuständen noch in den Intermediatsstrukturen identifiziert werden, was gegen eine Stabilisierung über negative Hyperkonjugation spricht. Zudem sollte der Einfluss auf die Bindungslängen im Falle einer negativen Hyperkonjugation größer ausfallen.



Schema 4.15: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von (Trimethylsilyl)-dimethylsilylmethylithium und *tert*-Butyllithium in Gegenwart von zwei Äquivalenten THF bezogen auf die Anzahl der Lithiumkationen.

Für eine energetische Betrachtung der Aggregation des lithiierten Hexamethyldisilans sind die Werte der Energiebarrieren ΔE_{14} , ΔE_{15} und ΔE_{16} aus den Gleichgewichten in den Schemata 4.14 und 4.15 in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die relativen Energien beziehen sich dabei auf die Seite der Gleichgewichte auf denen die Dimerstruktur **BP** steht.

Die Anwendung eines Lösungsmittelmodells fällt bei den betrachteten Gleichgewichten erneut nicht sehr stark ins Gewicht. Im Fall der Aggregation des lithiierten Hexamethyldisilans ohne *tert*-Butyllithium zeigt sich eine klare Bevorzugung des dimeren Aggregates **BP**, welches gegenüber der Bildung des postulierten Monomers **BR** und einem Viertel des Tetrameres **BQ** um durchschnittlich $-18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt ist. Die Erhöhung des Aggregationsgrades von **BP** nach **BQ** unter der Freigabe von zwei THF-Molekülen ist mit einem Energieaufwand von etwa $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbunden. Somit sollte nach einem vollständigen Umsatz mit zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran und der geltenden Analogie der Silyl-stabilisierten Carbanionen in ihrem Aggregationsverhalten das Dimer **BP** in Gegenwart von zwei Äquivalenten THF vorliegen.

Die Präsenz von *tert*-Butyllithium im Verhältnis von eins zu eins zum lithiierten Intermediat von Hexamethyldisilan sorgt bei Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran für die Bildung der monomeren Spezies **16** und dem Tetramer **BQ** mit einem Energiegewinn von etwa $-19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was den Fortgang der Reaktion verlangsamen sollte und somit auch den experimentell beobachteten

höheren Umsatz bei der Verwendung von 1.5 Äq. THF erklärt. In diesem Fall ist insgesamt weniger Tetrahydrofuran im System, was das Gleichgewicht in Schema 4.15 auf Seite der vermutlich reaktiveren, dimeren Spezies verschiebt.

Tabelle 4.9: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von $\text{TMSSiMe}_2\text{CH}_2\text{Li}$ und $t\text{-BuLi}$ mit zwei Äquivalenten THF. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit den Lösungsmitteln n -Pentan und THF. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich auf die Seite der Gleichgewichte aus den Schemata 4.14 und 4.15, in denen ein ganzes Aggregat von **BP** steht.

Energiedifferenz	ΔSCF [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	ΔH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$\Delta G_{298.15 \text{ K}}$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
ΔE_{14}	+21	+20	+16
ΔE_{15}	+51	+43	-15
ΔE_{16}	-25	-23	+14
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit n-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_{14}	+19	+17	+14
ΔE_{15}	+47	+39	-12
ΔE_{16}	-26	-22	+23
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_{14}	+21	+20	+12
ΔE_{15}	+48	+40	-15
ΔE_{16}	-20	-16	+24
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit n-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_{14}	+21	+21	+18
ΔE_{15}	+50	+43	-9
ΔE_{16}	-18	-14	+23
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit THF als Lösungsmittel			
ΔE_{14}	+13	+12	+6
ΔE_{15}	+44	+37	-14
ΔE_{16}	-24	-18	+22

Nach der nun intensiven Vorstellung dreier Silyl-basierender Substrate und deren Lithiierung mit Hilfe der vermutlich reaktiveren Mischung aus $t\text{-BuLi}$ und stöchiometrischen Mengen Tetrahydrofuran, soll im folgenden Kapitel kurz das Spektrum der Reaktivität um vier organische Moleküle erweitert werden. Dazu wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, 1-Pentin und (-)- β -Pinen verwendet, von denen sich letzteres bislang nur mit LOCHMANN-SCHLOSSER-Basen umsetzen ließ.^[77c]

4.1.1.4 Umsetzung organischer Substrate

Für eine spätere Untersuchung der möglichen reaktiven Spezies in Lösung sollte die Stabilität von Benzol und Toluol als klassische NMR-Lösungsmittel gegenüber dem reaktiven Gemisch aus $t\text{-BuLi}$ und wenig THF untersucht werden. Zudem sollte das Spektrum auf weitere ungesättigte organische Substrate erweitert werden. Der Grund für die Wahl ungesättigter, organischer Verbindungen war, dass auf diese Weise eine leicht LEWIS-basische Funktionalität durch die C–C-Mehrfachbindung entsteht. Eine Deprotonierung einer gesättigten Kohlenwasserstoffverbindung sollte nach dem CIP-Effekt ohne Weiteres nicht möglich sein, da es für diese Verbindungen keine Triebkraft für die Bildung eines Prälithierungskomplexes gibt.

Die jeweiligen organischen Substrate Benzol, Toluol und 1-Pentin wurden für die Deprotonierung auf 0 °C in n -Pentan vorgelegt. Nach der Zugabe der äquivalenten Menge an THF wurde das Gemisch mit *tert*-Butyllithium versetzt und die entstandene gelbliche Suspension für drei Stunden bei 0 °C

gerührt. Die entstandenen lithiierten Verbindungen wurden auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Chlordimethylphenylsilan abgefangen und über Nacht gerührt (vgl. Schema 4.3). Zur Kontrolle des Einflusses des gebildeten Aggregates wurden die Reaktionen ebenfalls mit THF als Lösungsmittel durchgeführt. Die Umsetzung des (–)- β -Pinens erfolgte wie beschrieben bis zur Umsetzung der lithiierten Intermediate. Für diesen Schritt wurde Chlortrimethylsilan verwendet. Neben den Produkten wurden dabei die in Abbildung 4.11 gezeigten Nebenprodukte identifiziert. Im Fall des (–)- β -Pinens kam es zur Ausbildung der zu **161** und **167** analogen Verbindungen mit einer Trimethylsilylgruppe.

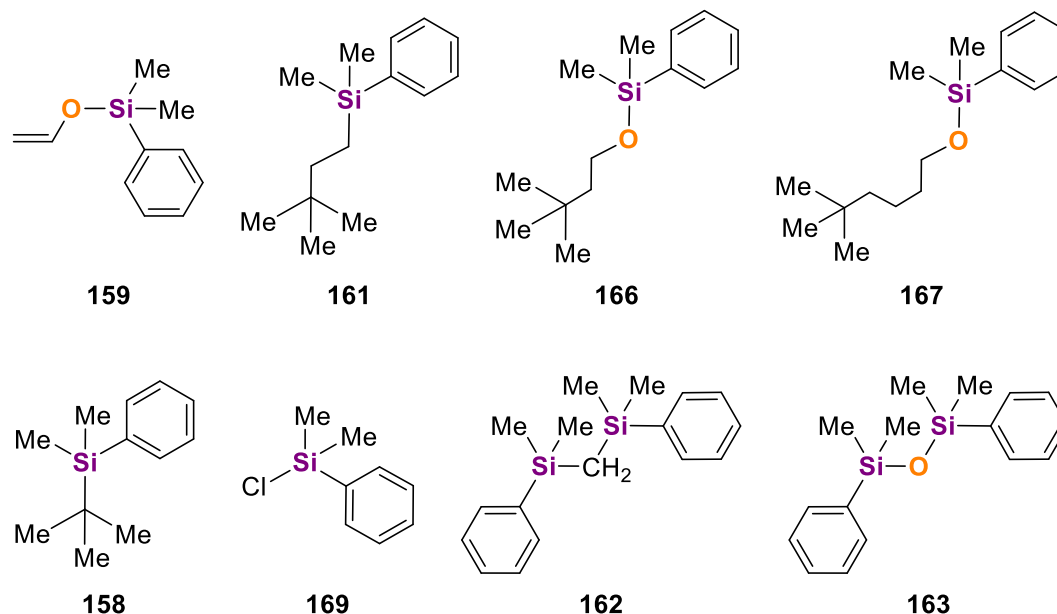


Abbildung 4.11: Identifizierte Nebenprodukte bei den Umsetzungen von Benzol und Toluol mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an THF.

Bei der Verwendung von 1-Pentin und (–)- β -Pinen wurde anhand der zuvor durchgeführten Berechnungen nur die Umsetzung mit 1.7 Äq. THF in *n*-Pentan durchgeführt. Dabei wurde bei der Umsetzung des 1-Pentins neben einem einfach und einem zweifach substituierten Produkt nur das Siloxan **163** beobachtet, woraus sich ein quantitativer Umsatz nach der Methodik aus den Textblöcken 4.1 und 4.2 ergibt. Die erhaltenen Produkte **187** und **188** entstanden in einem Verhältnis von 85 : 15 und sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Da keine Nebenprodukte auch auf Basis des THF zu beobachten waren kann von einer sehr schnellen Reaktion ausgegangen werden. Zwar ist die Deprotonierung des endständigen Protons an der C–C-Dreifachbindung durch eine höhere C–H-Acidität vereinfacht. Die zweite Deprotonierung ist jedoch unerwartet und spricht erneut für eine hohe Reaktivität des überbrückten Dimers. Dabei ist denkbar, dass die Deprotonierungen ausgehend von derselben Vorkoordination ablaufen könnte. Somit sollte diese zweite Deprotonierung auf Basis einer monomeren Struktur nicht auftreten. Diese Überlegung wird in Kapitel 4.2.2.3 erneut aufgegriffen und verifiziert.

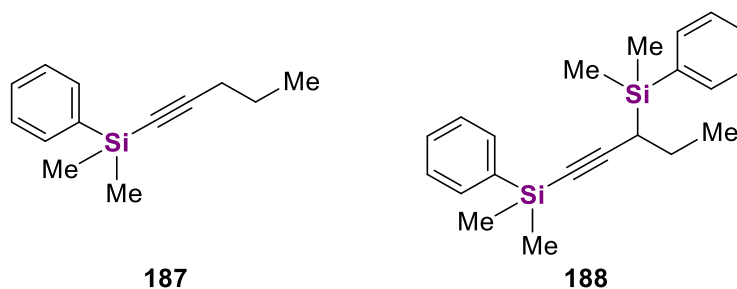


Abbildung 4.12: Beobachtete Produkte bei der Umsetzung von 1-Pentin mit *t*-BuLi und 1.7 Äq. THF.

Im Fall des (-)- β -Pinens wurde auf Grund der bisherigen Beobachtungen eines Umsatzes lediglich unter Verwendung einer LOCHMANN-SCHLOSSER-Base ebenfalls nur eine Umsetzung mit 1.7 Äq. THF durchgeführt.^[77c] Dabei zeigte sich die Bildung eines Produktes, welches jedoch nicht eindeutig einer Struktur zugeordnet werden konnte. Die wahrscheinlichsten Positionen einer Deprotonierung sind in Abbildung 4.13 in Form der möglichen lithiierten Intermediate dargestellt.

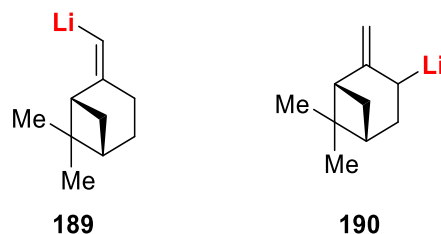


Abbildung 4.13: Wahrscheinlichste lithiierte Intermediate des (-)- β -Pinen bei Umsetzung mit *t*-BuLi und 1.7 Äq. THF.

Eines der wahrscheinlichsten lithiierten Intermediate ergibt sich aus den schon referenzierten Vorarbeiten von L. BRIEGER aus der eigenen Arbeitsgruppe. Dieser konnte das entsprechende abgefangene Produkt basierend auf dem Intermediat **190** nachweisen. Da die Synthese allerdings mit Hilfe einer LOCHMANN-SCHLOSSER-Base durchgeführt wurde, wird von der Bildung eines Kaliumhaltigen Intermediate ausgegangen, welches durch die Konjugation der Doppelbindung in **190** stärker abgesättigt wird. Beim Kalium handelt es sich im Vergleich zum Lithium um ein größeres und weicherer Kation, woraus sich eine stärkere Tendenz hin zu höheren Haptizitäten in der Koordination an carbanionische Zentren ergibt. Folglich ist beim formalen Austausch der Lithiumzentren durch Kaliumzentren in Abbildung 4.13 das rechts gezeigte Intermediat **190** deutlich stabiler. Für Intermediat **189** spricht, dass in diesem Fall das vermutlich C–H-acidere Proton abgespalten wurde, um das lithiierte Intermediat auszubilden. Zudem passt im Vergleich der erhaltenen GC/EI-MS-Spektren die Aufspaltung des identifizierten Produktes nicht zu der von L. BRIEGER, was ein Indiz dafür ist, dass die LOCHMANN-SCHLOSSER-Base eine andere Regioselektivität in der Reaktion aufweist, wie sie bereits in vielen weiteren Fällen unter Verwendung allylischer Systeme in der eigenen Arbeitsgruppe nachgewiesen werden konnte.^[77c,144]

Jedoch bietet die Verwendung von *tert*-Butyllithium mit 1.7 Äq. Tetrahydrofuran keine gute Alternative zur selektiven Funktionalisierung des (-)- β -Pinens, da bezogen auf das Edukt lediglich ein Umsatz von 5% erzielt werden konnte. Dennoch ist bei der geringen LEWIS-Basizität und des erhöhten sterischen Anspruchs gegenüber dem 1-Pentin die Tatsache, dass überhaupt eine Reaktion stattfand, als unerwartet herauszustellen. Erneut zeigt sich eine erhöhte Reaktivität bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen an THF, welche anhand des Benzols und des Toluols weiterführend erläutert wird. Das in Abbildung 4.14 dargestellte Diagramm zeigt die Umsätze des Benzols und des Toluols jeweils in Abhängigkeit von der verwendeten Menge an Tetrahydrofuran. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass es durch die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an THF zu einer deutlichen Reaktivitätssteigerung des *tert*-Butyllithiums kommt. Dabei ist anzumerken, dass die Umsätze des Toluols um einiges höher sind, als die des Benzols unter vergleichbaren Bedingungen. Dies kann dadurch begründet werden, dass die negative Ladung in einem Benzylianion durch die mesomeren Effekte des Phenylrings deutlich besser stabilisiert werden kann. Ein weiterer Grund könnte in der Planarität des Benzols liegen. Da die Vorstellung eines Übergangszustandes einer Deprotonierung auf einer linearen Protonenübertragung basiert, ist ein starres planares System prinzipiell von Vorteil für einen günstigen Übergangszustand. Diese Annahme gilt allerdings nur, wenn die Vorkoordination entsprechend angeordnet ist und wie im Fall des DoM-Effektes über eine dirigierende Gruppe am Aromaten erfolgt. Benzol und Toluol weisen diese dirigierenden Gruppen nicht auf. In diesem Fall verläuft die Vorkoordination der Annahme nach über eine π -Li-Wechselwirkung, welche verschiedene Haptizitäten aufweisen könnte. Da jedoch die relative Ausrichtung des Phenyl- bzw. Benzolrings in diesen Vorkoordinationen unabhängig von der

Haptizität orthogonal zur Koordinationsrichtung liegt, befinden sich im Fall des Benzols auch alle zu abstrahierenden Protonen auf dieser orthogonalen Ebene, was für die Deprotonierung nur einen eingeschränkten Zugang des carbanionischen Zentrums zu diesen bedeutet.

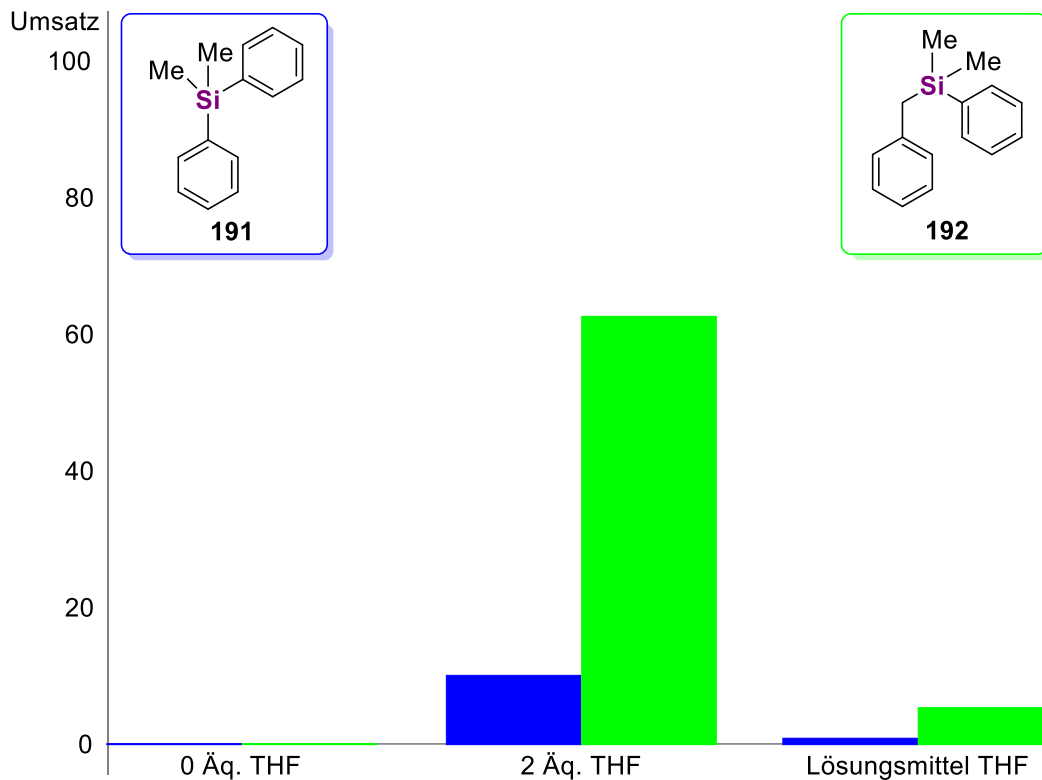
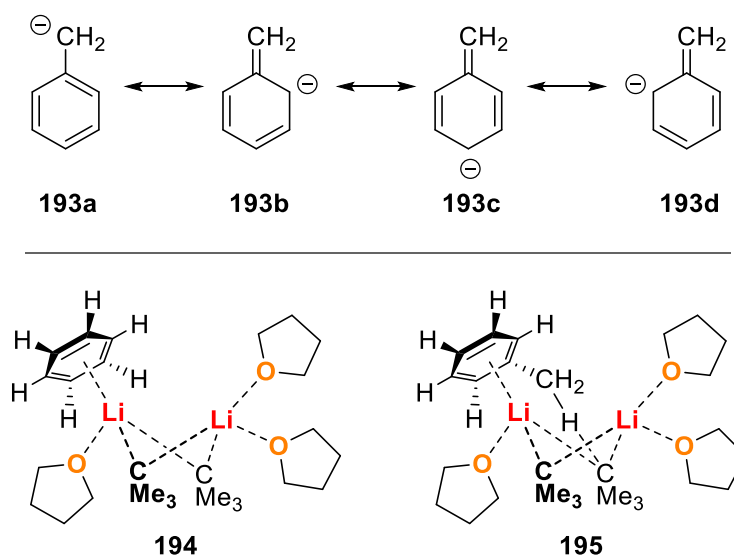


Abbildung 4.14: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Benzol bzw. Toluol mit *t*-BuLi und unterschiedlichen Mengen an THF.

Beim Toluol ist die Methylgruppe am Phenylring hingegen frei drehbar, woraus sich leichter eine günstige Übergangszustandsgeometrie ergeben kann, was somit die Reaktionsbarriere signifikant verringern sollte. Eine schematische Verdeutlichung der jeweiligen Effekte ist in Schema 4.16 dargestellt.



Schema 4.16: Oben: Stabilisierung einer negativen Ladung in Benzylposition durch Mesomerie. Unten: Schematischer Vergleich der möglichen Vorkoordinierungen des Benzols (links: **194**) und des Toluols (rechts: **195**) an das reaktive überbrückte Dimer **15** nach Umklappen des überbrückenden THF-Moleküls.

Nachdem anhand mehrerer Substrate die erhöhte Reaktivität des *tert*-Butyllithiums bei Verwendung stöchiometrischer Mengen Tetrahydrofuran im Experiment gezeigt werden konnte und auch diese Befunde durch quantenchemische Berechnungen und mechanistische Hypothesen untermauert werden konnten, bleibt zur Vervollständigung des Verständnisses der reaktiven Mischung eine Aggregationsstudie in Lösung. Die intuitiv erste Wahl für solche Untersuchungen fällt auf die NMR-Spektroskopie, weshalb mit dieser die weiterführenden Untersuchungen zur Aggregation von *t*-BuLi mit THF begonnen wurden.

4.1.2 Weiterführende Untersuchungen zur Aggregation

Aus der Literatur ist bekannt, dass *tert*-Butyllithium in einer Lösung aus Tetrahydrofuran als Monomerstruktur vorliegt. In den aus dem Jahre 1987 stammenden Untersuchungen von BAUER *et al.* wurde dieser Aggregationsgrad anhand von der im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachteten ^7Li - ^{13}C -Kopplung bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Dazu wurde eine 1.4 M Lösung von *tert*-Butyllithium in THF- d_8 hergestellt, welche im ^7Li - und im ^1H -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett zeigte. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte ein Quartett aus der Kopplung des Lithiums ($J(^7\text{Li}) = 3/2$) mit dem carbanionischen Zentrum beobachtet werden. Auf vergleichbare Art und Weise ist die Aggregation vieler weiterer Lithiumalkyle in Lösung nachgewiesen worden, weshalb zu Beginn ein analoger Versuch gestartet wurde.^[51]

4.1.2.1 NMR-Untersuchungen von **15**

Zur Untersuchung inwiefern **15** auch in Lösung vorliegt, wurde zunächst die handelsübliche 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan verwendet und mit zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran- d_8 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt. Dabei wurde für ein möglichst intensives Signal des carbanionischen Zentrum die höchste, mögliche Konzentration verwendet. Indem 0.46 mL der kommerziellen Lösung mit 0.14 mL THF- d_8 vermischt wurden, wodurch eine 1.46 M Lösung entstehen sollte, welche folglich eine vergleichbare Konzentration zu der von BAUER *et al.* ergibt. Jedoch fiel in der Kälte direkt gelber mikrokristalliner Feststoff aus, welcher sich auf der gegebenen Temperatur auch durch starkes Schütteln nicht lösen ließ. Da eine Erhöhung der Menge an Tetrahydrofuran auf Basis der quantenchemischen Berechnungen und der mechanistischen Annahmen zu einer Deaggregation des überbrückten Dimers **15** zu der von BAUER *et al.* beobachteten Struktur **16** führen würde, ist die Verwendung von deuteriertem THF als NMR-Locksubstanz nicht zielführend.^[51]

Da auch alle anderen LEWIS-basischen NMR-Lösungsmittel einen ähnlichen Effekt haben sollten, muss ein unpolares aprotisches Lösungsmittel gewählt werden. Aus den vorangegangenen Untersuchungen der organischen Substrate ist zudem deutlich geworden, dass die Verwendung eines ungesättigten NMR-Lösungsmittels für die Untersuchung ebenfalls unzureichend ist. So fiel die Wahl auf *n*-Pentan- d_{12} , welches zwar sehr kostspielig ($111.2\text{ €} \cdot \text{g}^{-1}$, Sigma Aldrich^[145]) ist, aber im Vergleich zu den günstigeren Alternativen wie Cyclohexan- d_{12} über einen niedrigen Gefrierpunkt verfügt.

In einem zweiten Anlauf wurden nun zunächst selektiv Kristalle des überbrückten Dimers **15** in *n*-Pentan durch das Mischen von *t*-BuLi mit zwei Äquivalenten THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Aus diesem Kristallisationsansatz wurden auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine kleine Menge an Kristallen entnommen, in einem YOUNG-Tube vorgelegt, unter Vakuum getrocknet und anschließend versucht in deuteriertem *n*-Pentan aufzunehmen. Dabei zeigte sich erneut eine äußerst schlechte Löslichkeit der Einkristalle. Durch starkes Schütteln war jedoch die kurzzeitige Bildung einer Suspension erkennbar, woraus sich die Hoffnung einer Nachweisbarkeit von **15** in NMR-Experimenten bildete.

Um die Wahrscheinlichkeit einer ausreichenden Lösung des Niederschlages zu erhöhen, wurde die Temperatur des NMR-Gerätes bereits für die erste Messung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, auf welcher **15** in vorangegangenen Studien aus der eigenen Masterarbeit eine ausreichende Stabilität zeigte. Zudem wurde die Probe vor dem Einsetzen in das Spektrometer erneut intensiv geschüttelt und vor

Aufnahme des ersten Spektrums für zehn Minuten auf der Messtemperatur rotiert. Anschließend wurden ^1H -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Im ^7Li -Spektrum konnte ein Signal detektiert werden, jedoch waren die *tert*-Butylgruppen weder im Protonen- noch im Kohlenstoffspektrum zu erkennen. Der Verdacht lag nahe, dass dies an der unzureichenden Löslichkeit der Probe, die in allen Reaktivitätsstudien sich ebenfalls als gelbliche Suspension zeigte, liegt. Somit wurde die Messtemperatur erneut erhöht und durch das Rotieren der Probe zusätzlich Energie ins System gegeben, um den Lösungsprozess zu ermöglichen. Nach Wiederholung der Experimente bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten keine signifikanten Veränderungen in allen gemessenen Spektren beobachtet werden, wie sich in Abbildung 4.15 an der Darstellung der erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren zeigt.

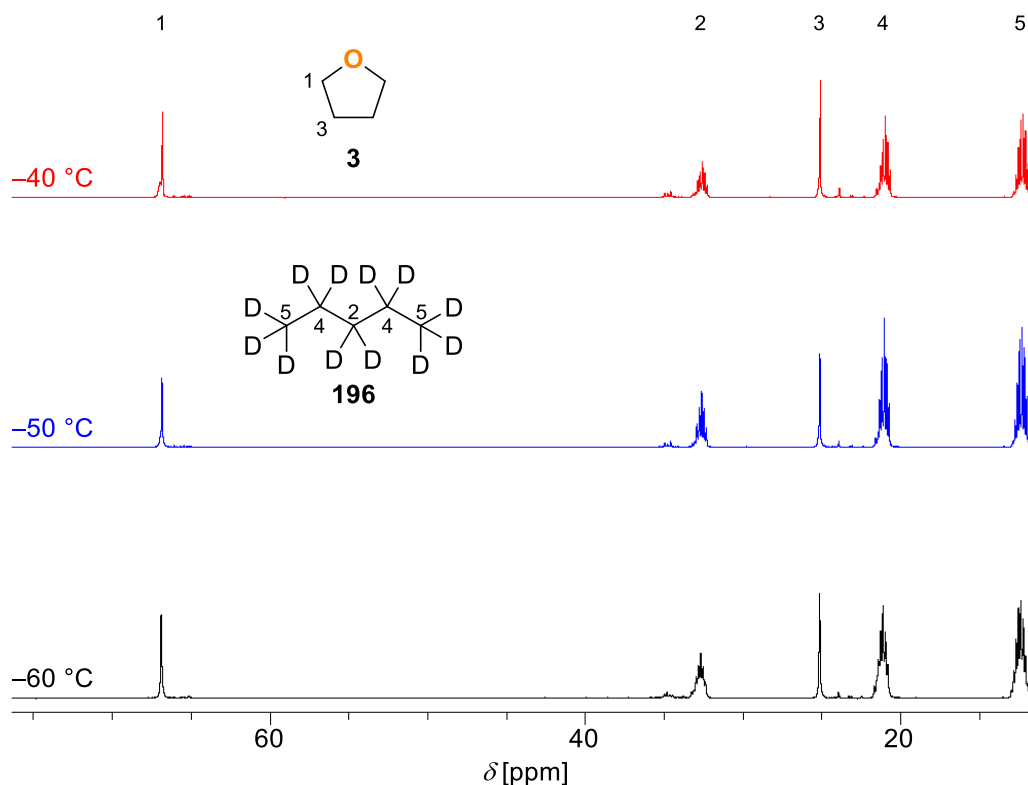


Abbildung 4.15: Darstellung und Zuordnung der erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren in *n*-Pentan- d_{12} beim Versuch des Nachweises von **15** in Lösung unter schrittweiser Erhöhung der Temperatur.

In allen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich die Signale lediglich der verwendeten Locksubstanz und übrigen THF zuordnen, welches bei der Trocknung der Kristalle nicht abgezogen werden sollte, um diese nicht zu beschädigen. Zwar deutet das Signal im ^7Li -NMR-Spektrum darauf hin, dass auch ein kleiner Teil eines Lithium-haltigen Aggregates in Lösung vorliegt. Ohne eine Identifikation des zugehörigen Anions erfüllen weiterführende Untersuchungen jedoch keinen Zweck.

Diese wären ein NOESY- oder ein DOSY-NMR-Experiment, um die Kopplung des Lithiums zu den Methylgruppen des Carbanions nachzuweisen, oder die Größe des so nachgewiesenen Aggregates mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten abschätzen zu können. Dabei sei an dieser Stelle noch betont, dass ein Diffusionsexperiment einer nicht homogenen Lösung ohnehin sehr fehleranfällig ist, und selbst bei ausreichender Löslichkeit des gelben Niederschlags nur in einer deutlich stärkeren Verdünnung durchführbar wäre.

Die Probleme der Löslichkeit lassen sich jedoch auch nicht durch den Wechsel des Lösungsmittels aufheben, da die Anforderungen an dieses zum Nachweis von **15** durch die beobachtete Reaktivität sehr hoch sind. Lediglich andere aprotische unpolare Lösungsmittel, welche einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen und in der Lage sind polare Verbindungen zu lösen, kommen in Frage. Die nächstbesten Kandidaten neben *n*-Pentan- d_{12} wären somit *n*-Hexan- d_{14} und *n*-Butan- d_{10} , wobei

letzteres zwar die vergleichbar günstigere Alternative ($735 \text{ €} \cdot \text{L}^{-1}$, *Sigma Aldrich*^[146]) darstellt, durch seine hohe Flüchtigkeit und den Siedepunkt bei etwa -0.5 °C jedoch sehr schwierig zu händeln ist. Die Verwendung von *n*-Hexan-*d*₁₄ würde sowohl den Preis ($244 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1}$, *Sigma Aldrich*^[147]) der Experimente erneut steigern, als auch die Löslichkeitsprobleme voraussichtlich nicht verbessern.

Um dennoch einen Einblick in die Situation in der Suspension zu bekommen, müsste es möglich sein, das heterogene Gemisch zu rühren. Der starke mechanische Einfluss würde somit den Niederschlag verwirbeln und in den Messbereich des NMR-Gerätes bringen. Da der starke Magnet innerhalb des NMR-Spektrometers die Verwendung klassischer, magnetischer Rührkerne nicht nur unmöglich, sondern sogar gefährlich macht, sollte zur Verfolgung der Aggregation eine andere *in situ* Spektrometrie verwendet werden. Dazu wurde die im eigenen Arbeitskreis jüngst etablierte *in situ* FOURIER-Transformation InfraRot (kurz: FTIR) Spektroskopie als mögliche Lösung angesehen, welche im folgenden Kapitel zunächst kurz vorgestellt wird.^[77c,148]

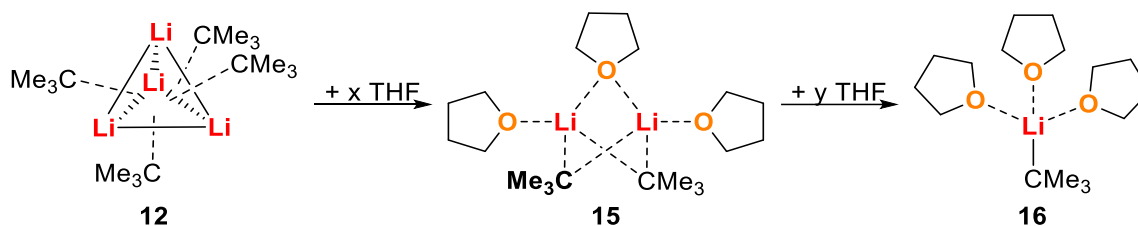
4.1.2.2 *In situ* FTIR-Untersuchungen von **15**

Bei der *in situ* FTIR-Spektroskopie handelt es sich um eine Vibrationsspektroskopie, welche durch eine Sonde innerhalb eines klassischen Reaktionsgefäßes in der Lage ist, ablaufende Prozesse wie Reaktionen, Aggregationsveränderungen, Komplexierungen etc. anhand der Veränderungen im FTIR-Spektrum zu verfolgen. Dazu wird in einem gesetzten Zeitintervall je ein FTIR-Spektrum über den Spektralbereich 650 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} aufgenommen. Ein klarer Vorteil der Methodik ist dabei, dass neben einer großen Temperaturspanne von 200 °C bis -80 °C auch eine große Bandbreite an IR-aktiven Verbindungen vermessen werden können. Zudem zeichnet sich die verwendete Sonde durch eine hohe chemische Resistenz auf und ist gegenüber Lithiumalkylen vollkommen inert. Ein weiterer Vorteil, welcher vor allem in dieser Untersuchung relevant sein wird, ist, dass die Aufnahme der FTIR-Spektren nur an der Spitze der Sonde erfolgt. Folglich ist die Verwendung eines klassischen Rührkerns zur Homogenisierung der Messlösung nicht nur möglich, sondern in den meisten Fällen auch nötig, um präzise Aussagen über die gesamte Lösung treffen zu können.

Nach Vorstellung der Vorteile scheint die *in situ* FTIR-Spektroskopie die ideale Methode zum Nachweis von **15** in Lösung. Da jedoch eine Suspension gebildet wird, muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Identifikation von festen Partikeln in einer flüssigen Phase mittels FTIR-Spektroskopie nur sehr eingeschränkt möglich ist. Folglich sollte durch möglichst starkes Rühren der Suspension der Anteil an gelöster Komponente gesteigert werden. Zudem ist ein zweifelsfreier Nachweis im Fall der Infrarot-Spektroskopie nur selten zu beobachten. Grund dafür ist, dass die Zuordnung von charakteristischen Banden ohne einen direkten Vergleich mit einem Referenzspektrum einer Reinkomponente nur bedingt möglich ist. Außerdem kann im Fall der *in situ* FTIR-Spektroskopie davon ausgegangen werden, dass durch die Beobachtung eines dynamischen Prozesses in Lösung die Banden nicht exakt mit denen aus Literaturquellen übereinstimmen müssen. Auch die Unterscheidbarkeit der unterschiedlichen *tert*-Butyllithium-THF-Strukturen kann auf Grund der chemischen Äquivalenz der auftretenden Bindungen voraussichtlich nur an wenigen Banden erfolgen. Zuletzt sei anzumerken, dass selbst bei einer Übereinstimmung von vielen experimentellen Banden mit simulierten theoretischen Banden aus quantenchemischen Berechnungen, ein endgültiger Nachweis nicht über diese Methode erbracht werden kann, solange kein experimentelles Reinspektrum vorhanden ist, welches im Fall von **15** unter den gegebenen Eigenschaften nicht messbar ist. Die Aussage dieser Untersuchungen kann folglich nur schwache bis starke Indizien für das Verhalten des *tert*-Butyllithiums in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an Tetrahydrofuran liefern, welche im Anschluss durch weiterführende Experimente validiert werden müssen.

Zunächst sollte das Aggregationsverhalten des *tert*-Butyllithiums mit THF im Gesamtbild betrachtet werden. Dazu galt es die Hypothese von drei gebildeten Strukturen bestätigen zu können, indem im

Verlauf des Experimentes auch drei Aggregationen nachgewiesen werden. Die zu überprüfende Abfolge der Aggregation ist in Schema 4.17 dargestellt.



Schema 4.17: Antizipiertes Aggregationsverhalten des *tert*-Butyllithiums mit dem Liganden Tetrahydrofuran in unpolarer Lösung. Die Mengenangaben x und y sollen im Verlauf des Experimentes ebenfalls identifiziert werden.

Zunächst ist somit von Bedeutung die Anzahl der gebildeten Aggregate in Lösung bzw. Suspension nachzuweisen bevor die Frage geklärt werden kann, welche Aggregate gebildet werden. Dazu wurde in einem Reaktionsgefäß zunächst *n*-Pentan vorgelegt und dieses als Hintergrundspektrum (engl.: *background*) auf etwa -70 °C vermessen. Dieses Spektrum wurde als Hintergrund von allen weiteren gemessenen FTIR-Spektren abgezogen. Nach der Zugabe von *tert*-Butyllithium und dem Nachweis der tetrameren Spezies **12** anhand der charakteristischen Banden, die bereits in anderen Studien der eigenen Arbeitsgruppe für dieses Aggregat beobachtet werden konnten [77c,148a], wurden in acht Schritten je ein halbes Äquivalent Tetrahydrofuran zugegeben und die resultierende gelbe Suspension in einem Zeitintervall von fünfzehn Sekunden vermessen. Die Zugabe des Tetrahydrofurans erfolgte jeweils nach zehn Minuten. Während der gesamten Messzeit wurde die Suspension stark gerührt und unterhalb einer Temperatur von -60 °C gehalten, um auftretende Nebenreaktionen zu vermeiden, welche die Beobachtung der Aggregate verfälschen könnten.

In den Untersuchungen konnten drei Spezies identifiziert werden, die in direktem Zusammenhang zueinander zu stehen scheinen. Bei der zeitlich gesehen ersten auftretenden Verbindung handelt es sich, wie bereits erwähnt, um das tetramere Aggregat **12** des *tert*-Butyllithiums, welches sich durch eine charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 2785$ cm^{-1} auszeichnet. Diese Bande beruht vermutlich auf einer C–H-Valenzschwingung an den am carbanionischen Zentrum gebundenen Methylgruppen. Diese Bande verschiebt sich nach der ersten Zugabe von Tetrahydrofuran und eine weitere vermutliche C–H-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2739$ cm^{-1} entsteht (s. Abbildung 4.16). Dies spricht für eine Veränderung der Koordination des *t*-BuLi und somit für die Bildung eines anderen Aggregates.

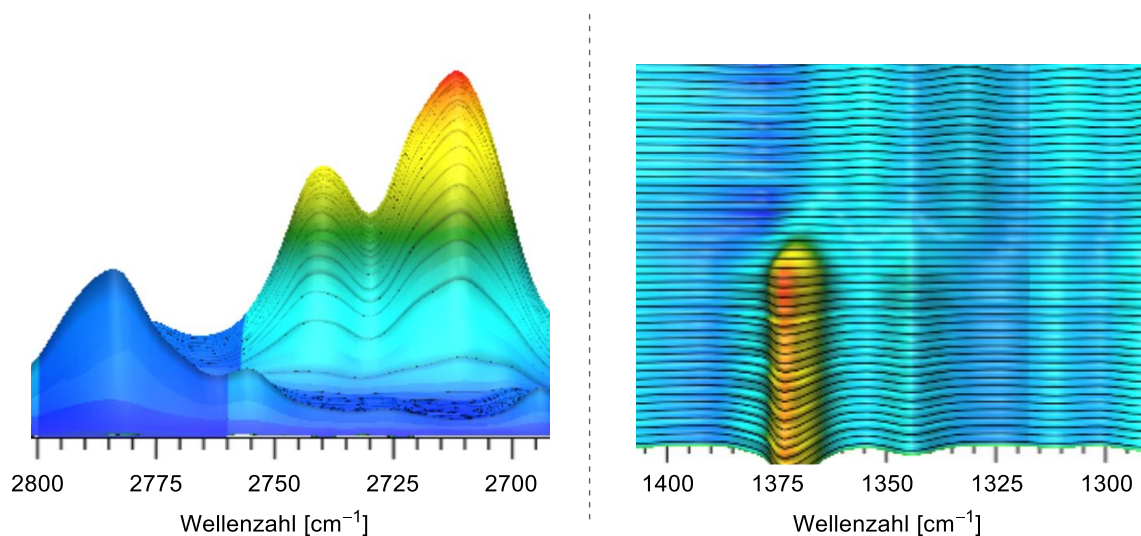


Abbildung 4.16: Links: Veränderung des Wellenzahlenbereiches im Bereich der C–H-Valenzschwingung von 2700 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} rund um die erste Zugabe von einem halben Äquivalent THF. Rechts: Veränderung

des Wellenzahlenbereiches im Bereich der $-\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung und der C–O–C-Valenzschwingung von 1300 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} rund um die fünfte Zugabe von einem halben Äquivalent THF.

Eine ähnliche Veränderung ist nach der fünften Zugabe von THF im Bereich der $-\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen der Methylgruppen am carbanionischen Zentrum zu sehen (s. Abbildung 4.16). Dieser Wellenzahlbereich ist zudem charakteristisch für C–O–C-Valenzschwingungen von Ethern, womit eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Bande bei $\tilde{\nu} = 1332\text{ cm}^{-1}$ nicht möglich war. Diese Bande zeigt jedoch die Bildung einer dritten Spezies und bleibt bis zum Ende des Experimentes bestehen, auch wenn die Intensität etwas abflacht. Ein Grund dafür kann neben der zunehmenden Probenmenge, womit eine Konzentrationssenkung des beobachteten *tert*-Butyllithiums einhergeht, auch die Methodik sein. Da, wie in Abbildung 4.16 gut zu erkennen, die beobachteten Signale nicht basisliniengetrengt zu betrachten waren, wurde eine Integration der Signale vermieden und stattdessen die Intensität beobachtet. Dabei fällt zudem auf, dass die maximale Intensität der Signale stark variiert, dies könnte ebenfalls an einer geringen Konzentrationssenkung liegen, die entweder durch die Zugabe des Liganden oder durch eine schwächere Löslichkeit der polaren Aggregate entsteht. Die Verwendung von Signalintensitäten ist zudem nicht direkt proportional zur Konzentration der beobachteten Substanz, da durch verschiedene Einflüsse eine Verbreiterung der Signale auftreten kann, die zu einer Intensitätsverringerng führen. Eine strenge Quantifizierung ist somit nicht möglich und die Verhältnisse müssen qualitativ miteinander verglichen werden. Aus dem zeitlichen Verlauf der Signalintensitäten, der in Abbildung 4.17 zu sehen ist, kann dennoch geschlossen werden, dass die drei beobachteten Spezies in direktem Zusammenhang miteinander stehen könnten.

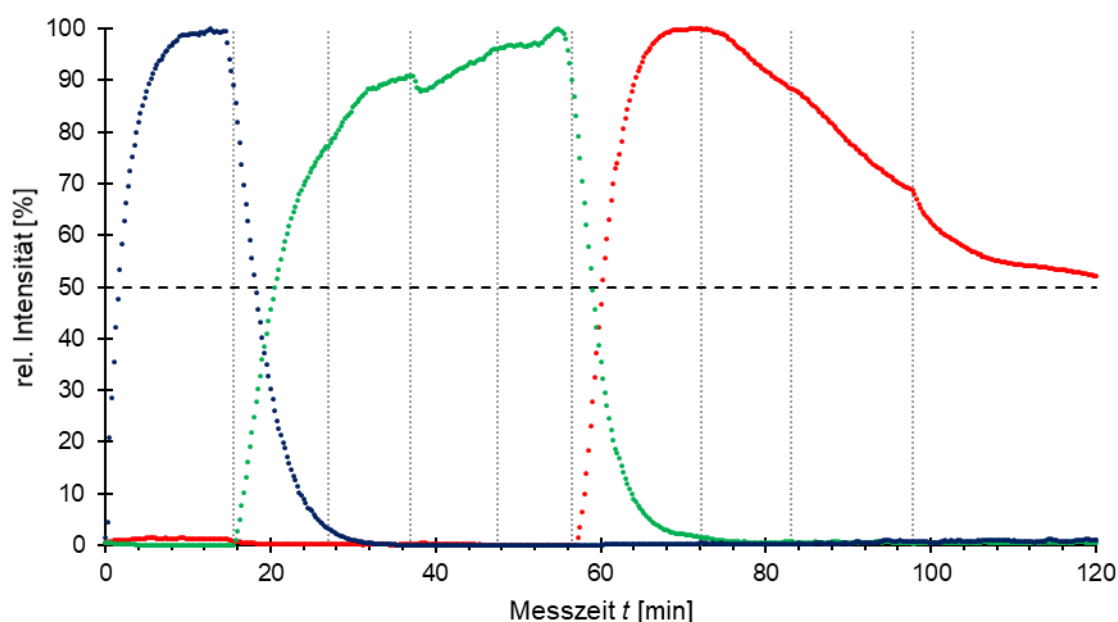


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf der relativen Signalintensitäten der gewählten charakteristischen Banden von **12** ($\tilde{\nu} = 2785\text{ cm}^{-1}$; blau), **15** ($\tilde{\nu} = 2739\text{ cm}^{-1}$; grün) und **16** ($\tilde{\nu} = 1332\text{ cm}^{-1}$; rot). Die Zugabe von je einem halben Äquivalent THF ist durch vertikale gepunktete Striche markiert. Die Zeitskala beginnt mit der Zugabe des *tert*-Butyllithiums.

Dieser direkte Zusammenhang wird noch deutlicher, wenn die Summe der Signalintensitäten des Versuches normalisiert wird. Auf diese Art konnte für die Schnittpunkte der Intensitätsverläufe jeweils ein Wert von in etwa 50% erhalten werden, wie in Abbildung 4.18 erkennbar ist. Die Tatsache, dass in dieser Untersuchung drei Spezies beobachtet werden konnten, die in einem direkten Zusammenhang miteinander zu stehen scheinen, ist ein klares Indiz für die Beobachtung eines Aggregationsverhaltens des *tert*-Butyllithium, welches dem in Schema 4.17 zumindest sehr ähnlich ist. Durch die vorangegangenen Arbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe, sowie der zahlreichen

Untersuchungen von *tert*-Butyllithium im Festkörper und in Lösung ohne Verwendung eines Liganden, kann mit hoher Sicherheit festgehalten werden, dass es sich bei dem ersten beobachteten Aggregat um das Tetramer **12** handelt.^[19,20,23,77c,148a]

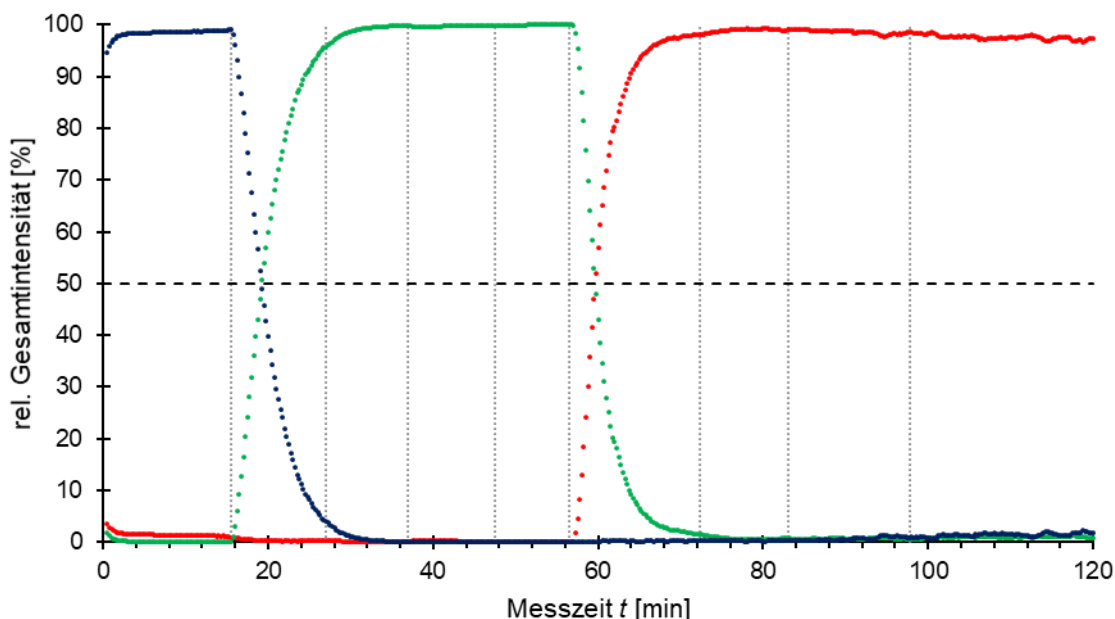


Abbildung 4.18: Zeitlicher Verlauf der relativen Signalintensitäten zur Summe der betrachteten Signale der gewählten charakteristischen Banden von **12** ($\tilde{\nu} = 2785 \text{ cm}^{-1}$; blau), **15** ($\tilde{\nu} = 2739 \text{ cm}^{-1}$; grün) und **16** ($\tilde{\nu} = 1332 \text{ cm}^{-1}$; rot). Die Zugabe von je einem halben Äquivalent THF ist durch vertikale gepunktete Striche markiert. Die Zeitskala beginnt mit der Zugabe des *tert*-Butyllithiums.

Bei der zweiten gebildeten Komponente sollte es sich um die überbrückte Dimerstruktur **15** handeln, welcher eine erhöhte Reaktivität zugesprochen wird, und welche unter ähnlichen Bedingungen im Einkristall erhalten und beobachtet werden konnte. Aus der hohen Analogie von Festkörper und Lösung, liegt dieser Rückschluss nahe. Vor allem die Tatsache, dass es sich in diesem Fall eher um eine Analogie von Festkörper und Suspension handelt, spricht für diese Annahme. Ab der Verwendung von 2.5 Äquivalenten Tetrahydrofuran bildet sich eine dritte Struktur aus. Von der Stöchiometrie und dem chemischen Verständnis her müsste es sich bei dieser Struktur um das Monomer **16** handeln.

Allerdings muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass es durchaus denkbar ist, dass es sich erst bei der dritten Verbindung um das überbrückte Dimer **15** handelt und die vorher ausgebildete Verbindung eine Art intermediäres Aggregat darstellt, welches auf Grund von Packungseffekten oder anderen Einflüssen im Festkörper nicht kristallisiert. Zudem ist auch die Existenz von anderen Aggregaten möglich, welche weder zu **15** noch zu Monomer **16** passen. Des Weiteren ist die genaue Stöchiometrie zur Bildung der beiden Aggregate zwar an deren jeweiligen Maxima in Abbildung 4.17 passend, dennoch ist die starke Abnahme der Signale der vorherigen Spezies nicht intuitiv passend zum chemischen Verständnis eines Gleichgewichtes zwischen zwei Strukturen, sondern spricht für ein höchst dynamisches System, in dem im Extremfall keine der beiden am Gleichgewicht beteiligten Strukturen einzeln identifizierbar ist. In der Beobachtung sollte ein solches Gleichgewicht die Signale verbreitern, was zu einer stärkeren Überlappung der ohnehin sehr ähnlichen Spektren führt und folglich die Aussagekraft des Experimentes schmälert. Folglich sind weitere Nachweise nötig um eine klare Aussage zu erhalten. In diesem Fall wurde die Kristallisation der dritten beobachteten Spezies angestrebt.

4.1.2.3 Kristallisation der Monomerstruktur 16

Auf der Suche nach einem weiteren Argument für die Bildung des überbrückten Dimers **15** in der Suspension wurden Kristallisationsversuche der dritten Spezies aus den FTIR-Untersuchungen durchgeführt. Bei dieser Verbindung handelt es sich höchstwahrscheinlich um das monomere Aggregat **16** des *tert*-Butyllithium, welche von BAUER zunächst postuliert und in der eigenen Arbeitsgruppe von Frau REBECCA SCHEEL im Festkörper erstmalig erhalten werden konnte. Bei dem Versuch der Kristallisation einer lithiierten Spezies des Toluols konnte Frau SCHEEL die Bildung der Einkristalle des Monomers **16** beobachten. In der Durchführung verwendete sie *tert*-Butyllithium zusammen mit *N*-Methylpiperidin in *n*-Heptan in der Mikrowelle. Nach der Deprotonierung des Toluols wurden der Ligand und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF aufgenommen. Dabei konnte neben der monomeren Molekülstruktur des Benzyl-lithiums auch die monomere Molekülstruktur des teilweise nicht reagierten *tert*-Butyllithiums erhalten werden.^[148a]

Inspiziert durch diese Beobachtung folgten eigene Kristallisationsuntersuchungen zur Darstellung derselben Molekülstruktur unter Vermeidung der Verwendung von Mikrowellenstrahlung oder anderer Liganden. Dazu wurde *tert*-Butyllithium vorgelegt und diesem unter Vakuum das handelsübliche Lösungsmittel entzogen. Dabei entstand ein klarer mikrokristalliner Feststoff. Nach Zugabe von drei Äquivalenten Tetrahydrofuran bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ färbten sich die Kristalle gelblich und bildeten äußerst empfindliche Einkristalle der Monomerstruktur **16**, welche sich über den Zeitraum von zwei Tagen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ lagern ließen.

Durch diese Kristallisation aus Tetrahydrofuran konnte gezeigt werden, dass weder die Mikrowellenstrahlung noch der zuvor verwendete Ligand einen Einfluss auf die Bildung der monomeren Spezies hatten. Jedoch fehlt weiterhin ein Nachweis zur Ausbildung der Kristallisation von **16** aus *n*-Pentan und somit auch zur Bildung von **16** in diesem unpolaren Lösungsmittel. Dieser Nachweis erfolgte überraschenderweise bei der Verwendung von zwei Äquivalenten THF in *n*-Pentan.

Was sich zunächst nach einem Widerspruch zu den bisher präsentierten Ergebnissen anhört, stellt sich Schlussendlich als eine Bestätigung dieser dar. Zur Kristallisation von **16** wurde ein eins zu eins Gemisch der beiden bereits vorgestellten Substrate TMS (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *n*-Pentan vermischt und das Reaktionsgefäß anschließend in einem auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten *iso*-Propanol-Kühlbad in die Kristallisationstruhe, welche eine Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist, gestellt. Diese Methode soll für eine langsame Temperaturverringerung innerhalb der Suspension führen, was eine Deprotonierung der Substrate weiterhin ermöglichen, Nebenreaktionen verringern und eine langsame und somit geordnete Kristallbildung fördern soll. In diesem Versuch war es das Ziel mögliche Co-Aggregationen der gebildeten lithiierten Intermediate zu erhalten. Dies war Teil einer Konkurrenzuntersuchung der Reaktivität der einfachen Silane zueinander, worauf in Kapitel 4.3.3.3 eingegangen wird. An dieser Stelle sei nur gesagt, dass der Ablauf der Reaktion durch die Anwesenheit des jeweils anderen Silans nicht gestört wird und sich die gleichen Produkte bilden, woraus auch dieselben angenommenen lithiierten Intermediate abgeleitet werden. Nach einem Tag der Lagerung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten gelbe einkristalline Blöcke beobachtet werden, welche eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigten. Verbindung **16** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.19).

Die Abstände der einfach koordinierenden THF-Moleküle zum Lithiumkation in gezeigten Molekülstruktur von **16** liegen mit durchschnittlich 2.01 \AA am oberen Bereich der charakteristischen Koordinationsabstände von Ethern an gesättigte Lithiumzentren von 1.94 \AA bis 2.01 \AA . Der Ionenkontakt des carbanionischen Zentrums zum Lithiumkation zeigt sich mit $2.1678(12)\text{ \AA}$ ebenfalls im oberen Bereich der bereits bekannten Monomerstrukturen des *tert*-Butyllithiums von 2.06 \AA bis

2.16 Å.^[11,16,31a,35,38,66a,67,68,149] Auf Grund der vollen Koordinationssphäre des Lithiumkations könnte davon ausgegangen werden, dass dieses in einer tetraedrischen Anordnung umgeben sein sollte. Jedoch weichen die Winkel der koordinierenden THF-Moleküle zueinander mit 95.41(5)°, 99.43(5)° und 106.43(5)° von dem idealen Winkel von 109.5° nach unten ab. Die entsprechenden Winkel der Liganden zum carbanionischen Zentrum sind auf Grund der höheren Sterik der *tert*-Butylgruppe mit durchschnittlich 117° deutlich oberhalb des idealen Wertes.

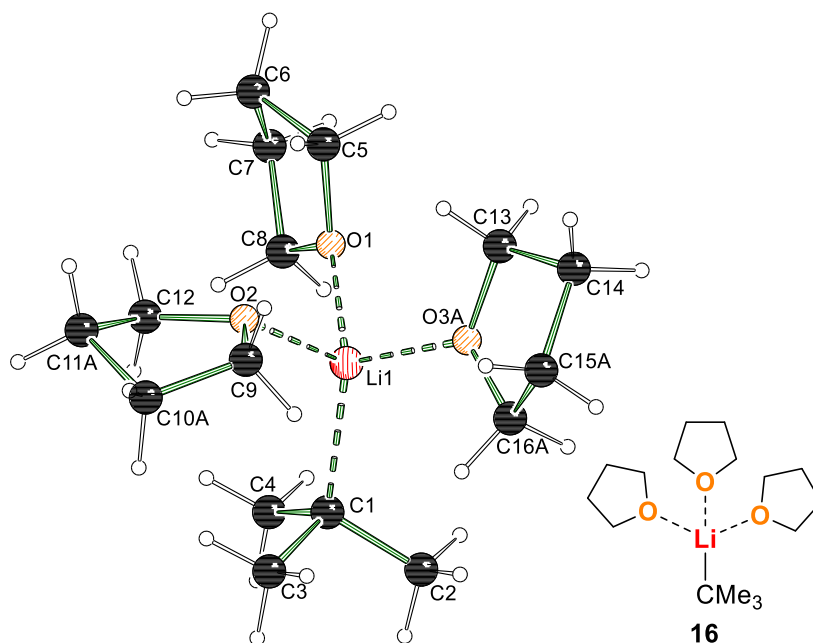


Abbildung 4.19: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **16** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**: Li1–O1 2.0145(12), Li1–O2 2.0376(12), Li1–O3A 1.9722(13), Li1–C1 2.1678(12), O1–Li1–O2 95.41(6), O1–Li1–O3A 106.43(5), O1–Li1–C1 121.31(5), O2–Li1–O3A 99.43(5), O2–Li1–C1 115.01(5), O3A–Li1–C1 115.51(5). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [C10, C11; A : B = 0.652(4) : 0.348(4)], THF [O3, C15, C16; A : B = 0.894(3) : 0.106(3)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.36.

Um nun den Rahmen der Beobachtung zu schließen und die zunächst überraschende Bildung der monomeren Molekülstruktur **16** bei Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran zu deuten, muss auf die quantenchemische Betrachtung der beiden anwesenden Substrate **115** und **148** verwiesen werden. Dabei stellte sich heraus, dass durch die Möglichkeit der dimeren sowie tetraedrischen Aggregation der lithiierten Intermediate ab einem gewissen Fortschritt der Reaktion eine Veränderung der Aggregation des *tert*-Butyllithiums zu erwarten ist. Diese Veränderung der Aggregation wurde dabei mit der Äquivalenzzahl zwei des Tetrahydrofurans in Verbindung gesetzt. So sollte das vermutlich reaktivere Aggregat **15** aufbrechen und die Monomerstruktur **16** bilden. Zudem aggregiert das lithiierte Intermediat in Form einer tetraedrischen Struktur. Unter der Annahme, dass eine Reaktion in Teilen abgelaufen ist und somit durch die Stabilisierung des lithiierten Intermediates in Form einer tetraedrischen Spezies das Verhältnis des Liganden THF zum übrigen *t*-BuLi steigt, ist die Bildung der Monomerstruktur nach Aussage der quantenchemischen Berechnungen zwingend. Der Erhalt der Molekülstruktur von **16** unter den beschriebenen Bedingungen trägt somit doppelt zur Bestätigung der Ergebnisse bei, da neben der Bestätigung der quantenchemischen Betrachtungen der Reaktionen auch die Bildung in einer *n*-Pentan-Suspension bestätigt wird, was wiederum die bisherige Deutung der Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen untermauert. Nachdem auf diese Weise die Aussagekraft der zentralen getroffenen Annahmen und mechanistischen Überlegungen bestätigt werden konnte, sollen diese im folgenden Kapitel noch einmal übersichtlich zusammengefasst werden.

4.1.3 Fazit zu *tert*-Butyllithium und Tetrahydrofuran

Ausgehend von der **überbrückenden Dimerstruktur 15** aus der eigenen Masterarbeit bestehend aus zwei *tert*-Butyllithium-Ionenpaaren und drei koordinierenden THF-Molekülen wurde die Theorie entwickelt, dass sich durch das **Umklappen des überbrückenden Tetrahydrofuran-Liganden eine höhere Reaktivität dieses „frustrierten“ Aggregates** ergibt. Dabei wurde zunächst ein hypothetischer Reaktionsmechanismus auf Basis des CIP-Effektes entwickelt, welcher sich auf die **Zugänglichkeit offener Koordinationsstellen** sowie die sterische Abschirmung von Aklyllithiumreagenzien bezieht. Dazu wurde die Analogie der Überlegungen von Frau LENA KNAUER herangezogen.^[29a]

In ersten Reaktivitätsuntersuchungen an dem aktivierten Silylamin **147** zeigte sich eine deutliche Reaktivitätssteigerung durch die Verwendung **stöchiometrischer Mengen** an Tetrahydrofuran und der damit verbundenen Überlegung, dass sich auf diese Weise eine gezielte Aggregation in Lösung ausbilden lässt. Durch Kristallisation des lithiierten Intermediates konnte erkannt werden, dass für eine gezielte Reaktionsführung auch die Aggregation des Intermediates miteinbezogen werden sollte, um ein **stabiles stöchiometrisches Verhältnis** des *tert*-Butyllithiums zum Tetrahydrofuran sicherstellen zu können.

Die Erweiterung der Reaktivitätsuntersuchungen auf die einfachen, nicht aktivierten Silane Tetramethylsilan (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) verdeutlichte die bereits festgestellte hohe Reaktivität in experimentellen und quantenchemischen Studien deutlich. Dabei wurde eine **Verringerung der Reaktionsbarrieren in Abhängigkeit von der Aggregation** des *tert*-Butyllithiums von $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis zu $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beobachtet, welche den aufgestellten Reaktionsmechanismus untermauerte. Zudem konnte anhand von quantenchemischen Berechnungen zu möglichen Aggregaten des *tert*-Butyllithiums und der lithiierten Intermediate mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen an THF der Trend zur Bildung der überbrückten Dimerstruktur **15** bei der Verwendung geringer Mengen an THF beobachtet werden. Dieser dreht sich jedoch während des Verlaufes der Reaktionen durch die variable Stabilisierung der lithiierten Intermediate in Dimeren und unterschiedlichen tetraedrischen Aggregaten zu einer Präferenz der monomeren *tert*-Butyllithiumstruktur **16** mit drei koordinierenden THF-Liganden um. Somit konnte zudem erklärt werden, weshalb sich bei der **Verwendung von einem Äquivalent THF höhere Umsätze** als mit zwei Äquivalenten des Liganden beobachten ließen.

Des Weiteren sollte das Substratspektrum auch auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe erweitert werden. Dabei wurden ($-$)- β -Pinen, welches bisher nur mit Hilfe superbasischer Mischungen deprotoniert werden konnte, 1-Pentin, welches nahezu keine Bildung von Nebenprodukten zeigte, Benzol und Toluol verwendet. Der Umsatz des ($-$)- β -Pinsens war mit 5% zwar nicht synthetisch relevant, konnte die **stark erhöhte Reaktivität** jedoch untermauern. Bei den Untersuchungen des Benzols und Toluols zeigte sich erneut ein großer Einfluss durch die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Tetrahydrofuran, was zu einer **Umsatzsteigerung auf mindestens das Fünffache** im Vergleich zur Verwendung einer THF-Lösung führte.

Um die beobachteten Reaktivitätssteigerungen abschließend auf die Bildung des überbrückten Dimers **15** in der gelben Suspension, welche in allen Umsetzungen beobachtet werden konnte, zurückzuführen, sollte das „frustrierte“ Aggregat in „Lösung“ nachgewiesen werden. Wie bereits durch die Anführungsstriche angedeutet, lag dabei das **Hauptproblem in der Löslichkeit** des gebildeten, gelblichen, mikrokristallinen Feststoffes bei der Mischung von *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan. Dazu wurde zunächst eine NMR-Untersuchung in THF- d_8 versucht. Nachdem allerdings auch der Versuch des Nachweises geringer Mengen an **15** in einer Lösung von *n*-Pentan- d_{12} fehlschlug, wurde auf Grund des Mangels an alternativen NMR-Lösungsmitteln, welche alle gewünschten Eigenschaften erfüllen und unter den

Bedingungen inert sind, nach einer **alternativen Nachweismethode in Lösung bzw. Suspension** gesucht.

Diese Methodik wurde in der **in situ FTIR-Spektroskopie** gefunden, welche bei einer schrittweisen Zugabe von je einem halben Äquivalent Tetrahydrofuran zu einer Lösung aus tert-Butyllithium in n-Pentan die Bildung von insgesamt drei Aggregaten zeigte. Diese **drei Spezies** zeigten einen **direkten Zusammenhang zueinander**, konnten allerdings nur anhand von wenigen Signalen des gesamten Signalsatzes unterschieden werden. Auf Basis von Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe war bekannt, dass es sich bei der ersten Spezies vor Zugabe des Tetrahydrofurans um das **tetramere Aggregat 12** des tert-Butyllithiums handelt, womit lediglich die Zuordnung der beiden übrigen Spezies unklar blieb. Spezies zwei lag im Intervall zwischen der Verwendung von 0.5 Äq. und 2.5 Äq. THF vor. Die dritte Spezies bildete sich ab der Verwendung von 2.5 Äq. THF und konnte bis zum Ende des Versuches eindeutig nachgewiesen werden. Die Annahme lag nahe, dass es sich bei Spezies zwei um die nachzuweisende, **überbrückte Dimerstruktur 15** und bei Spezies drei um die **in THF-Lösung vorliegende Monomerstruktur 16** handelte.

Zum abschließenden Nachweis dieser Zuordnung wurde die Kristallisation der Spezies drei angestrebt. Dazu konnte R. SCHEEL in ihrer Dissertation erste Ergebnisse beisteuern, welche die Molekülstruktur des Monomers **16** nach einer Mikrowellen-basierenden Synthese mit tert-Butyllithium erhalten konnte.^[148a] Zunächst wurde diese Struktur ohne die Verwendung der Mikrowellenstrahlung und anderer Additive analog reproduziert, ehe die **Molekülstruktur** von **16** erstmalig aus n-Pentan kristallisiert werden konnte und damit die Existenz von **15** und **16** in der Suspension im FTIR-Versuch bestätigte. Bei diesem Kristallisationsversuch wurden neben tert-Butyllithium und n-Pentan auch die einfachen Silane TMS (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) und die eigentlich für **16** unzureichende Menge von zwei Äquivalenten THF verwendet. Dabei kann die Aggregatbildung von **16** auf eine Teilweise Deprotonierung einer der Silane zurückgeführt werden. Auf diese Weise bildet sich die entsprechende tetraedrische Aggregation des lithiierten Intermediates, welche, wie in den quantenchemischen Berechnungen gezeigt, zu einer Erhöhung des Verhältnisses von THF zu dem noch in dem Reaktionsgemisch vorhandenen tert-Butyllithium führt und somit das **Gleichgewicht zwischen dem „frustrierten“ Aggregat 15 und dem „abgesättigten“ Aggregat 16** auf die Seite des letztgenannten verschiebt.

Somit konnte in dem vergangenen Kapitel nicht nur die Theorie der „frustrierten“ Aggregate vorgestellt werden, sondern auch deren **deutlich erhöhte Reaktivität** anhand des überbrückten Dimers **15** bestehend aus zwei tert-Butyllithium-Ionenpaaren und drei koordinierenden THF-Molekülen nachgewiesen werden. Die hypothetischen Überlegungen wurden anhand von experimentellen Daten, quantenchemischen Berechnungen und spektroskopischen sowie einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchungen übereinstimmend bestätigt, wodurch sich ein Bild der Alkyllithiumverbindungen ableiten lässt, welches die Reaktivität der jeweils gebildeten Aggregationen stärker mit ihrer Zugänglichkeit als mit ihrer Größe verbindet. **15** zeigt nach diesem Konzept zwar das erste „frustrierte“ Aggregat aus der eigenen Arbeitsgruppe, jedoch nicht die erste Struktur, welche auf diese Deutung der Zusammenhänge hindeutet. Im folgenden Kapitel wird auf Basis dieser Ergebnisse eine weitere reaktive Mischung vorgestellt, welche sich durch eine noch höhere Reaktivität verbunden mit einer noch schwieriger zu analysierenden, reaktiven Spezies auszeichnet.

4.2 *tert*-Butyllithium und TMEDA

Die Verwendung des *tert*-Butyllithium in Kombination mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin ist keineswegs neu. Dieser Ligand wurde bereits von D. SEYFERTH *et al.* im Jahre 1990 zur Deprotonierung stark gespannter Silicium-basierender Ringe verwendet. Diese benutzten jedoch eine nicht genau definierte Menge beider Reagenzien jeweils in einem großen Überschuss.^[100]

Dieses Kapitel befasst sich mit der kontrollierten, stöchiometrischen Verwendung von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA über vergleichsweise kurze Reaktionsdauern von bis zu vier Stunden. Dabei steht zunächst der Fokus auf der Hypothese, welche durch Reaktivitätsuntersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen und dem Vergleich mit den im vorigen Kapitel vorgestellten Ergebnissen validiert werden soll. Zum Abschluss werden die Ergebnisse ins Bild der Deutung Lithiumorganischer Reaktionen gesetzt, um auf diesem aufbauend das Substratspektrum der beiden reaktiven Mischungen zu erweitern.

Die Annahme der hohen Reaktivität von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA ergibt sich ebenfalls aus erhaltenen Molekülstrukturen aus der eigenen Masterarbeit. In dieser war es möglich, die monomeren Strukturen **146** und **197** des *tert*-Butyllithium mit TMEDA und einem zusätzlichen, stabilisierenden, etherischen Liganden zu erhalten. Die dabei verwendeten Liganden Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran stellen dabei zu deprotonierende Substrate repräsentativ dar und wurden ebenfalls in einem stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins zum Lithiumalkyl in *n*-Pentan eingesetzt. Auf Basis der erhaltenen Strukturen **146** und **197** kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen um Prälithiierungskomplexe nach dem CIP-Effekt handelt, welche in Abbildung 4.20 dargestellt sind.^[16]

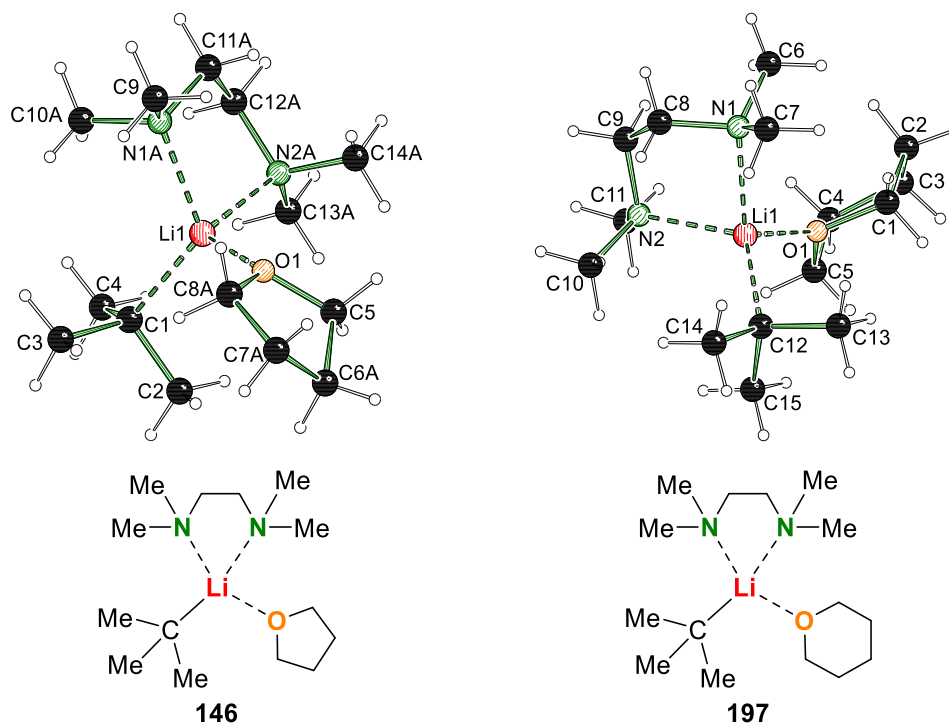


Abbildung 4.20: Molekülstrukturen der vermuteten Prälithiierungskomplexe **146** und **197** auf Basis von *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **146**: O1–Li1 1.9899(19), N1A–Li1 2.154(6), N2A–Li1 2.123(5), C1–Li1 2.160(2), O1–Li1–N1A 105.12(16), O1–Li1–N2A 106.47(15), O1–Li1–C1 114.94(9), N1A–Li1–N2A 87.1(18), N1A–Li1–C1 121.81(13), N2A–Li1–C1 117.43(13). Fehlordnung in **146** mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [C6, C7, C8; A : B = 0.689(9) : 0.311(9)], TMEDA [N1, N2, C10–C14; A : B = 0.688(4) : 0.312(4)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **197**: O1–Li1 1.975(2), N1–Li1 2.163(2), N2–Li1 2.193(2), C12–Li1

2.144(2), O1–Li1–N1 107.62(9), O1–Li1–N2 108.39(9), O1–Li1–C12 112.42(10), N1–Li1–N2 87.16(8), N1–Li1–C12 118.72(10), N2–Li1–C12 119.65(9).^[16]

Nicht nur rein optisch ähneln sich die Monomerstrukturen **146** und **197** sehr. Sie weisen auch eine nahezu identische Anordnung der Liganden um das Lithium auf. Dabei ergeben sich durch die chelatisierende Koordination des TMEDA die Winkel und Koordinationsabstände in denen der Stickstoffligand beteiligt ist. Zudem zeigt sich anhand der Winkel zum carbanionischen Zentrum, dass TMEDA einen etwas höheren sterischen Anspruch als die jeweiligen Ethermoleküle zu haben scheint, da die N–Li–C-Winkel mit durchschnittlich 119.4° signifikant größer sind, als es bei den etherischen Liganden mit O–Li–C-Winkeln von je etwa 115° (THF) und 112.5° (THP) der Fall ist. Ansonsten zeigen die Monomerstrukturen **146** und **197** auch Parallelen zu der Molekülstruktur des monomeren *tert*-Butyllithiums **16** mit drei THF-Liganden, was die Länge des Ionenkontaktes und die Koordination der jeweiligen Ether angeht.

Die Hypothese, welche sich aus den Strukturen **146** und **197** ableiten lässt, baut auf einer monomeren reaktiven Spezies bestehend aus *tert*-Butyllithium und TMEDA auf. Diese Spezies sollte eine freie Koordinationsstelle aufweisen, welche für die Bildung einer Vorkoordination auch schwach koordinierenden Substraten zur Verfügung stehen sollte. Durch die Analogie zu den bereits beobachteten Molekülstrukturen von **146** und **197** aus *n*-Pentan, aus denen in der Masterarbeit die Deprotonierung der jeweiligen, etherischen Substrate erhalten werden konnte, und die starre Koordination der Stickstoffzentren sollte zudem der Anteil an Nebenprodukten im Vergleich zur Verwendung von dem überbrückten Dimer **15** mit THF verringert werden. Um die Hypothese ausbauen zu können, wurden zunächst Kristallisationsversuche und quantenchemische Berechnungen der Aggregation von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan auf Basis der beobachteten Molekülstrukturen im Festkörper durchgeführt.

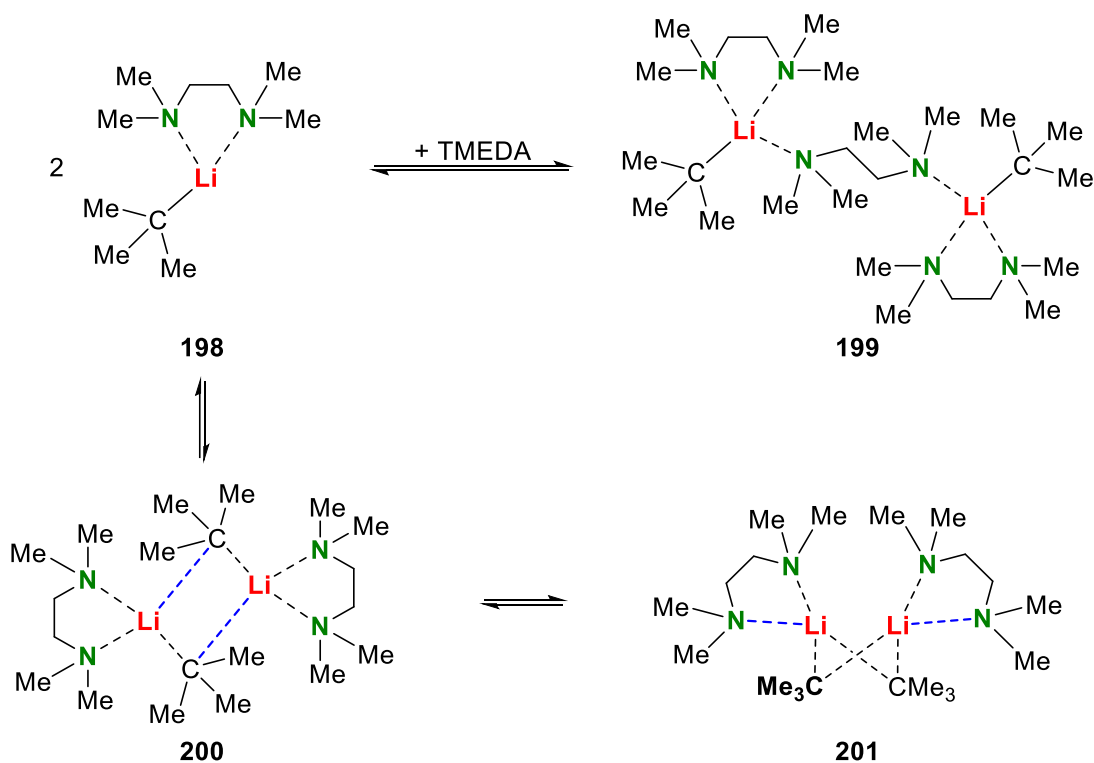
4.2.1 Aggregation von *tert*-Butyllithium und TMEDA

Zur ersten Orientierung der Aggregation des *tert*-Butyllithiums mit TMEDA in *n*-Pentan wurden Kristallisationsstudien mit unterschiedlichen Stöchiometrien durchgeführt. Dazu wurde zunächst ein Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt und anschließend mit *tert*-Butyllithium versetzt. Die dabei entstehende, gelbliche Suspension wurde mittels unterschiedlicher Methoden zur Kristallisation angeregt. Die eingesetzten Methodiken beliefen sich auf langsames und schnelles Abkühlen auf –30 °C und auch –80 °C durch Zuhilfenahme vortemperierter Kühlbäder. Zudem wurde ebenfalls versucht die Gemische zunächst für bis zu drei Stunden bei 0 °C zu rühren und anschließend auf verschiedene Arten abzukühlen. Zuletzt wurde versucht, durch vorheriges Entfernen des Lösungsmittels *n*-Pentan und anschließender Aufnahme in TMEDA eine Kristallisation einer Koordination zu erhalten. Alle diese Kristallisationsversuche waren erfolglos und es konnte ausschließlich der bereits vorhandene, gelbliche Feststoff beobachtet werden.

Denkbar ist, dass in der Suspension ein Gleichgewicht aus der reaktiven Spezies und einer in irgendeiner Art stabilisierten Form vorliegt, welche keine freie Koordinationsstelle aufweist. Aus vergleichbaren Studien mit *n*-Butyllithium und Methyllithium kann zudem abgeleitet werden, dass sich TMEDA auch überbrückend zwischen einzelne Aggregate einbauen könnte (s. Schema 4.18).^[35,39]

Somit wurden die kristallographischen Studien um die Verwendung unterschiedlicher Äquivalente von TMEDA erweitert. Neben der Verwendung von einem Äquivalent wurden ebenfalls 0.5, 1.5 sowie zwei Äquivalente des Liganden verwendet. Auch diese Kristallisationsversuche wurden, wie oben beschrieben, auf mehrere Arten und Weisen erfolglos zur Kristallbildung angeregt. Die weiterführende Konsequenz daraus war, dass sich ausgehend von der erhaltenen Grundstruktur des vermutlich reaktiven Intermediates mehrere Möglichkeiten zur Absättigung ergeben.

Zum einen ist denkbar, dass das erhaltene Strukturmotiv dimerisiert. Dieses scheint allerdings auf Grund des hohen sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppen und der TMEDA-Liganden nicht ohne eine Verzerrung der Struktur möglich zu sein. Beim Vergleich des hypothetischen Dimers aus der Kombination zweier monomerer Einheiten **198** mit weiteren bekannten Dimerstrukturen des *tert*-Butyllithiums, welche mit den Liganden Diethylether, THF, Chinuclidin und anderen monodentaten tertiären Aminen entstehen, fällt auf, dass diese mit Ausnahme von **201** nicht vollständig abgesättigt sind und alle die gleiche relative Ausrichtung der Carbanionen und der entsprechenden Liganden zeigen. Dabei weisen die monodentaten Liganden von den carbanionischen Zentren aus gesehen jeweils in die entgegengesetzte Raumrichtung.^[11,16,29,37,148a] Die Verwendung von bidentaten Stickstoffliganden wie (*R,R*)-TMEDA, *N,N,N',N'*-Tetraethylethylen-1,2-diamin (kurz: TEEDA) und *N,N,N',N'*-Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin (kurz: TECDA), welche dem TMEDA ähneln, führte hingegen stets zur Ausbildung von monomeren Molekülstrukturen mit *tert*-Butyllithium. Dabei ist anzumerken, dass der sterische Anspruch aller genannten, bidentaten Stickstoffliganden zumindest etwas größer ist als der des TMEDA, weshalb eine Dimerisierung durchaus denkbar wäre.^[29b,31a,38,67,148a,150] Dennoch ist die entgegengesetzte Anordnung der Liganden zu den carbanionischen Zentren nicht in dieser Form möglich, was zu den jeweils verzerrten möglichen Dimerstrukturen **200** und **201** als hypothetische Gleichgewichtspartner von **198** neben einer durch ein weiteres TMEDA verbrückten Struktur **199** führen (s. Schema 4.18).

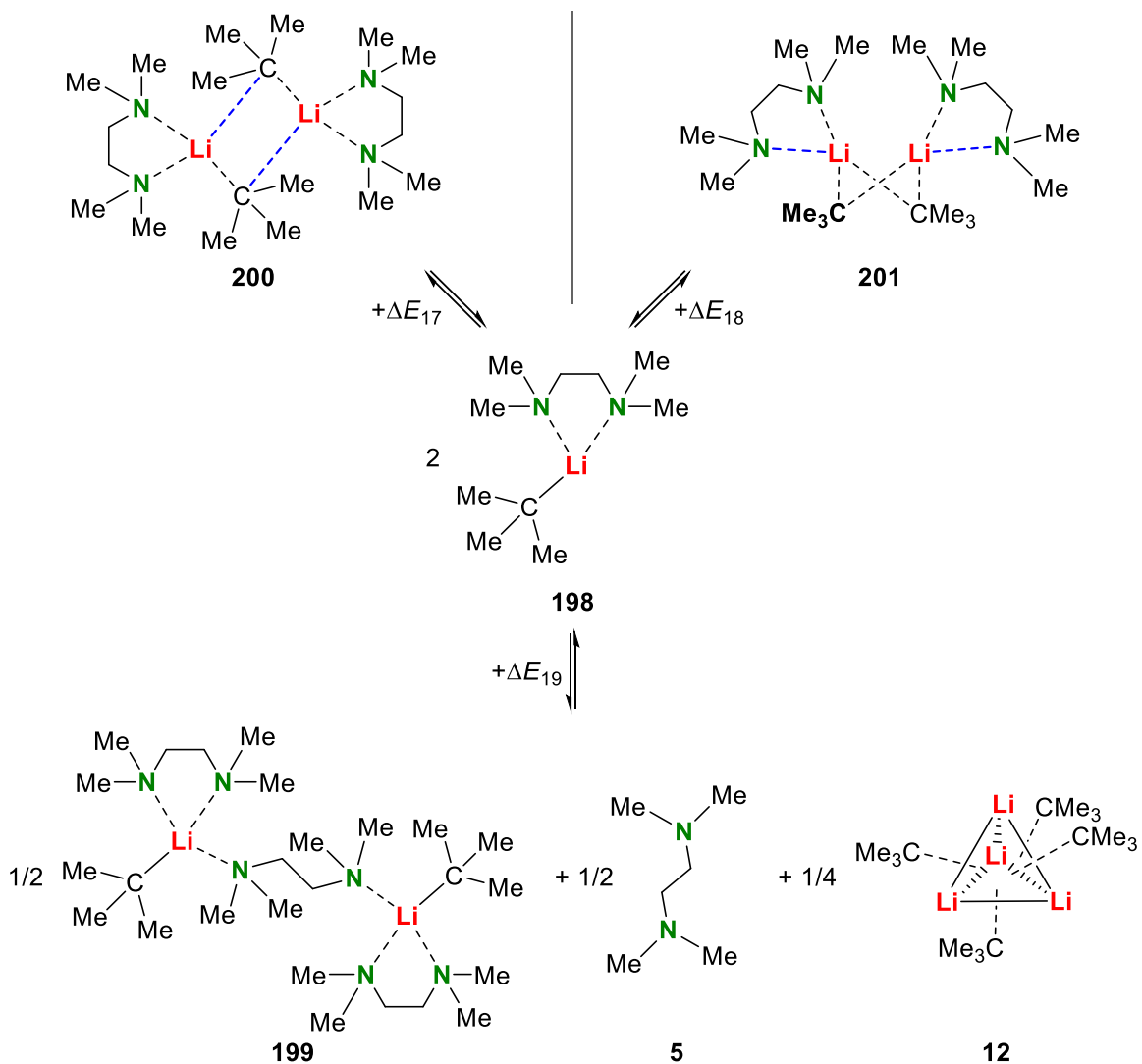


Schema 4.18: Hypothetische Aggregationsmuster in *n*-Pentan von einem Gemisch aus *tert*-Butyllithium und TMEDA. Als schwach angenommene Kontakte sind in blau markiert.

Bei den hypothetischen Dimerstrukturen **200** und **201** wird durch die sterische Situation jeweils erwartet, dass es zur Ausbildung eines schwachen Koordinationskontaktes kommt. Im Fall von **200**, was eher als eine Art Annäherung zweier Monomere als ein echtes Dimer angesehen werden kann, findet sich diese schwache Koordination zwischen den carbanionischen Zentren und dem Lithiumkation wieder. Im Fall des Dimers **201** stehen den Ionenkontakten jeweils die starken Koordinationskontakte des TMEDA-Liganden gegenüber. Diese Anordnung ist den bisher bekannten Dimerstrukturen des *tert*-Butyllithium nachempfunden. Durch den sterischen Anspruch bleibt für die Koordination des jeweils zweiten Stickstoffzentrums der TMEDA-Liganden nur eine schwache Koordination an das Lithiumzentrum. Bei der strengen Einhaltung der Verwendung von äquimolaren

Mengen an *tert*-Butyllithium und TMEDA ist die Bildung einer überbrückten Spezies wie **199** eher unwahrscheinlich. Nach der hypothetischen Aggregation wurden zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt um die wahrscheinlichste Spezies zu identifizieren. Da sich erneut, wie schon im Fall des Liganden THF mit TMEDA in *n*-Pentan eine Suspension bildete, scheiden nachfolgende NMR-Untersuchungen zum Nachweis der Aggregation aus. Zudem ist ohne einen Anhaltspunkt aus den Kristallisationsstudien die Zuordnung von nicht bildgebenden Experimenten zu äußerst ähnlichen Strukturen schwierig. Inwieweit eine FTIR-Untersuchung dieser Aggregation sinnvoll erscheint, kann erst abgeschätzt werden, wenn klar ist, welche der Strukturen am ehesten in *n*-Pentan vorliegen.

Zur Aggregation des *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan wurde aus den in Schema 4.18 dargestellten hypothetischen Aggregationsmustern die folgenden in Schema 4.19 abgebildeten Gleichgewichte erstellt.



Schema 4.19: Betrachtete Gleichgewichte für die Aggregation von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA. Die quantenchemischen Berechnungen der Gleichgewichte erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p).

Die quantenchemischen Berechnungen der Gleichgewichte erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Zudem wurden die Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan eingesetzt. Auf die Verwendung der Solvenzmodelle für das Lösungsmittel Tetrahydrofuran wurde verzichtet, da davon ausgegangen wird, dass dieses die reaktive Spezies deaktivieren würde und zur Ausbildung der Vorkoordination **146** führen würde. Die erhaltenen

Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf zwei Moleküle der angenommenen, reaktiven Spezies **198** und sind in Tabelle 4.10 zusammengetragen.

Tabelle 4.10: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten aus den Aggregaten von *t*-BuLi mit einem Äquivalent TMEDA. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan. Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich jeweils auf zwei Moleküle der angenommenen, reaktiven Spezies **198** aus den in Schema 4.19 gezeigten Gleichgewichten.

Energiedifferenz	ΔSCF [kJ · mol ⁻¹]	ΔH [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta G_{298.15\text{ K}}$ [kJ · mol ⁻¹]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
ΔE_{17}	-80	-74	±0
ΔE_{18}	-69	-61	+13
ΔE_{19}	-67	-60	+4
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_{17}	-69	-58	+23
ΔE_{18}	-48	-41	+30
ΔE_{19}	-50	-43	+18
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
ΔE_{17}	-51	-45	+22
ΔE_{18}	-37	-31	+44
ΔE_{19}	-36	-31	+29

Aus der Lage der Gleichgewichte lässt sich erkennen, dass alle hypothetischen, dimeren Spezies gegenüber der vermuteten, reaktiven Spezies **198** bevorzugt vorliegen sollten. Dabei zeigt sich, dass bei der Verwendung von einem Äquivalent TMEDA die überbrückte Spezies **199** und das klassische Dimer **201** energetisch nahezu identisch sind. Die Annäherung zweier monomerer Spezies zu **200** zeigt sich jedoch mit durchschnittlich $-14\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ günstiger als die anderen Strukturen und stabilisiert die freien Monomere je nach Berechnungsmethode um $-45\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $-74\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Somit sollte *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA als angenäherte Monomerstruktur vorliegen, welche sich somit auch ohne eine größere strukturelle Umwandlung in zwei Monomere aufspalten lassen könnte. Beim Blick auf die berechneten Gleichgewichtsenergien in Tabelle 4.10 fällt zudem auf, dass die Verwendung der Lösungsmittelmodelle erneut zu einer Stabilisierung der nicht koordinativ abgesättigten Organolithiumaggregate führt. In diesem Fall trifft dies streng genommen nur für die vermutete, reaktive Spezies **198** zu, weshalb die Gleichgewichtsenergien durch die Anwendung des Lösungsmittelmodells PCM um etwa $20\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und im Fall des Solvenzmodells SMD sogar um $30\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragsmäßig sinken.

Beim Vergleich der geometrieoptimierten Strukturen der möglichen dimeren Aggregate **200** und **201** (s. Abbildung 4.21) lassen sich die jeweils schwachen Kontakte gut erkennen. Im klassischen Dimer **201** liegen dabei die kurzen und starke N–Li-Koordinationskontakte bei etwa 2.11 \AA und damit im Sinne einer quantenchemischen Berechnung im normalen Bereich, wohingegen die schwachen N–Li-Kontakte eine Länge von durchschnittlich 3.14 \AA aufweisen. Im Vergleich dazu liegen die N–Li-Koordinationskontakte in **200** mit etwa 2.11 \AA im Schnitt, wobei sich auch je ein etwas kürzerer und ein etwas längerer Kontakt ausbildet. Die Li–C-Kontakte in **201** sind im Schnitt etwa 2.24 \AA lang und weisen so nur geringfügig längere Kontakte auf, als sie mit 2.20 \AA im überbrückten Dimer **15** mit THF berechnet wurden. In der Annäherung zweier Monomere liegen die kurzen Li–C-Kontakte bei 2.12 \AA und zeigen so eine starke Wechselwirkung. Der Kontakt der Annäherung zwischen den wechselseitig geladenen Molekülteilen liegt mit etwa 3.29 \AA allerdings deutlich länger vor und spricht für eine schwache Absättigung des Lithiums durch das zweite carbanionische Zentrum in **200**. Zum Vergleich zeigt das koordinativ nicht abgesättigte Lithiumzentrum in der vermuteten, reaktiven Spezies **198** deutlich kürzere N–Li-Kontakte mit je 2.05 \AA zu dem Liganden TMEDA und einen kürzeren Li–C-Ionenkontakt von 2.04 \AA .

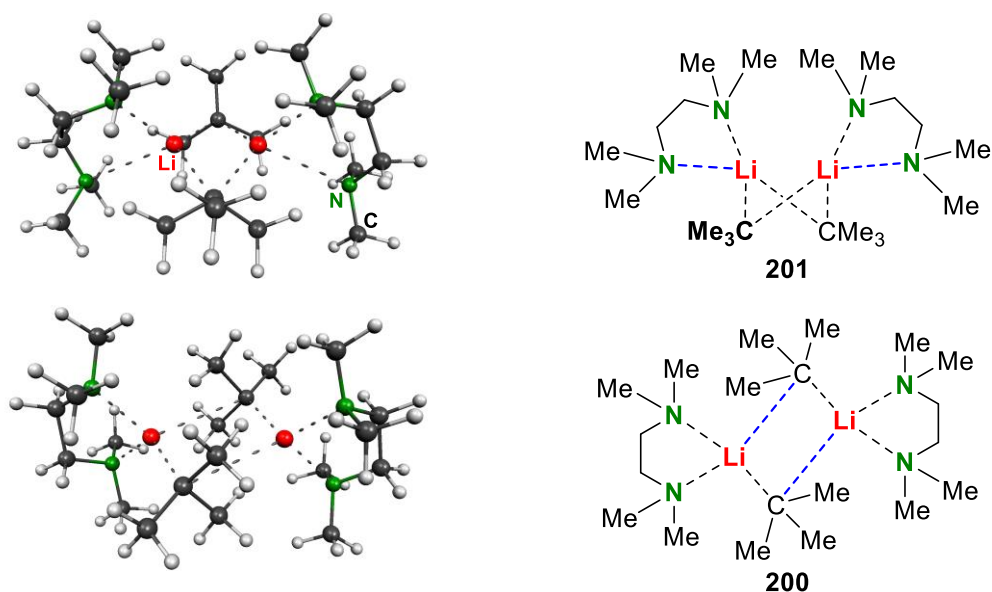


Abbildung 4.21: Geometrieoptimierte Strukturen der möglichen dimeren Aggregate **200** und **201**. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p).

Durch den Vergleich wird deutlich, dass es sich bei den als schwach angenommenen Kontakten durchaus um schwache Kontakte handelt, welche das Aufbrechen der jeweiligen dimeren Aggregate zur monomeren Spezies **198** leicht ermöglichen könnten. Ausgehend von diesem Schritt wird **198** durch die Anwesenheit eines leicht LEWIS-basischen Substrates stabilisiert und ein Prälithierungs-komplex ausgebildet. Folglich können nach der vorherigen Beschreibung diese dimeren Strukturen, welche eine schwache und drei vergleichsweise starke Koordinationen an den jeweiligen Lithiumzentren aufweisen, in Analogie an die überbrückte Dimerstruktur **15** als „frustrierte“ Aggregate angesehen werden.

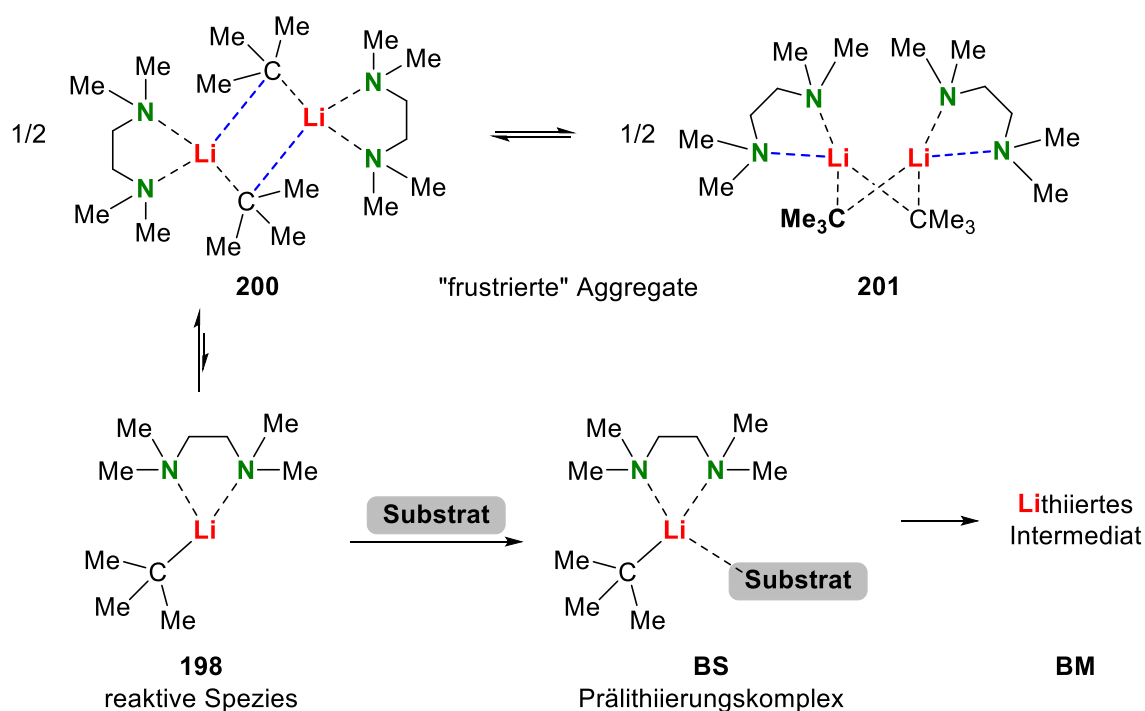
Auf Grund der geringen strukturellen Unterschiede der möglichen Dimerstrukturen **200** und **201** lässt sich ableiten, dass diese wohlmöglich im Gleichgewicht zueinander in der Suspension vorliegen und dabei jeweils die Endpunkte dieser Gleichgewichte darstellen. Die energetische Betrachtung zeigt dabei, dass dieses Gleichgewicht eher auf Seite der angenäherten Monomere **200** als auf der Seite des klassischen Dimers **201** ist. Da dennoch nicht zu erwarten ist, dass sich die Strukturen auf Grund ihrer Ähnlichkeit der funktionellen Gruppen und auftretenden Bindungen eindeutig im FTIR-Spektrum unterscheiden lassen, scheint diese Untersuchung keinen Erkenntnisgewinn beitragen zu können. Ohne einen Anhaltspunkt aus anderen analytischen Methoden kann im Zweifelsfall nicht einmal unterschieden werden, ob sich eine der Strukturen ausbildet oder beide im Gleichgewicht vorliegen. Da auch die Wahl einer sehr viel niedrigeren Messtemperatur, welche das dynamische System in ihrem Austausch verlangsamen sollte und so Prozesse erkennbar machen könnte, experimentell nicht möglich ist, wurde auf eine *in situ* FTIR-Untersuchung der Aggregation von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA verzichtet. Das einzige mögliche Ergebnis dieser Studie wäre der Nachweis der Deaggregation des tetrameren *tert*-Butyllithium Aggregates **12** durch Zugabe des TMEDA in ein anderes Aggregat gewesen. Dieser Nachweis ist jedoch mit Blick auf die Literatur obsolet. Zudem kann durch die Bildung der Suspension dies bereits festgehalten werden, da sowohl *tert*-Butyllithium in seinem tetrameren Aggregat **12** als auch TMEDA in *n*-Pentan gut löslich sind und dabei im Einzelfall jeweils nicht zu einer deutlichen Farbveränderung dieser Lösung führen.

Somit wird nun auf Basis der quantenchemischen Berechnungen und der mechanismus-hypothetischen Überlegungen eine Reaktivitätsstudie durchgeführt und dazu zunächst mit analogen Verbindungen, wie schon bei der Betrachtung der überbrückten Dimerstruktur **15**, begonnen. Neben dem Vergleich der reaktiven Gemische wird zudem die vermutete Reaktivitätseinschränkung von **198** durch die Anwesenheit von unterschiedlichen Mengen THF untersucht. Dabei ist zu beachten,

dass durch die Zugabe des Tetrahydrofurans auch die Anzahl der gebildeten Nebenprodukte erneut steigen sollte, welche im vorigen Kapitel bereits präsentiert wurden.

4.2.2 Reaktivitätsstudien

Zu Beginn der Reaktivitätsstudien stehen erneut die nicht aktivierten Silane Tetramethylsilan und Hexamethyldisilan im Vordergrund der Untersuchungen, welche sowohl experimentell als auch quantenchemisch untersucht wurden. Durch weiterführende Vergleiche der jeweiligen, reaktiven Spezies **15** und **198** sollen diese gegeneinander aufgewogen werden, bevor das Substratspektrum ähnlich wie schon im Fall des Liganden Tetrahydrofuran auf organische Substrate erweitert wird. Der als allgemein gültig angesehene und zu überprüfende Reaktionsmechanismus, welcher überprüft werden soll, ist in Schema 4.20 dargestellt.



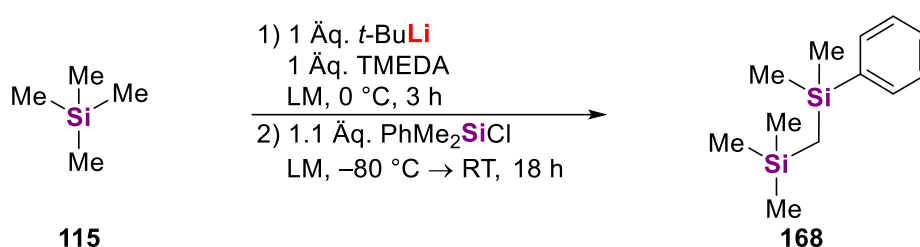
Schema 4.20: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zur Deprotonierung eines leicht Lewis-basischen Substrates unter Verwendung von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA.

Durch die vermutete Anwesenheit der monomeren, reaktiven Spezies **198** im Gleichgewicht der verschiedenen Aggregationen des *tert*-Butyllithiums mit einem Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan kann dieses durch die Zugabe eines leicht Lewis-basischen Substrates stabilisiert werden und bildet eine Vorkoordination nach dem CIP-Effekt aus. Durch die Bildung der Vorkoordination wird **198** dem Gleichgewicht der vorliegenden Strukturen entzogen und somit nachgebildet. Zudem reagiert das Lithiumalkyl aus der Vorkoordination mit dem koordinativ gebundenen Substrat zum lithiierten Intermediat, welches durch TMEDA stabilisiert wird. Da die Aggregationsvielfalt des Intermediates durch die chelatisierende Wirkung des Stickstoffliganden eingeschränkt sein sollte, bleibt die Stöchiometrie von *t*-BuLi und TMEDA während der Reaktion voraussichtlich konstant, woraus sich eine gleichbleibend hohe Reaktivität ergeben müsste.

Zur ersten Untersuchung wurde Tetramethylsilan (**115**) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzung sind im folgenden Kapitel beschrieben.

4.2.2.1 TMS (115)

Bei der Untersuchung der Umsetzung des Tetramethylsilans (**115**) wurde bei der Nutzung der reaktiven Mischung aus *tert*-Butyllithium und THF bei einer Verwendung von einem bis 1.7 Äq. jeweils ein Umsatz von 10% erhalten. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde TMS unter denselben Bedingungen (0 °C; 3 h; s. Schema 4.21) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA umgesetzt. Dazu wurde die Reaktion in *n*-Pentan und in THF durchgeführt. Die Nutzung des THF sollte zu einer Blockade der freien Koordinationsstelle in **198** führen, wodurch der Präolithierungskomplex **146** zur Lithiierung des Tetrahydrofurans ausgebildet wird. Um diese Hypothese zu verifizieren, wurde zudem ein Äquivalent Tetrahydrofuran zu einzelnen Umsetzungen in *n*-Pentan hinzugefügt. Auf diese Weise sollte gezielt **146** ausgebildet werden, um die Effizienz und den Einfluss der blockierten Koordinationsstelle abschätzen zu können. Die Reaktionsgemische wurden nach Abfangen mit Chlordimethylphenylsilan ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht.



Schema 4.21: Umsetzung von Tetramethylsilan (**115**) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA. LM = Lösungsmittel; es wurden *n*-Pentan, *n*-Pentan mit 1 Äq. THF und THF verwendet.

Alle in den GC/EI-MS-Analysen identifizierten Verbindungen sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

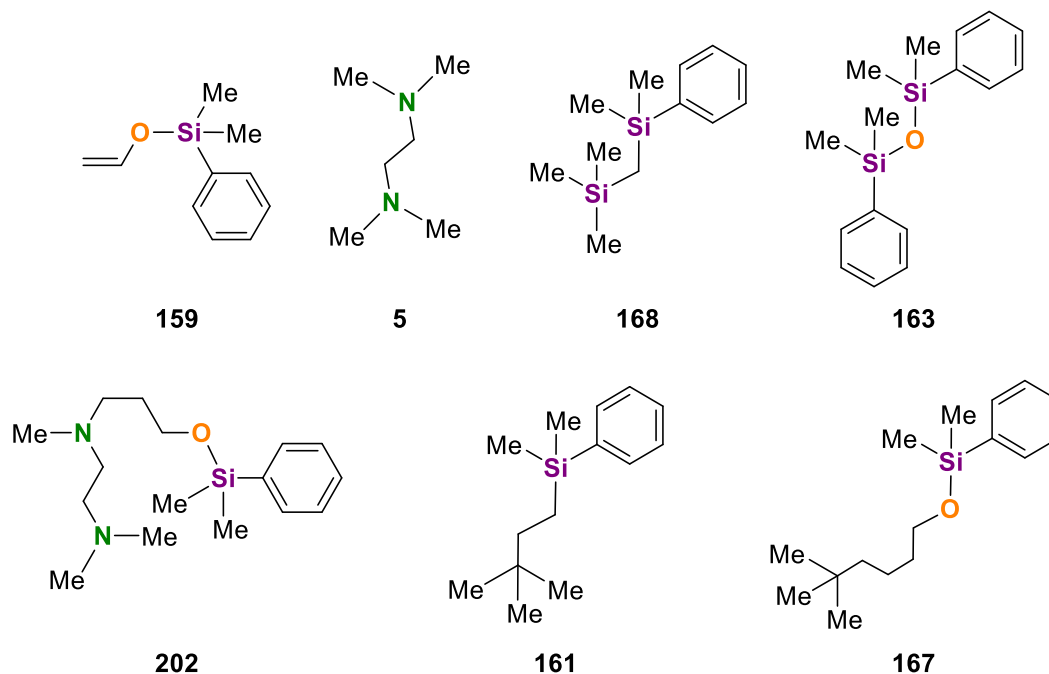
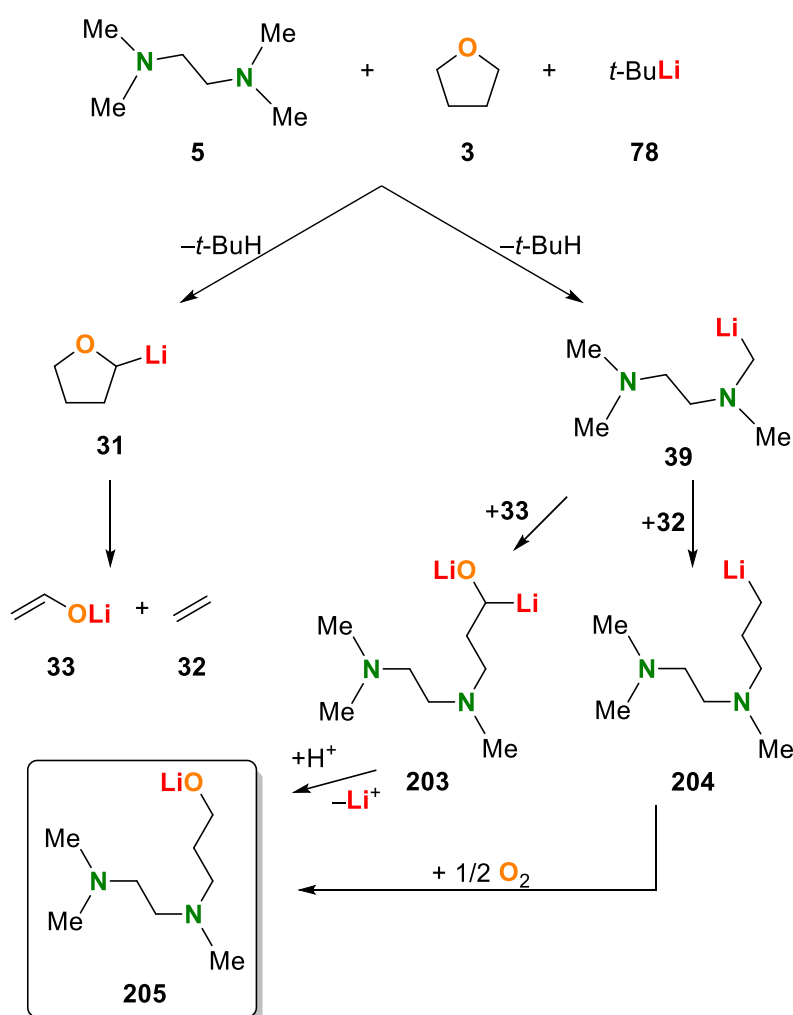


Abbildung 4.22: In den GC/EI-MS-Analysen der Reaktionen von **115** mit *tert*-Butyllithium, einem Äquivalent TMEDA und unterschiedlichen Mengen THF identifizierte Verbindungen.

Bei der Verwendung einer THF-Lösung ohne TMEDA für die Deprotonierung des Tetramethylsilans (**115**) wurde im Wesentlichen die Bildung des Enolat-Nebenproduktes **159** beobachtet. Diese Beobachtung änderte sich auch durch die Verwendung von einem Äquivalent TMEDA in THF-Lösung nicht und **159** konnte als einziges, relevantes Produkt in der GC/EI-MS-Analyse identifiziert

werden. Diese Beobachtung gibt einen ersten Hinweis darauf, dass bei der Verwendung von TMEDA in Tetrahydrofuran durch die sehr viel größere Konzentration des Ethers kein Ligandenaustausch stattfindet und die monomere Struktur **146** ausgebildet wird. Eine vergleichbare Beobachtung konnten BAUER *et al.* auch in ihren NMR-Untersuchungen von **16** festhalten.^[51]

Durch die Verringerung der Menge an THF steigt auch die Varianz der Nebenprodukte, so konnten bei der Verwendung von einem Äquivalent THF wie TMEDA in *n*-Pentan die Nebenprodukte **159**, **161**, **167** und **202** beobachtet werden. Drei der vier Nebenprodukte sind bereits bekannt und lassen sich auf die Deprotonierung von oder auch Substitution an THF erklären. **202** leitet sich offensichtlich auch von einer Nebenreaktion des TMEDA-Liganden ab. Dabei wird dieses zunächst an einer der Methylgruppen deprotoniert, ehe das α -lithiierte Amin entweder mit Ethen oder dem Lithiumethenolat **33** aus der Zersetzung des α -lithiierten THF zu **205** reagiert. Dabei würde entweder das Ethenaddukt **204** durch Spuren von Sauerstoff zum γ -Aminoalkoholat **205** oxidiert oder die entsprechende dilithiierte Spezies **203** unter Erhalt des stabileren Sauerstoffanions ein beliebiges weiteres Substrat deprotonieren. Die mechanistischen Überlegungen zur Bildung von **205** sind in Schema 4.22 gezeigt.



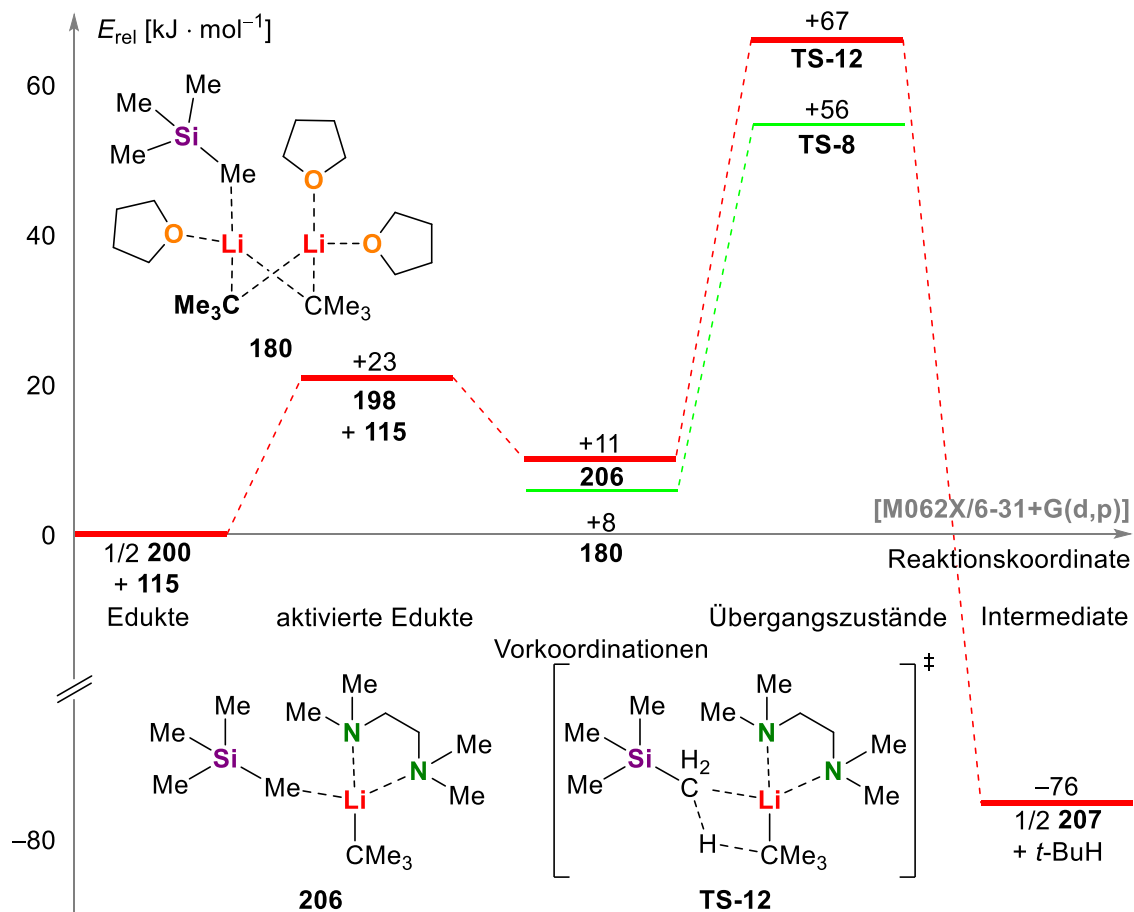
Schema 4.22: Mögliche Mechanismen zur Bildung des Lithium- γ -aminoalkoholats **205** aus den Nebenreaktionen von TMEDA und THF mit *t*-BuLi.

Zusätzlich zu den Nebenprodukten konnte bei der Verwendung von je einem Äquivalent THF und TMEDA in *n*-Pentan ein Umsatz des gewünschten Produktes von 5% beobachtet werden. Wird das Tetrahydrofuran weggelassen und nur ein Äquivalent TMEDA als Ligand verwendet, konnte in den GC/EI-MS-Analysen keine Bildung eines relevanten Nebenproduktes beobachtet werden. Womit

sich für den Umsatz nach der in Textblock 4.1 und 4.2 beschriebenen Methode ein Wert von >95% ergibt.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert und zeigt damit ein noch deutlich höheres Reaktivitätspotenzial von **198** gegenüber dem überbrückten Dimer **15**. Außerdem scheint dies ein erster Hinweis auf die Bestätigung des hypothetischen Reaktionsmechanismus zu sein. Zum einen kann durch die Verwendung von einem Äquivalent THF die Bildung der reaktiven Spezies mit der freien Koordinationsstelle scheinbar unterbunden werden, zum anderen zeigt diese vermutete reaktive Spezies **198**, welche sich durch die schlechte Stabilisierung der jeweils möglichen dimeren Aggregate **200** und **201** bildet, eine äußerst hohe Reaktivität, welche auf eine sehr geringe Barriere der Vorkoordination und des damit verbundenen Übergangszustandes hindeutet. Um diese Annahmen zu verifizieren, wurden quantenchemische Berechnungen der Umsetzung durchgeführt und die Ergebnisse mit denen aus dem Einsatz stöchiometrischer Mengen an THF verglichen.

Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) und der Verwendung verschiedener Lösungsmittelmodelle für *n*-Pentan. Der berechnete Reaktionsverlauf ist in Schema 4.23 dargestellt.



Schema 4.23: Reaktionsschema zur Deprotonierung von TMS (**115**) ausgehend von verschiedenen *tert*-Butyllithium Aggregaten **15** (hellgrün) mit THF als Ligand sowie **200** (rot) mit TMEDA als Ligand inklusive einer schematischen Darstellung der Vorkoordinationen sowie des Übergangszustandes **TS-12**. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien der jeweiligen Einzelkomponenten **115** und der Hälfte von **200** (TMEDA) sowie **115** und **15** (THF) gesetzt. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) unter der Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan durchgeführt. Die gezeigten Energiewerte, welche sich auf **15** beziehen, sind in Relation zur Summe der Energien aus **15** und **115** gesetzt und sind somit nicht in der gleichen Relation wie die von **200** abgeleiteten Reaktionsstufen.

Die erhaltenen Bildungsenergien von **206** und **TS-12** mit Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD für *n*-Pentan sowie ohne Verwendung von Lösungsmittelmodellen sind in Tabelle 4.11 aufgeführt. Zudem ist die energetische Lage des lithiierten Intermediates **207** angegeben, welches sich laut Literatur aus unpolarer Lösung in Form einer dimeren Spezies bildet in der beide Lithiumkationen durch den Kontakt zu den carbanionischen Zentren und die Chelatkoordination eines TMEDA-Liganden jeweils vollständig koordinativ abgesättigt sind (s. Abbildung 4.23).^[48]

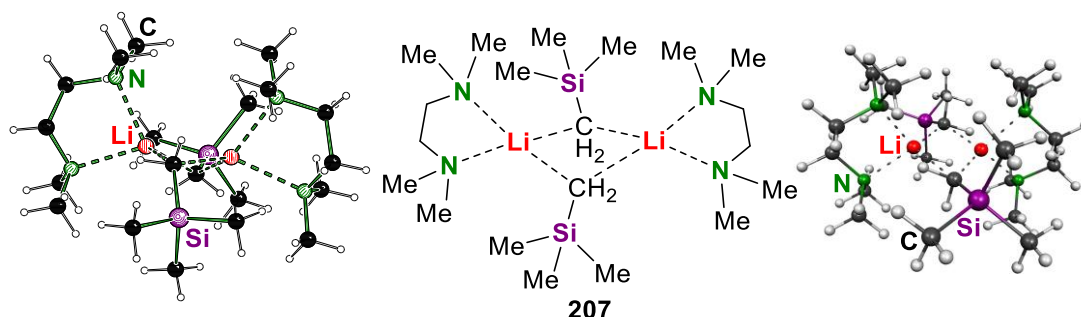


Abbildung 4.23: Molekülstruktur von **207** des lithiierten Intermediates der Deprotonierung von TMS im Kristall sowie die entsprechende Struktur aus den quantenchemischen Berechnungen mit dem Hybridfunktional M062X und dem Basissatz 6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Solvenzmodells.^[48]

Beim Bezug auf die Energiewerte des lithiierten Intermediates in Tabelle 4.11 wurden diese halbiert und anschließend je die Energie eines Moleküls *tert*-Butan zu den erhaltenen Werten addiert.

Tabelle 4.11: Energiebarrieren zur Bildung der reaktiven Spezies **198**, der Vorkoordination **206** sowie zum Ablauf der Deprotonierung von TMS (**115**) über die Übergangsstruktur **TS-12** in Anlehnung an Schema 4.23 und der Stabilisierung des lithiierten Intermediates **207**. Alle angegebenen Energien sind relativ zur Summe der Energien einer halben Dimerstruktur **200** und Edukt **115** gesetzt. Die Energie der Intermediatsstruktur **207** wurde für diesen Vergleich halbiert. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan.

Energiedifferenz	Δ SCF [kJ · mol ⁻¹]	Δ H [kJ · mol ⁻¹]	Δ G _{298,15 K} [kJ · mol ⁻¹]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
198 + 115	+40	+37	±0
206	+13	+17	+37
TS-12	+81	+70	+93
1/2 207 + <i>t</i> -BuH	-79	-76	-74
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
198 + 115	+35	+29	-11
206	+12	+13	+27
TS-12	+82	+69	+88
1/2 207 + <i>t</i> -BuH	-74	-72	-76
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
198 + 115	+25	+23	-11
206	+7	+11	+34
TS-12	+78	+67	+90
1/2 207 + <i>t</i> -BuH	-80	-76	-73

Bei Betrachtung der Energiebarrieren in Tabelle 4.11 fällt auf, dass der Effekt der Lösungsmittelmodelle auf die Bildung der Vorkoordination, die Stabilisierung des lithiierten Intermediates und den Ablauf des Übergangszustandes sehr gering ist. Der Grund, weshalb der Einfluss der Lösungsmittelmodelle auf die Bildung der reaktiven Spezies, welche in Schema 4.23 aktivierte Edukte genannt wird, deutlich höher ist, liegt in der nicht gesättigten Koordinationssphäre des Lithiumkations, welche durch die Verwendung eines Solvenzmodells stabilisiert wird. Dieser

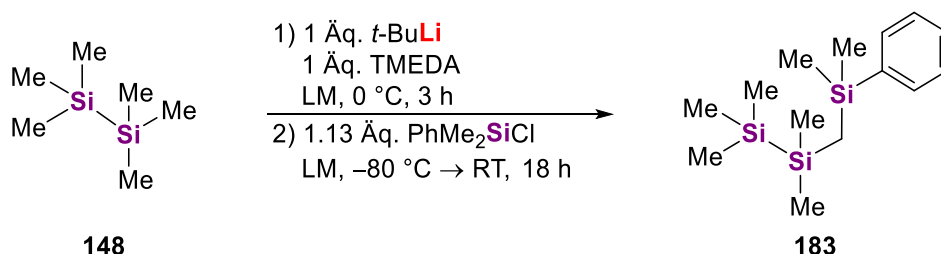
Effekt wäre bei Verwendung eines polaren Lösungsmittelmodells voraussichtlich noch wesentlich höher, weshalb diese nicht angewandt wurden. Auch wenn für die Bildung der reaktiven Spezies vergleichsweise viel Energie benötigt wird, kann ein Teil der aufgebrauchten Energie durch die Vorkoordination des Substrates zurückgewonnen werden. Dabei sei jedoch anzumerken, dass im Fall der überbrückten Dimerstruktur **15** des *tert*-Butyllithiums mit Tetrahydrofuran die Vorkoordination **180** relativ zu den entsprechenden Edukten mit durchschnittlich $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch deutlich unterhalb der Vorkoordination **206** bei Verwendung des Liganden TMEDA mit im Durchschnitt etwa $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bezogen auf die entsprechenden Edukte liegt. Dieser energetische Unterschied liegt jedoch im Wesentlichen an der hohen Energiebarriere für die Ausbildung der reaktiven Spezies **198**. Von dieser aus betrachtet, wird durch die Koordination des Tetramethylsilans eine Energie zwischen $-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt. Die Übergangbarrieren im Vergleich der reaktiven Spezies **15** und **198** sind ausgehend von den Vorkoordinationen mit $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Verwendung von 1.5 Äq. THF und $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Verwendung von einem Äquivalent TMEDA in einem vergleichbaren Rahmen.

Aus den quantenchemischen Berechnungen lässt sich folgern, dass die beiden reaktiven Spezies **15** und **198** sich in ihrer Reaktivität nicht so stark unterscheiden sollten. Obwohl die chemische Intuition und die experimentellen Ergebnisse **198** unter Verwendung von einem Äquivalent TMEDA eine höhere Reaktivität zusprechen, zeigt die überbrückte Dimerstruktur **15** den insgesamt flacheren Reaktionsverlauf. Ein Grund für die dennoch geringere observierte Reaktivität wird neben der höheren Tendenz zum Ablauf von Nebenreaktionen bei der Verwendung von THF auch die Problematik der Veränderung der Stöchiometrie durch die Stabilisierung des lithiierten Intermediates sein. Im Fall des Liganden TMEDA bildet sich das klassische Dimer **207** aus, welches durch sein Ionenpaar-TMEDA-Verhältnis von eins zu eins die Stöchiometrie des Liganden zum Aufbau der reaktiven Spezies nicht verändert.^[48]

Nach dem erfolgten Vergleich der reaktiven Mischungen aus *tert*-Butyllithium mit TMEDA sowie *tert*-Butyllithium mit THF bezogen auf die Deprotonierung von TMS soll im folgenden Kapitel das schwerere Kongener **148** betrachtet werden, welches bereits bei der Verwendung von einem Äquivalent THF und *t*-BuLi Umsätze von bis zu 35% zeigte.

4.2.2.2 Hexamethyldisilan (148)

Für die Umsetzung des Hexamethyldisilans wurde analog zum Tetramethylsilan verfahren und ebenfalls eine Deprotonierung mit *t*-BuLi und einem Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan, *n*-Pentan mit einem Äquivalent THF sowie THF bei je $0 \text{ }^\circ\text{C}$ für drei Stunden durchgeführt (s. Schema 4.24). Der Nachweis der erhaltenen Strukturen erfolgte erneut über eine GC/EI-MS-Analyse ohne vorherige Aufreinigung.



Schema 4.24: Umsetzung von Hexamethyldisilan (**148**) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA. LM = Lösungsmittel; es wurde *n*-Pentan, *n*-Pentan mit 1 Äq. THF und THF verwendet.

Bei den Umsetzungen konnten in den GC/EI-MS-Spektren die in Abbildung 4.24 dargestellten Verbindungen identifiziert werden.

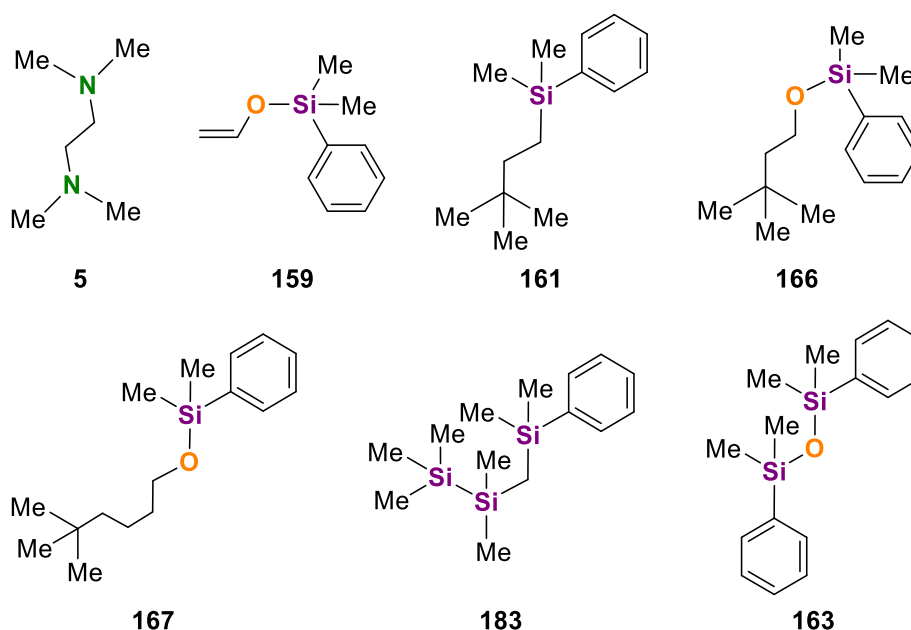


Abbildung 4.24: In den GC/EI-MS-Analysen der Reaktionen von **148** mit *tert*-Butyllithium, einem Äquivalent TMEDA und unterschiedlichen Mengen THF identifizierte Verbindungen.

Bei Betrachtung der identifizierten Verbindungen aus Abbildung 4.24 fällt auf, dass die zu erwartenden Nebenprodukte der Deprotonierung am oder Substituierung von THF beobachtet werden konnten. Dabei ist bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel die hauptsächlich gebildete Komponente erneut **159** mit einem Umsatz der relevanten Produkte von knapp 90%. Zudem konnte das Produkt **183** in einem Umsatz von etwa 10% beobachtet werden. Somit sinkt der Umsatz bei Verwendung von THF als Lösungsmittel durch die Zugabe des einen Äquivalents TMEDA um 5%. Zwar sind diese Werte stark gerundet, dennoch spiegelt dies nicht die klassische Denkweise der Reaktivität von Lithiumalkylen wieder. Im Gegensatz dazu spricht dies für die entwickelte Interpretation, dass die Reaktivität wesentlich stärker von der Zugänglichkeit der Aggregate als von der Größe abhängt.

Die Umsätze mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan betragen 45% bei der zusätzlichen Zugabe von einem Äquivalent THF und >95% bei Verwendung von nur einem Äquivalent TMEDA als Liganden. Daraus lässt sich erneut das Prinzip der Zugänglichkeit erkennen, welches durch die Blockade der freien Koordinationsstelle am Lithium durch das THF und der damit verbundenen Umsatzverringering eingeht. Wie schon bei der Umsetzung des kleineren Kongeners Tetramethylsilan (**115**) kann bei der Verwendung von *t*-BuLi und einem Äquivalent TMEDA keine Bildung eines relevanten Nebenproduktes beobachtet werden.

Zudem war es unter den genannten Bedingungen möglich Einkristalle des lithiierten Intermediates zu erhalten. Verbindung **208** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* in Form von farblosen Platten. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Aggregats (s. Abbildung 4.25).

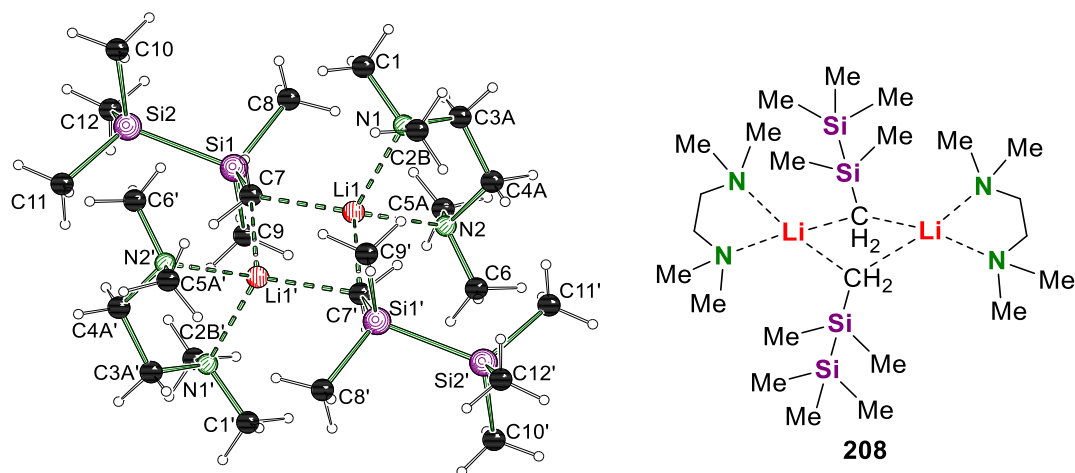
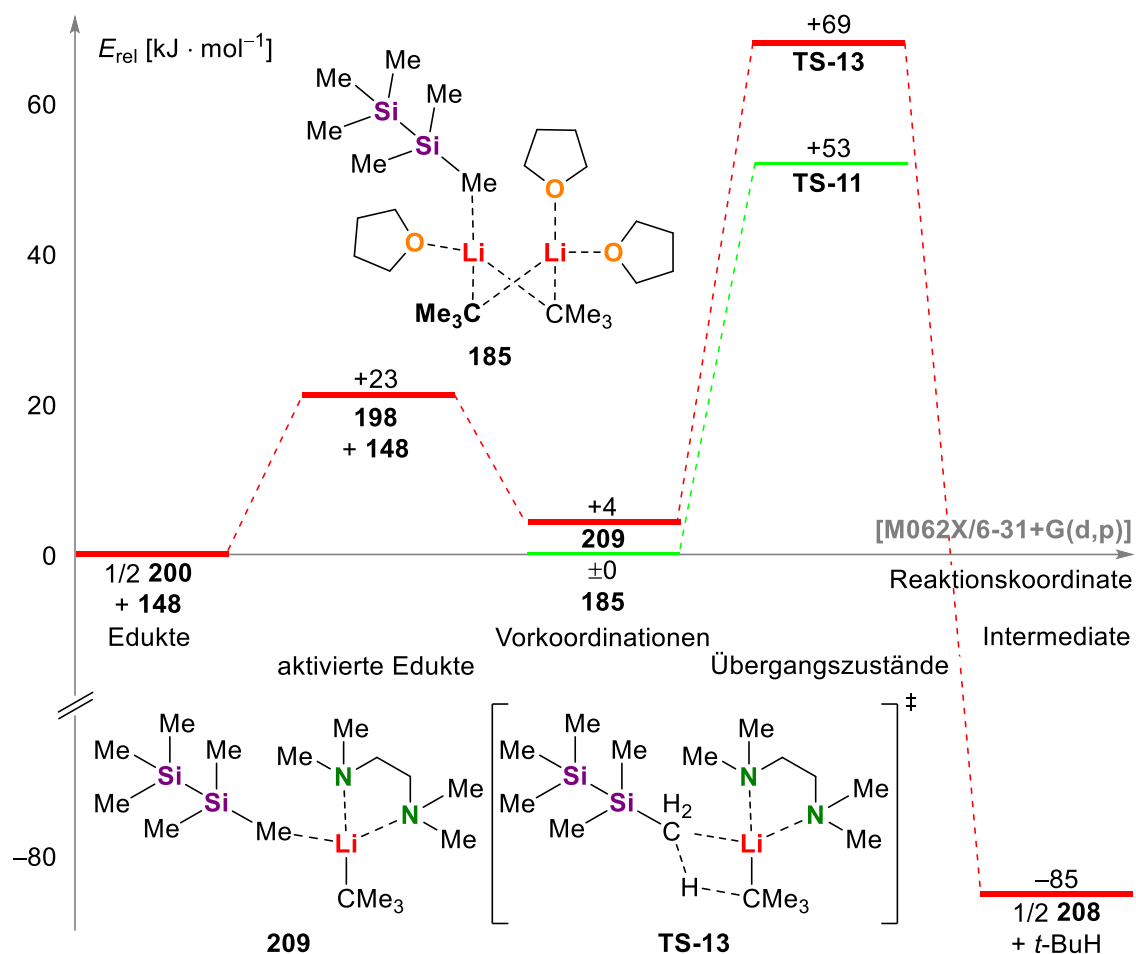


Abbildung 4.25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **208** im Kristall. Zur besseren Übersicht wurde das Lösungsmittelmolekül *n*-Pentan, welches sich ebenfalls in der asymmetrischen Einheit befand, in der Darstellung nicht berücksichtigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **208**: N1–Li1 2.1936(13), N2–Li1 2.2341(13), Li1–C7 2.1868(12), Li1'–C7 2.3688(13), Si1–C7 1.8358(6), Si1–C8 1.8934(7), Si1–C9 1.8908(8), Si1–Si2 2.3472(3), Si2–C10 1.8857(9), Si2–C11 1.8860(7), Si2–C12 1.8862(8), N1–Li1–N2 83.98(5), C7–Li1–C7' 110.41(5), Li1–C7–Li1' 69.59(5). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): TMEDA [C3, C4, C5; A : B = 0.714(3) : 0.286(3)], Methyl [C2; A : B = 0.286(3) : 0.714(3)]. Die Fehlordnungen des *n*-Pentans wurden mit dem in Olex2 implementierten Tool FragmentDB [X] aufgelöst. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.14.

Die dimere Molekülstruktur von **208** des lithiierten Intermediates ausgehend von Hexamethyldisilan zeigt deutliche Ähnlichkeit zu der in der Literatur bereits bekannten Molekülstruktur von **207** des Trimethylsilylmethylolithiums von STALKE *et al.* (vgl. Abbildung 4.23).^[48] Beide weisen eine dimere Struktur auf, welche sich durch eine zentrale C–Li–C–Li-Raute auszeichnet. Dabei sind die jeweiligen Lithiumzentren durch je einen TMEDA-Liganden koordinativ abgesättigt. Da die beiden Strukturen jedoch auf deutlich unterschiedlichen Messtemperaturen gemessen wurden, ist ein genauer Vergleich der Bindungslängen und -winkel auf Grund der unterschiedlichen thermischen Auslenkungsparameter nur erschwert möglich. In beiden Strukturen zeigt sich, dass sich die Lithiumkationen durch den Vergleich der Li–C-Kontakte einem carbanionischen Zentrum zuordnen lassen, woraus sich wiederum durch die stärkere Orientierung der Ladung in Richtung des weniger entfernten Kations die Anordnung der Wasserstoffe an den Carbanionen erklären lässt. Bei Betrachtung der Si–C-Bindungen fällt auf, dass die Methylgruppen an dem der Ladung abgewandten Silicium mit 1.886 Å allesamt nahezu identische Bindungsabstände zeigen, wohingegen die Methylgruppen am α -Silicium mit 1.891 Å und 1.893 Å signifikant verlängert vorliegen. Dies könnte an einer Stabilisierung durch den α -Effekt des Siliciums liegen. Verstärkt wird die Annahme durch die Verkürzung der Si–C Bindung des carbanionischen Zentrums zum α -Silicium auf 1.836 Å, was ebenfalls für eine Ladungsstabilisierung durch das Silicium spricht. Da in diesem Fall keine deutliche Abweichung eines antiperiplanaren Substituenten erkennbar ist, sollte dies für eine Ladungsstabilisierung über Polarisierungseffekte sprechen.



Schema 4.25: Reaktionsschema zur Deprotonierung von Hexamethyldisilan (**148**) ausgehend von verschiedenen *tert*-Butyllithium Aggregaten **15** (hellgrün) mit THF als Ligand sowie **200** (rot) mit TMEDA als Ligand inklusive einer schematischen Darstellung der Vorkoordinationen sowie des Übergangszustandes **TS-13**. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien der jeweiligen Einzelkomponenten **148** und der Hälfte von **200** (TMEDA) sowie **148** und **15** (THF) gesetzt. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) unter der Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan durchgeführt. Die gezeigten Energiewerte, welche sich auf **15** beziehen, sind in Relation zur Summe der Energien aus **15** und **148** gesetzt und sind somit nicht in der gleichen Relation wie die von **200** abgeleiteten Reaktionsstufen.

Durch den Erhalt der Molekülstruktur des lithiierten Intermediates konnte erneut ein vollständiges Reaktionsschema zur Deprotonierung des Hexamethyldisilans berechnet werden. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) und der Verwendung verschiedener Lösungsmittelmodelle für *n*-Pentan. Der berechnete Reaktionsverlauf ist in Schema 4.25 dargestellt. Die erhaltenen Bildungsenergien von **209** und **TS-13** mit Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD für *n*-Pentan sowie ohne Verwendung von Lösungsmittelmodellen sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Zudem ist die energetische Lage der reaktiven Spezies in Kombination mit dem Edukt sowie des lithiierten Intermediates **208** angegeben.

Tabelle 4.12: Energiebarrieren zur Bildung der reaktiven Spezies **198**, der Vorkoordination **209** sowie zum Ablauf der Deprotonierung von Hexamethyldisilan (**148**) über die Übergangsstruktur **TS-13** in Anlehnung an Schema 4.25 und der Stabilisierung des lithiierten Intermediates **208**. Alle angegebenen Energien sind relativ zur Summe der Energien einer halben Dimerstruktur **200** und Edukt **148** gesetzt. Die Energie der Intermediatsstruktur **208** wurde für diesen Vergleich halbiert. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p) sowie mit und ohne die Verwendung der Lösungsmittelmodelle PCM und SMD jeweils mit dem Lösungsmittel *n*-Pentan.

Energiedifferenz	ΔSCF [kJ · mol ⁻¹]	ΔH [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta G_{298,15\text{ K}}$ [kJ · mol ⁻¹]
Ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells			
198 + 148	+40	+37	±0
209	+6	+11	+33
TS-13	+78	+71	+114
1/2 208 + <i>t</i> -BuH	-91	-85	-69
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells PCM mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
198 + 148	+35	+29	-11
209	+6	+6	+22
TS-13	+80	+71	+108
1/2 208 + <i>t</i> -BuH	-85	-81	-72
Bei Verwendung des Lösungsmittelmodells SMD mit <i>n</i>-Pentan als Lösungsmittel			
198 + 148	+25	+23	-11
209	±0	+4	+27
TS-13	+78	+69	+106
1/2 208 + <i>t</i> -BuH	-90	-85	-73

Ähnlich wie schon bei der quantenchemischen Betrachtung der Deprotonierung des Tetramethylsilans (**115**) ist auch bei der quantenchemischen Berechnung der Deprotonierung des Hexamethyldisilans (**148**) der Einfluss der Lösungsmittelmodelle mit einer maximalen Veränderung von 7 kJ · mol⁻¹ nur sehr gering. Eine Ausnahme bildet erneut die Ausbildung der reaktiven Spezies **198**, welche durch den Wechsel des Substrates jedoch unbeeinflusst ist. Die Vorkoordination von **148** an die reaktive Spezies liefert eine Energie zwischen -19 kJ · mol⁻¹ und -26 kJ · mol⁻¹ und zeigt sich somit auch bei der Verwendung von TMEDA als Ligand stärker als die Koordination des Tetramethylsilans (**115**), welche mit einem Energiegewinn von -12 kJ · mol⁻¹ bis -20 kJ · mol⁻¹ einherging. Beim Vergleich der relativen Übergangsbarrieren der reaktiven Spezies **15** und **198** bezogen auf die jeweiligen Vorkoordinationen **185** und **209** fällt auf, dass **TS-11** mit durchschnittlich 55 kJ · mol⁻¹ energetisch etwas unterhalb von **TS-13** mit einer relativen Aktivierungsbarriere von 63 kJ · mol⁻¹ liegt. Dieser Energieunterschied ist nicht sonderlich groß, spiegelt aber erneut die vermutlich etwas höhere Reaktivität der überbrückten Dimerstruktur **15** wieder, die im Experiment nicht entsprechend umsetzbar ist. Auch im Fall des Hexamethyldisilans zeigt sich mit TMEDA eine einfachere Stabilisierung des lithiierten Intermediates unter Erhalt der Stöchiometrie.

Die bereits erwartbare Analogie der beiden Substrate **115** und **148** konnte erneut bestätigt werden und findet sich auch in der erhaltenen Molekülstruktur des lithiierten Intermediates **208** wieder. Um nun den Vergleich der reaktiven Mischungen aus *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA und *tert*-Butyllithium mit stöchiometrischen Mengen THF weiterzuführen, werden erneut die bereits vorgestellten, ungesättigten Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, 1-Pentin und (-)- β -Pinen verwendet.

4.2.2.3 Organische Substrate

Um das Substratspektrum der reaktiven Spezies vergleichbar zu erweitern, sollte nach der Betrachtung der einfachen, nicht-aktivierten Methylsilane **115** und **148** auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Dafür fiel die Wahl erneut auf die einfachen Aryle Benzol (**150**) und Toluol (**152**) sowie das endständige Alkynyl 1-Pentin (**149**). Zuletzt sollte überprüft werden, ob auch mit der reaktiven Spezies **198** der Naturstoff (-)- β -Pinen (**152**), welcher zuvor nur mittels superbasischer Mischungen und der reaktiven Spezies **15** deprotoniert werden konnte, umgesetzt lässt. Auf diese Weise kann neben der stöchiometrisch passenden Stabilisierung der Intermediate und der geringeren Tendenz zu Nebenreaktionen überprüft werden, ob die Reaktivität von **15** und **198**, wie angenommen, vergleichbar hoch ist.

Zur Umsetzung der organischen Substrate mit der reaktiven Mischung aus *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA wurden diese jeweils in *n*-Pentan vorgelegt und für drei Stunden bei 0 °C mit der reaktiven Mischung umgesetzt. Bei der Verwendung der einfachen Aryle Toluol und Benzol wurden zudem unterschiedliche Mengen an Tetrahydrofuran zugesetzt. Nach elektrophiler Aufarbeitung mit einem geeigneten Chlorsilan wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht.

Sowohl bei der Umsetzung des 1-Pentins als auch des (-)- β -Pinsens konnten neben der Bildung des Produkts keine relevanten Nebenprodukte beobachtet werden. Somit konnte für das 1-Pentin erneut ein quantitativer Umsatz erhalten werden, wobei herauszustellen ist, dass es im Vergleich zur Verwendung von der reaktiven Mischung aus *t*-BuLi und THF nicht zur Bildung eines disubstituierten Produktes kam. Im Fall des (-)- β -Pinsens (**152**) konnte die Regioselektivität der Bildung des lithiierten Intermediates erneut nicht geklärt werden. Allerdings handelt es sich bei dem entstandenen Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit um dasselbe Produkt, wie es bereits durch die Deprotonierung von **152** durch das überbrückte Dimer **15** beobachtet werden konnte. Dieses konnte in einem Umsatz von etwa 10% erhalten werden, womit der Umsatz im Vergleich zur Verwendung von 1.7 Äq. THF als Ligand etwas höher ist. Die in den GC/EI-MS-Analysen identifizierten Verbindungen sind in Abbildung 4.26 gezeigt.

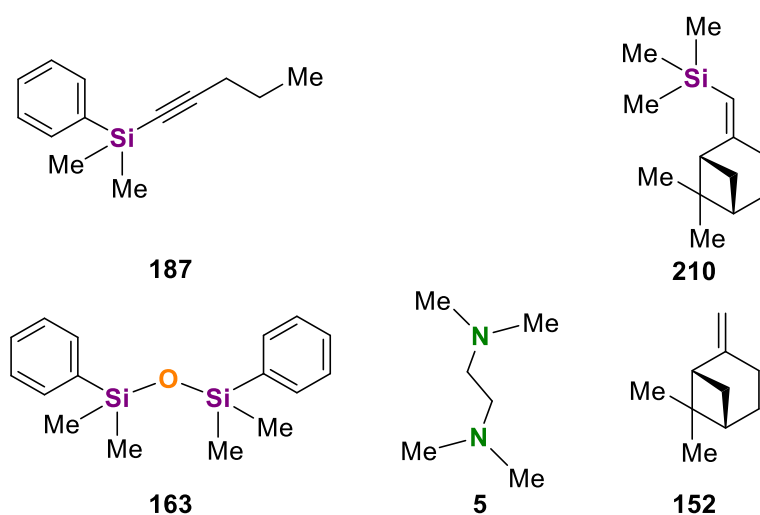
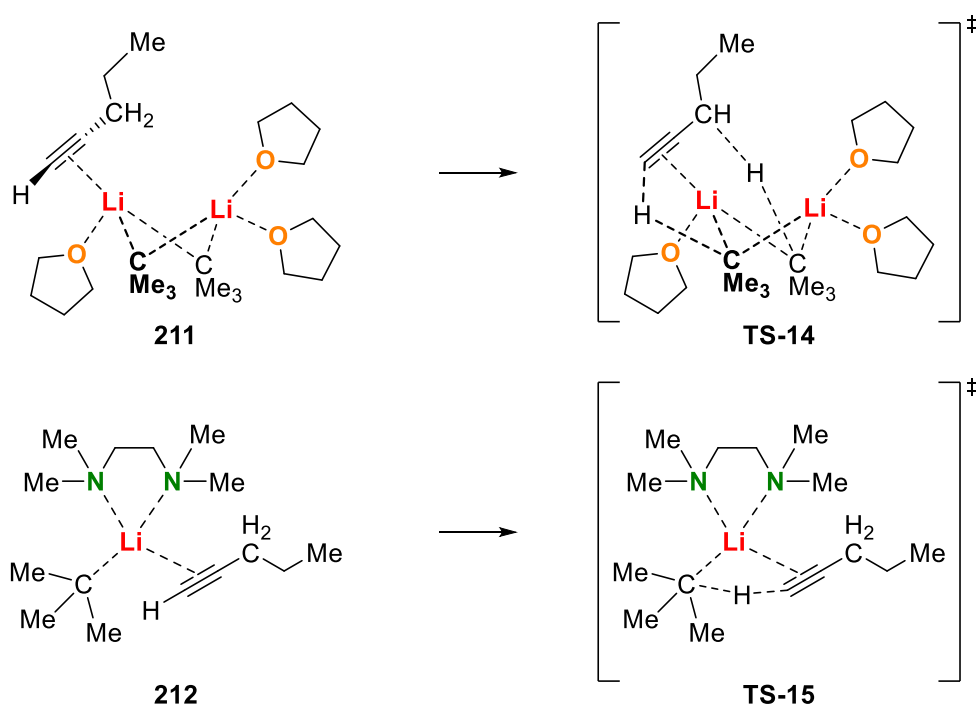


Abbildung 4.26: In den GC/EI-MS-Analysen identifizierte Verbindungen bei der Umsetzung von 1-Pentin (linke Seite) bzw. (-)- β -Pinen (rechte Seite) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA. Letzteres konnte in beiden Untersuchungen nachgewiesen werden. **210** stellt das wahrscheinlichste Regioisomer dar.

Die Tatsache, dass sich erneut eine Produktbildung bei der Umsetzung des (-)- β -Pinsens (**152**) zeigte, deutet auf eine sehr hohe Reaktivität des *tert*-Butyllithium bei Verwendung von einem Äquivalent TMEDA als Liganden hin. Wie bereits im Fall der einfachen Methylsilane konnte eine Steigerung des Umsatzes bei Verringerung der Nebenproduktbildung beobachtet werden. Dies lässt

den Schluss zu, dass die Reaktivität der reaktiven Mischung *t*-BuLi und TMEDA noch höher sein könnte, als bei Verwendung stöchiometrischer Mengen an Tetrahydrofuran.

Die Beobachtungen bei der Umsetzung des 1-Pentins sprechen jedoch dagegen. Bei diesem Substrat konnte in beiden Fällen keine Nebenproduktbildung beobachtet werden. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen Tetrahydrofuran konnte jedoch ein zweifach substituiertes Produkt identifiziert werden. Die Bildung von diesem lässt sich auf drei mögliche Erklärungsansätze zurückführen. Der erste und intuitive Ansatz wäre eine falsch eingestellte Stöchiometrie. Bei einem Überschuss an Lithiumalkyl durch eine nicht korrekte Konzentration der eingesetzten Lösung könnte es so zur Bildung einer dilithiierten, intermediären Spezies kommen, welche erst nach vollständigem Ablauf der ersten Deprotonierung gebildet wird. So naheliegend diese Erklärung ist, so unwahrscheinlich ist sie. Dies liegt daran, dass die Experimente zur Umsetzung des 1-Pentins mit den unterschiedlichen reaktiven Mischungen am gleichen Tag mit derselben Alkylolithium-Lösung durchgeführt wurden. Da auch die eingesetzten Mengen jeweils identisch waren, müsste dieser Fehler in beiden Reaktionen auftreten und folglich zu den gleichen Beobachtungen führen. Naheliegend ist somit, dass es bei Verwendung des Tetrahydrofurans als Ligand nicht zu einem vollständigen Ablauf der ersten Deprotonierung kommt, bevor es zur zweiten Deprotonierung kommt. Dies führt zum zweiten Erklärungsansatz. Nach den jeweils postulierten Reaktionsmechanismen bildet sich im Fall des überbrückten Dimers **52** eine reaktive Spezies und eine Vorkoordination, die zwei Li–C-Ionenpaare aufweist. Diese könnten somit in der Lage sein, das Substrat in einem Schritt an zwei unterschiedlichen Positionen zu deprotonieren. Bei der reaktiven Spezies **198**, welche nur ein Li–C-Ionenpaar aufweist, wäre eine solche konzertierte Dilithiierung nicht möglich. Denkbar ist auch, dass diese Dilithiierung schrittweise und nicht konzertiert aus der gleichen Vorkoordination abläuft und sich das einfach lithiierte 1-Pentin in ein analoges Aggregat zu **15** einbaut.



Schema 4.26: Hypothetische Vorkoordinationen **211** und **212** und Übergangszustände **TS-14** und **TS-15** zur Erklärung der Dilithiierung von 1-Pentin bei Verwendung von der reaktiven Mischung bestehend aus *t*-BuLi und zwei Äquivalenten THF.

Die Überlegung bleibt jedoch, dass im Fall der Verwendung von TMEDA als Ligand vor einer zweiten Deprotonierung erst eine Veränderung der Aggregation hin zu einer erneuten Ausbildung eines Prälithierungskomplexes ablaufen muss, welche unwahrscheinlich erscheint. Ein dritter Erklärungsansatz wäre, dass die Reaktivität des überbrückten Dimers **15** schlicht höher ist, als die

Reaktivität von **198**. Da die Ergebnisse der übrigen Substrate bisher gegen die dritte Erklärung sprechen, wird davon ausgegangen, dass die Dilithierung des 1-Pentins auf den Aggregationsgrad der reaktiven Spezies zurückzuführen ist. Die entsprechenden Vorkoordinationen und Übergangszustände nach dieser Überlegung sind in Schema 4.26 dargestellt.

Mit der Untersuchung der einfachen Aryle Toluol und Benzol sollte erneut überprüft werden, ob eine Möglichkeit des Nachweises der reaktiven Spezies in Lösung über NMR möglich sein könnte. Da bereits klar ist, dass sich in *n*-Pentan eine Suspension bildet und der Einsatz anderer unpolarer, aprotischer NMR-Lösungsmittel ebenfalls bereits diskutierte Probleme aufwirft, könnte die Anwendung von Benzol oder Toluol im Fall einer nicht auftretenden Deprotonierung vielversprechend sein. Da diese jedoch bei Verwendung von THF als Liganden bereits hohe Umsätze zeigten, wird die Chance auf eine mögliche NMR-Untersuchung in diesen Lösungsmitteln als äußerst gering eingeschätzt. Zudem wurden bei den Umsetzungen des Benzols und des Toluols erneut unterschiedliche Mengen an Tetrahydrofuran zugegeben, um die freie Koordinationsstelle der reaktiven Spezies **198** zu blockieren und so die Bildung von **146** herbeizuführen. Wenn es auf diese Weise zu deutlichen Umsatzeinbrüchen kommt, könnten somit die mechanistischen Überlegungen erneut untermauert werden.

Zur Verdeutlichung der Ergebnisse wurden die Umsätze zu den jeweiligen Produkten **191** und **192** in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Tetrahydrofuran in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik beziehen sich dabei auf die relevanten Produkte.

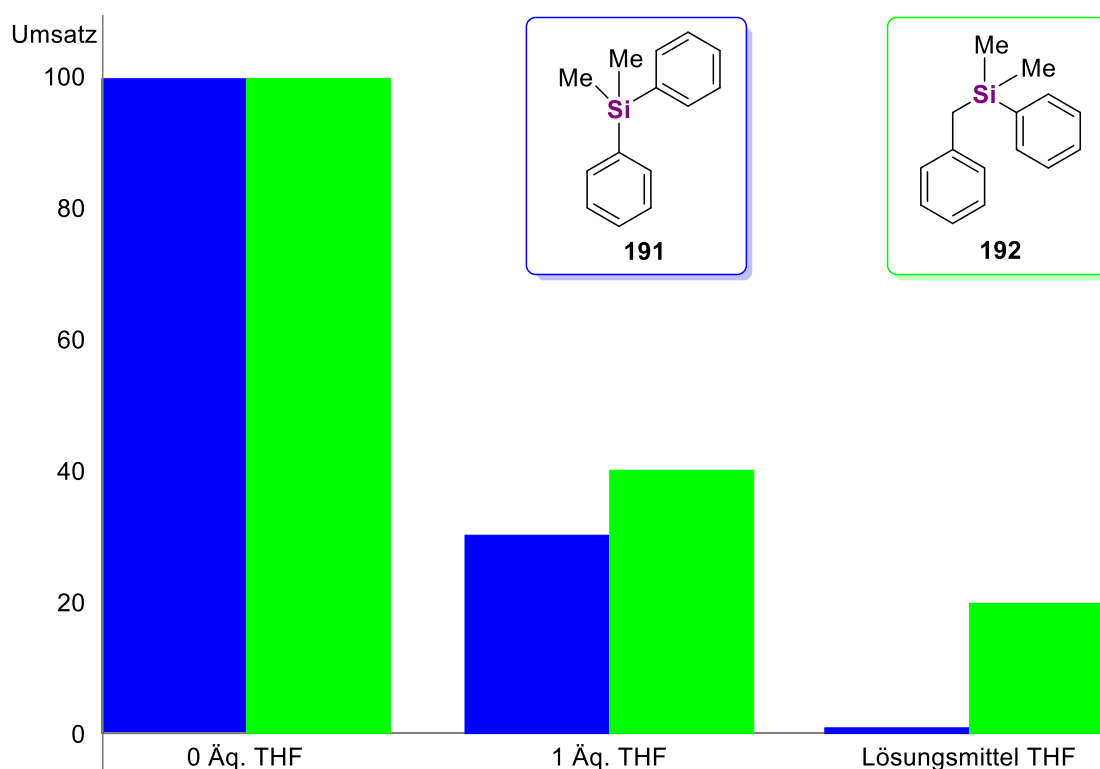


Abbildung 4.27: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Benzol bzw. Toluol mit *t*-BuLi, einem Äquivalent TMEDA und unterschiedlichen Mengen an THF.

Durch die Darstellung der Umsätze in Abbildung 4.27 wird deutlich, dass sich sowohl Benzol als auch Toluol nicht als Lösungsmittel für eine NMR-Untersuchung der reaktiven Mischung aus einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA eignen. Beide zeigen ohne die Anwesenheit eines weiteren Liganden ausschließlich die Bildung des jeweiligen Produktes. Wie schon bei der Umsetzung der einfachen Methylsilane lässt sich bei Betrachtung der Umsätze der Aryle erkennen, dass durch die Erhöhung der Menge an Tetrahydrofuran der Umsatz der jeweiligen

Reaktionen zum gewünschten Produkt sinkt. Neben den gewünschten Produkten konnten in diesen Fällen die bereits vorgestellten Nebenprodukte **159**, **161**, **166** und **167** auf Basis einer Reaktion von *t*-BuLi mit THF beobachtet werden. Im Lösungsmittel THF zeigt sich für Benzol nur Spuren von **191** wohingegen das acidere Toluol noch zu etwa 20% umgesetzt wird. Damit kann die Hypothese einer Blockade der reaktiven Spezies **198** durch einen stärkeren Liganden verdeutlicht werden, was den postulierten Reaktionsmechanismus zu Beginn des Kapitels untermauert. Auffällig ist, dass bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel für die Umsetzung des Toluols ohne TMEDA ein geringerer Umsatz erhalten wurde als mit TMEDA. Dies steht im Gegensatz zu den NMR-Untersuchungen von BAUER *et al.*, welche zeigten, dass bei einer Temperatur von -90 °C TMEDA nicht in der Lage war die Koordination des THF zu brechen. Da die Reaktionen bei 0 °C durchgeführt wurden und so neben dem Einfluss der Entropie auch die chelatisierenden Ligandeigenschaften des TMEDA-Liganden stärker ins Gewicht fallen, ist ein Austausch der Liganden denkbar, was die Steigerung des Umsatzes in diesem Fall erklären könnte.^[51]

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu *tert*-Butyllithium und TMEDA kurz und übersichtlich zusammengetragen.

4.2.3 Fazit zu *tert*-Butyllithium und TMEDA

In der eigenen Masterarbeit fielen zwei Monomerstrukturen **146** und **197** des *tert*-Butyllithiums unter Verwendung des Liganden TMEDA und der cyclischen Ether Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran auf. Diesen Strukturen wurde nachgesagt, dass es sich um Prälithierungs-komplexe zur Deprotonierung der jeweiligen Ether handle. Dementsprechend konnte abgeleitet werden, dass ohne den entsprechenden Ether eine **vermutlich reaktive Spezies** entstehen würde. Diese Verbindung **198** würde über eine **freie Koordinationsstelle** am Lithiumkation verfügen und wäre somit in der Lage auch mit schwach LEWIS-basischen Substraten zu reagieren.

Ausgehend von der Hypothese wurden Kristallisationsversuche dieser reaktiven Spezies **198** in *n*-Pentan durchgeführt. Auch durch die Varianz an Temperatur, Mischzeit, Äquivalenten und Konzentrationen war es nicht möglich Einkristalle zu erhalten. In jedem Fall wurde die Bildung einer Suspension beobachtet, welche eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie unmöglich machte.

Auf Basis der unerfolgreichen, analytischen Aufklärungsversuche der Aggregation wurden mögliche Spezies anhand von bekannten Strukturmotiven der Alkylolithiumreagenzien entworfen. Neben der vermuteten, reaktiven Monomerspezies **198** ergaben sich eine Art klassisches Dimer **201**, in der je einer der N–Li-Kontakte der koordinierenden TMEDA-Liganden deutlich länger und schwächer vorliegen, eine **Annäherungsstruktur 200 zweier monomerer Spezies**, welche einen besonders langen Li–C-Kontakt zwischen den jeweiligen Monomerstrukturen aufweist, sowie eine durch TMEDA verbrückte Struktur **199**. Als stabilste und wahrscheinlichste Struktur zeigte sich **200** in den quantenchemischen Berechnungen mit einer energetischen Bevorzugung von durchschnittlich $-14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber den anderen stabilisierten Strukturen **199** und **201** sowie um mindestens $-45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber der zwei getrennten Monomerstrukturen.

Mit dieser Vorstellung der Aggregation in Lösung bzw. Suspension konnte ein hypothetischer Reaktionsmechanismus entworfen werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA eine dimere Struktur **200** aus der Annäherung zweier Monomere bildet, welche im Gleichgewicht mit freien Monomerstrukturen **198** stehen. Wird nun ein leicht LEWIS-basisches Substrat zugegeben kommt es zur **Bildung eines Prälithierungskomplexes**, welcher die freie Monomerstruktur **198** dem Gleichgewicht entzieht und so zu dessen Nachbildung beiträgt. Nach Ablauf der Reaktion wird das entstandene lithiierte Intermediat durch eine **äquimolare Menge TMEDA** abgesättigt, wodurch das Verhältnis des *tert*-Butyllithiums zum TMEDA konstant bleibt und die reaktive Spezies **198** weiterhin ausgebildet werden kann.

Mit diesem Reaktionsmechanismus geht einher, dass durch die **Anwesenheit eines weiteren, womöglich stärkeren Liganden** neben dem Substrat, diese um die freie Koordinationsstelle konkurrieren und so die Reaktivität und Selektivität hinsichtlich der Umsetzung des Substrates gemindert wird. Somit sollte in den späteren Reaktivitätsuntersuchungen dieser Mischung aus *t*-BuLi und TMEDA durch die **Zugabe von THF** der **Umsatz sinken** und die Anzahl an **Nebenprodukten** steigen.

In ersten Reaktivitätsstudien wurde Tetramethylsilan (**115**) mit *tert*-Butyllithium, einem Äquivalent TMEDA und unterschiedlichen Mengen THF in *n*-Pentan umgesetzt. Dabei bestätigte sich die Vermutung, dass durch eine **Erhöhung der THF-Menge** die **Reaktivität** der Mischung **signifikant verringert** werden kann. Ohne THF konnte die Bildung des Trimethylsilylmethylithiums in quantitativem Umsatz beobachtet werden, welcher schon nach der Zugabe von einem Äquivalent THF auf 5% sinkt. In einer THF-Lösung war keine Produktbildung identifizierbar. Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass die Reaktivität von *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA (relative Energiebarriere von **TS-12**: $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) vergleichbar ist zur Verwendung von stöchiometrischen Mengen THF (relative Energiebarriere von **TS-8**: $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Jedoch für die Vorkoordination ausgehend von den jeweils in Lösung vorliegenden Strukturen etwa $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

mehr Energie nötig ist. Grundsätzlich sollte somit der Umsatz unter Verwendung der reaktiven Mischung bestehend aus tert-Butyllithium und 1.5 Äq. Tetrahydrofuran höher sein. Allerdings zeigt die makroskopische Betrachtung der Reaktion durch die einfachere Stabilisierung des reaktiven Intermediates **207** mit TMEDA verbunden mit der **geringeren Tendenz zum Ablauf von Nebenreaktionen**, dass für diese Umsetzung des Tetramethylsilans (**115**) ein Äquivalent tert-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA und n-Pentan die bessere Wahl ist, wie es auch in den experimentellen Ergebnissen beobachtet wurde.

Die Erweiterung der Reaktivitätsstudien auf das schwerere Kongener Hexamethylsilan (**148**) wies vergleichbare Ergebnisse auf. Zwar war der Umsatzabfall durch die Zugabe des Tetrahydrofurans zu der reaktiven Mischung aus tert-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA schwächer ausgeprägt. Dennoch konnte mit einer Veränderung des Umsatzes von quantitativ in n-Pentan über 45% mit einem Äquivalent THF hin zu zehn Prozent in THF-Lösung ein vergleichbarer Trend gezogen werden. Erneut zeigte sich in den quantenchemischen Berechnungen eine vergleichbare Reaktivität der reaktiven Spezies **198** und **15** mit relativen Energiebarrieren von $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**TS-13**) und $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**TS-11**) bezogen auf die jeweiligen Vorkoordinationen. Zudem war die Kristallisation des lithiierten Intermediates erstmalig möglich, welches eine starke Analogie der beiden α -deprotonierten Siliciumverbindungen zeigt. Zudem kann so die einfachere Stabilisierung des Intermediates bei der Verwendung von TMEDA erneut bestätigt werden, was in der makroskopischen Betrachtung den höheren Umsatz in diesem Reaktionsverlauf verglichen zum Einsatz des Liganden THF erklärt.

Auch bei der Erweiterung des Produktspektrums auf die ungesättigten, organischen Substrate 1-Pentin und (-)- β -Pinen sowie Toluol und Benzol zeigte sich in den meisten Fällen eine erhöhte Reaktivität des eins zu eins Gemisches aus t-BuLi und TMEDA im Vergleich zur Verwendung stöchiometrischer Mengen THF. Einzige Ausnahme bildete bei erster Betrachtung das 1-Pentin, welches mit der überbrückten Dimerstruktur **15** zweifach substituiert werden konnte. Bei der Verwendung der reaktiven Spezies **198** konnte ausschließlich eine Monosubstitution des 1-Pentins beobachtet werden, was sich nach ausgiebiger Diskussion am Ehesten auf den **Aggregationsgrad** der jeweiligen, **reaktiven Spezies** zurückführen ließ, woraus sich im Fall des Tetrahydrofurans eine mögliche, konzertierte Dilithiierung ableiten lassen könnte.

Anhand der jeweils quantitativen Umsätze des Benzols und des Toluols bei Verwendung je eines Äquivalentes t-BuLi und TMEDA in n-Pentan konnte festgehalten werden, dass eine NMR-Untersuchung in diesen Lösungsmitteln undurchführbar ist. Auch hier zeigte sich durch die Zugabe von THF eine Verringerung der Umsätze und folglich erneut eine **Bestätigung des hypothetischen Reaktionsmechanismus**.

Schlussendlich sprechen viele Argumente aus den experimentellen Ergebnissen, den theoretischen Überlegungen und den quantenchemischen Berechnungen für den formulierten Reaktionsmechanismus und eine außerordentlich hohe Reaktivität von tert-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA sowie ohne Verwendung eines zusätzlichen Liganden. Ohne weiterführende analytische Daten aus Einkristallröntgenstrukturanalysen oder NMR-spektroskopischen Untersuchungen bleiben diese jedoch im engeren Sinne nicht belegbar. Die Verwendung einer in situ FTIR-Untersuchung ergibt ohne eine klare Vorstellung aus einer der zuvor genannten Analysemethoden keinen Mehrwert, da sich die betrachteten Strukturen der vermuteten, reaktiven Spezies **198** und der möglichen Dimere **200** und **201** nicht ausreichend unterscheiden.

Somit wird der Vergleich der beiden reaktiven Mischungen des tert-Butyllithiums in unpolarer Suspension mit den Liganden Tetrahydrofuran oder N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin im folgenden Kapitel auf eine Reihe unterschiedlich funktionalisierter Substrate erweitert.

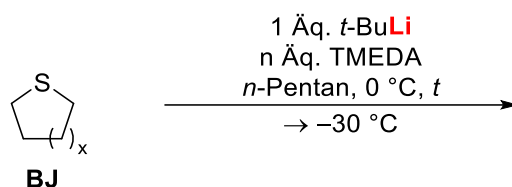
4.3 Reaktionen zu stabilisierten Lithiumalkylstrukturen

In diesem Kapitel steht neben dem Vergleich der Liganden THF und TMEDA sowie deren ausgebildeten reaktiven Strukturen **15** und **198** mit *t*-BuLi in *n*-Pentan der Erhalt stabilisierter Lithiumalkylintermediatsstrukturen im Fokus. Dabei sollen Reaktivitäts- und Kristallisationsstudien mit quantenchemischen Berechnungen kombiniert werden, um Trends der Reaktivität, Selektivität und Stabilität ableiten zu können. Hauptsächlich werden dabei unterschiedlich funktionalisierte Methylsilane betrachtet. Zudem wird auf die bereits in der Masterarbeit untersuchten Schwefelhaltigen Heterocyclen Tetrahydrothiopyran und Tetrahydrothiophen sowie die zum TMS analoge Verbindung Tetramethylgerman eingegangen. Mit den Schwefelhaltigen Verbindungen soll der Vergleich im folgenden Unterkapitel begonnen werden.

4.3.1 Schwefel-basierende Substrate

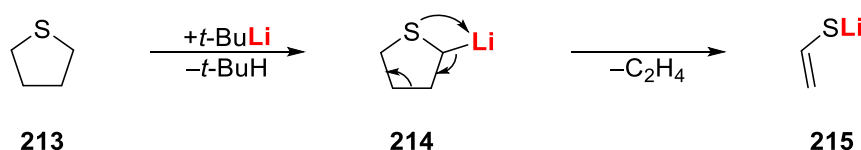
Im Rahmen der eigenen Masterarbeit wurden die Nebenreaktionen des Tetrahydrofurans und dessen schweren Analoga untersucht. Dabei fiel die Wahl unter Anderem auf die Schwefel-basierten gesättigten Heterocyclen Tetrahydrothiopyran und Tetrahydrothiophen, welche mit etwas mehr als einem Äquivalent TMEDA und einem Äquivalent *tert*-Butyllithium für zwei Stunden bei 0 °C in Umsätzen von je über 80% deprotoniert werden konnten. Der Schluss lag nahe, eine Kristallisation der lithiierten Intermediate anzuschließen, welche den zeitlichen Rahmen der Masterarbeit sprengte und daher hier fortgeführt wurde.^[16]

Für die Kristallisation wurde der jeweilige Heterocyclus in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt. Im Anschluss wurden die entsprechenden Mengen TMEDA und ein Äquivalent *t*-BuLi zugegeben. Die resultierende leicht gelbe Suspension wurde für null bis drei Stunden gerührt und zur Kristallisation auf -30 °C gelagert (s. Schema 4.27)



Schema 4.27: Umsetzung der Schwefel-basierten Heterocyclen **BJ** ($x = 1, 2$) zu den jeweils lithiierten Intermediaten unter Verwendung von *tert*-Butyllithium und etwas über einem Äquivalent TMEDA ($n = 1.15; 1.05$). Die Umsetzung erfolgte über $t = 0$ h, $t = 2$ h und $t = 3$ h.

Nach zwei Tagen waren jeweils farblose Einkristalle zu beobachten, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Der Vermutung nach sollte es sich bei den Verbindungen jeweils um die lithiierten Intermediate in α -Position zum Schwefel handeln. Bei der Kristallisation ausgehend von Tetrahydrothiophen wurde allerdings die Molekülstruktur des Lithiummethenthioalates **215** beobachtet. Dieses entsteht voraussichtlich analog zu der Bildung des Lithiummethenolates aus Tetrahydrofuran. Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist in Schema 4.28 dargestellt.



Schema 4.28: Angenommener Reaktionsmechanismus zur Ausbildung des Lithiummethenthioalates **215** ausgehend von der Deprotonierung des Tetrahydrothiophens (**213**) in α -Position zum Schwefel.

Verbindung **216** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Platten. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.28).

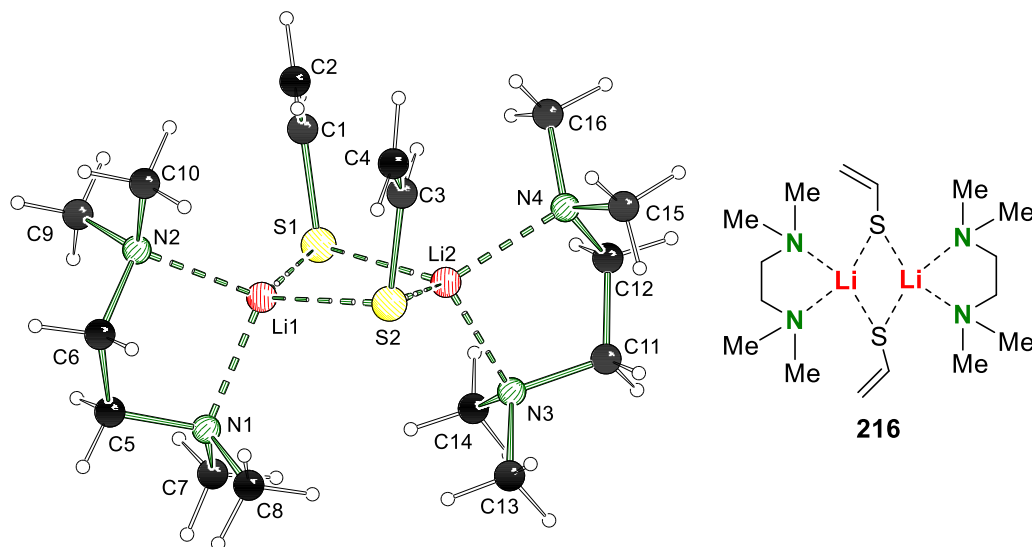


Abbildung 4.28: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **216** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **216** können auf Grund der geringen Qualität der Struktur nicht diskutiert werden. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.16.

Lithiumethenthioalat bildet im Kristall ein dimeres Aggregat, wobei beide Lithiumkationen durch die Schwefelanionen und je einen TMEDA-Liganden koordinativ abgesättigt vorliegen. In der Molekülstruktur orientieren sich die Ethen Substituenten räumlich gesehen in die gleiche Richtung. Somit liegt eines der Substrate über dem zentralen Li–S–Li–S-Vierring, wobei der andere nach außen zeigt. Anhand dieser Anordnung deutet sich an, dass die Orientierung in Richtung der Ladungen vermutlich stabiler ist, jedoch sterisch nicht für beide organischen Reste der Schwefelanionen zugänglich ist. Die TMEDA-Liganden orientieren sich ausgehen vom Li–S–Li–S-Vierring eher in die entgegengesetzte Raumrichtung, was zu dem klassischen Strukturmodell eines Lithiumalkyldimers passt, wie es im vorangegangenen Kapitel bereits beschrieben wurde. Auf Grund der geringen Qualität der Messdaten aus der einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchung von **216** lässt sich keine genauere Beschreibung der Molekülstruktur anhand ihrer Bindungslängen oder -winkel durchführen.

Im weiteren Verlauf wird nun auf die Kristallisation des lithiierten Intermediates **217** des Tetrahydrothiopyrans eingegangen. Dieses konnte ohne den Ablauf einer Folgereaktion im Festkörper einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Verbindung **217** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält je zwei halbe Aggregate (s. Abbildung 4.29).

Die Lithiumzentren in der dimeren Molekülstruktur von **217** sind jeweils durch einen TMEDA-Liganden, ein carbanionisches Zentrum und das benachbarte Schwefelzentrum koordinativ abgesättigt. Dabei koordiniert der Schwefel jeweils an das dem α -Carbanion entgegengesetzt gebundenen Lithiumkation, wodurch sich ein Li–C–S–Li–C–S-Sechsering als zentrales Strukturelement ergibt, welcher sich in der Sesselkonformation befindet. Die Anionen des deprotonierten Tetrahydrothiopyrans liegen ebenfalls in der Sesselkonformation vor, wobei die Li–C- und Li–S-Kontakte jeweils äquatorial ausgebildet werden.

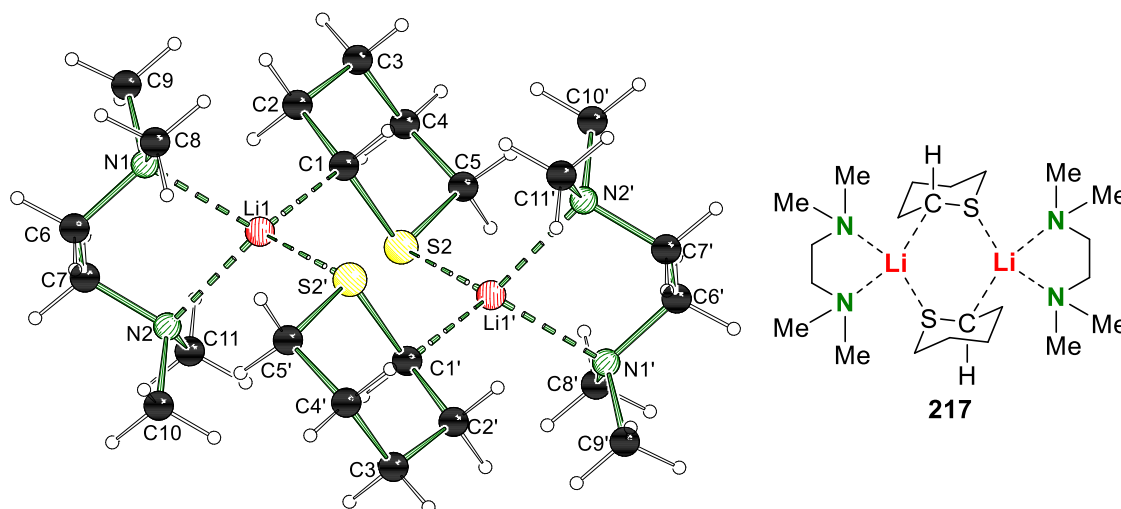


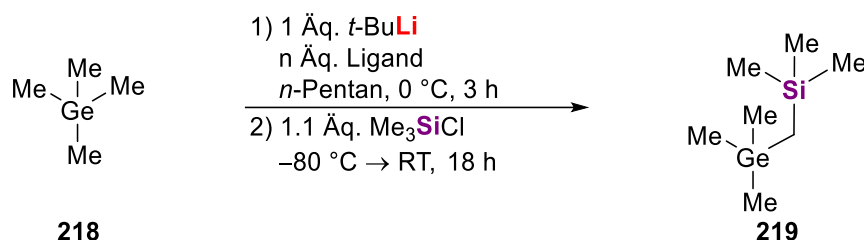
Abbildung 4.29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **217** im Kristall. Zur besseren Übersicht wurde eines der beiden Aggregate, welche sich in der asymmetrischen Einheit befanden, in der Darstellung nicht berücksichtigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **217**: N1–Li1 2.187(3), N2–Li1 2.151(3), Li1–C1 2.185(3), Li1–S2' 2.498(3), S2–C1 1.7849(13), S2–C5 1.8237(16), N1–Li1–N2 84.74(10), C1–Li1–S2' 109.25(10), Li1–C1–S2 107.85(9), Li1'–S2–C1 94.18(7), C1–S2–C5 104.57(7), C5–S2–C1–Li1 176.19(9). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): nicht dargestelltes TMEDA [C17–C22; A : B = 0.353(6) : 0.647(6)]. Angewandte Symmetrieoperationen: 2–x, 1–y, –z; 1–x, –y, 1–z (nicht dargestelltes Aggregat). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.18.

Ausgehend von den kurzen Li–N-Koordinationskontakten von 2.151(3) Å und 2.185(3) Å sowie dem spitzen N–Li–N-Winkel mit 84.74(10)° lässt sich eine recht starke Absättigung des Lithiums durch das TMEDA erkennen. In den Monomerstrukturen **146** und **197** des *tert*-Butyllithiums mit den Ethern THF und Tetrahydropyran, welche eine vergleichbare Koordinationsumgebung des Lithiums zeigen, sind die entsprechenden Li–N-Koordinationskontakte mit durchschnittlich 2.16 Å ähnlich kurz. Jedoch weisen die N–Li–N-Winkel in **146** und **197** mit je 87° etwas größere Werte auf. Beim Vergleich der S–C-Bindungen innerhalb des Anions ist die Bindung zum carbanionischen Zentrum C1 um etwa 0.04 Å bzw. etwa 2% kürzer als die S–C5-Bindung. Aus dieser Bindungsverkürzung lässt sich eine Stabilisierung der negativen Ladung durch den Schwefel erkennen, welcher ähnlich wie das Silicium negative Ladungen in α -Position stabilisieren kann. In umfangreichen Studien konnte Frau RANA SEYMEN aus der eigenen Arbeitsgruppe zeigen, dass es sich bei diesen Stabilisierungseffekten am Schwefel zumeist um Polarisierungseffekte handelt, selbst wenn eine antiperiplanare Anordnung, wie sie auch in der Molekülstruktur von **217** anhand des C5–S–C1–Li-Torsionwinkels von 176.19(9)° zu beobachten ist, ausgebildet wird.^[151] Grade in diesem Fall sollte die Ausbildung der antiperiplanaren Anordnung von C5 zum C1–Li1-Kontakt, welcher die räumliche Lage der negativen Ladung repräsentiert, nicht überinterpretiert werden, da sie sich aus der Sesselkonfiguration des Anions ergibt. Dennoch kann eine Stabilisierung der Ladung durch den Schwefel in α -Position zum carbanionischen Zentrum festgehalten werden. In den von Frau SEYMEN betrachteten Schwefel-stabilisierten Benzylanionen zeigte sich zumeist eine etwas stärkere Stabilisierung des carbanionischen Zentrums, was sich anhand einer Bindungsverkürzung von zumeist 3% bis 4% im Vergleich zu den jeweiligen Edukten zeigte.^[151]

Der Vergleich der Stabilisierung durch den Schwefel und das Silicium wird im Laufe dieses Kapitels noch wiederholt aufgegriffen. Zudem wird sich auch auf die von Frau SEYMEN erhaltenen einkristallröntgenstrukturanalytischen Daten sowie ihren quantenchemischen Berechnungen und Elektronendichteanalysen bezogen.^[151] Zuvor soll allerdings die Deprotonierung des Tetramethylgermans (**218**) als ein weiteres Substrat zum Reaktivitätsvergleich der reaktiven Mischungen aus *tert*-Butyllithium mit TMEDA bzw. THF eingegangen werden.

4.3.2 Tetramethylgerman (218)

Um einen Vergleich der Eigenschaften des Siliciums und des Germaniums zu ermöglichen, wurde analog zum TMS auch das Tetramethylgerman (**218**) mit den vorgestellten reaktiven Spezies **15** und **198** umgesetzt. Das vermutlich entstehende lithiierte Intermediat sollte im Anschluss mit Trimethylchlor-silan umgesetzt und per GC/EI-MS-Spektrometrie analysiert sowie kristallisiert und anschließend einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Für die Umsetzung wurde **218** in *n*-Pentan aufgenommen und für drei Stunden mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA bzw. 1.7 Äq. THF versetzt. Die Rohproduktmischung nach der Reaktion mit Me₃SiCl wurde ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht (s. Schema 4.29).



Schema 4.29: Umsetzung von Tetramethylgerman (**218**) mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan. Die verwendeten Liganden waren ein Äquivalent TMEDA oder 1.7 Äq. THF.

Die Kristallisation eines lithiierten Intermediates blieb in beiden Fällen auf den Lagertemperaturen von -80 °C und -30 °C jeweils erfolglos. In der GC/EI-MS-Analyse konnten die in Abbildung 4.30 dargestellten Verbindungen identifiziert werden.

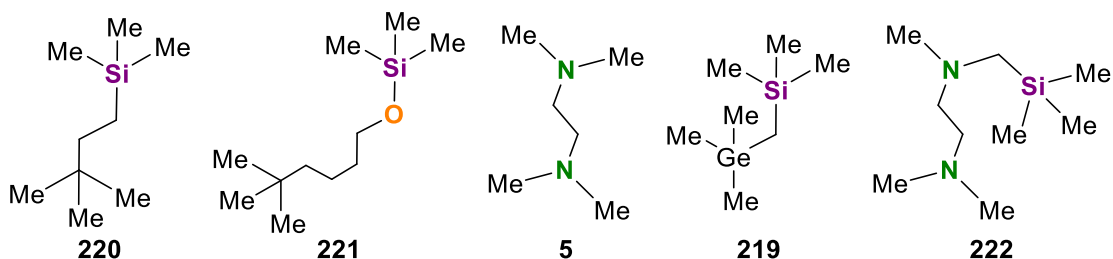


Abbildung 4.30: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des Tetramethylgermans (**218**) mit den reaktiven Spezies **15** und **198**.

Bei Verwendung des Liganden THF konnte in den GC/EI-MS-Analysen keine Bildung des gewünschten Produktes **219** beobachtet werden. Dies lässt die Schlüsse zu, dass entweder die Reaktivität des überbrückten Dimers **15** nicht ausreichend ist, um die leicht partiell negativ geladenen Methylgruppen des Tetramethylgermans (**218**) zu deprotonieren, oder dass diese durch die höhere Elektronegativität des Germaniums (EN = 2.01; nach PAULING) gegenüber der des Siliciums (EN = 1.90; nach PAULING) nicht LEWIS-basisch genug sind, um die Öffnung der Koordinationsstelle durch das Umklappen des überbrückenden THF-Liganden zu initiieren.^[10]

Im Vergleich dazu konnte bei Verwendung des Liganden TMEDA ein Umsatz von 75% von der Verbindung **219** erhalten werden. Neben dem gewünschten Produkt wurde auch ein Nebenprodukt **222**, welches sich auf die Deprotonierung des TMEDA-Liganden zurückführen lässt, beobachtet. Zum einen wird somit deutlich, dass die Methylgruppen generell LEWIS-basisch genug sind, um eine Koordination zu einem mechanistisch als frei angesehenen Lithiumkation auszubilden, zum anderen bleibt jedoch offen, ob sich durch diese Ergebnisse eine höhere Reaktivität der reaktiven Mischung aus *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan ableiten lässt.

Mit dieser Frage nach der höheren Reaktivität wird nun der Fokus auf Methylsilicium-Verbindungen verlagert und eine umfangreiche Erweiterung des Substratspektrums durchgeführt.

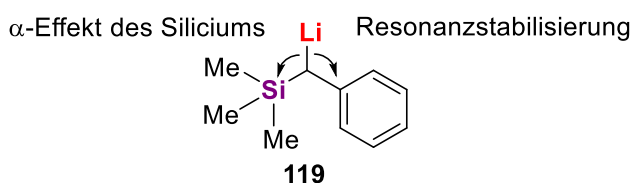
4.3.3 Silicium-basierende Substrate

Silicium zeigt sich als zentrales Element für den Aufbau zu untersuchender Substrate im Reaktivitätsvergleich der reaktiven Mischungen des *tert*-Butyllithiums mit THF bzw. TMEDA aus mehreren Gründen vielversprechend. Zunächst konnte anhand der einfachsten Vertreter der Methylsilane gezeigt werden, dass beide reaktiven Spezies **15** und **198** in der Lage sind, diese zu deprotonieren und dabei quantenchemisch ähnliche Reaktionsbarrieren aufweisen. Zudem ist der Unterschied der Elektronegativitäten des Siliciums und des Kohlenstoffes mit $\Delta EN = 0.65$ nach PAULING ausreichend groß, dass die am Silicium gebundenen Methylgruppen LEWIS-basisch genug sind, um eine Vorkoordination mit beiden reaktiven Spezies auszubilden.^[10] Ein weiterer Grund findet sich in der Stabilisierung der durch Deprotonierung entstehenden negativen Ladung in α -Position zum Silicium. Durch diese Stabilisierung ist eine Folgereaktion oder Zersetzung der lithiierten Substrate unwahrscheinlich, was sowohl der Nachweisbarkeit der abgefangenen Spezies als auch der Kristallisation der lithiierten Intermediate zuträglich ist. Organosiliciumverbindungen stellen in der Regel schwach C–H-acide Verbindungen dar. Somit zeigt sich anhand erfolgreicher Umsetzungen ebenfalls die hohe Reaktivität der eingesetzten, reaktiven Mischungen. Auch die chemische Relevanz α -lithierter Organosilane auf Basis der PETERSON-Olefinierung und der generellen, chemischen Ausrichtung der eigenen Arbeitsgruppe waren Grund für die Wahl der Silicium-basierenden Substrate.^[152] Zuletzt sei der Vorteil angeführt, dass das Silicium selbst im Vergleich zu Schwefel oder Phosphor durch seine Elektronenkonfiguration in tetravalenten Verbindungen nicht in der Lage ist als LEWIS-Base zu agieren. Auf diese Weise wird eine Koordination durch das Zentralatom verhindert, welche andernfalls zu einer erhöhten Acidität hätte führen können.

Aus dieser Vielzahl an Gründen wurde eine Reihe an kommerziell erhältlichen Organosilanen in den folgenden Kapiteln als Substrate für die Reaktivitätsuntersuchungen der zuvor vorgestellten, reaktiven Mischungen verwendet. Begonnen wird dieser Vergleich mit dem Benzyltrimethylsilan (**118**).

4.3.3.1 Benzyltrimethylsilan (**118**)

Das Substrat Benzyltrimethylsilan (**118**) stellt eine Art Kombination aus den bereits untersuchten Substraten TMS (**115**) und Toluol (**153**) dar. Zudem zeigten erste Versuche von CHAN *et al.* mit dem Liganden HMPT die Deprotonierung der benzylichen Position, welche auf Grund der doppelten Möglichkeit der Stabilisierung der negativen Ladung durch das Silicium und den Benzylrest thermodynamisch bevorzugt sein sollte.^[99b] Die Stabilisierung des lithiierten Intermediates **119** ist in Schema 4.30 angedeutet.



Schema 4.30: Stabilisierung des lithiierten Intermediates **119** nach Deprotonierung der Benzyl-Position des Benzyltrimethylsilans (**118**).

Je nachdem welcher der stabilisierenden Effekte einen stärkeren Einfluss ausübt, sollte sich die entsprechende Bindung ausgehend von dem Edukt stärker verkürzen. Basierend auf den Ergebnissen aus Frau SEYMEN's Dissertation sollte der Effekt der Stabilisierung des Siliciums gegenüber der Resonanzstabilisierung in etwa gleich stark ausgeprägt sein. Die Ladung wird in ihren Systemen als Punktladung am carbanionischen Zentrum angenommen, was auf einen unerwartet hohen Einfluss des Siliciums in der Stabilisierung der negativen Ladung schließen lässt.^[151]

Im Jahre 1991 konnten zudem BOCHE *et al.* die Deprotonierung der α -CH₂-Einheit von **118** mit 1.1 Äq. *n*-Butyllithium und drei Äquivalenten TMEDA in THF-Lösung realisieren. Dabei nutzten die Autoren eine Reaktionsdauer von fünf Stunden bei 0 °C in Kombination mit einer Einengung der Reaktionslösung im Vakuum und einer anschließenden Zugabe von *n*-Hexan. Es gelang ihnen ebenfalls eine Kristallstruktur des lithiierten Intermediates zu erhalten, welche im späteren Verlauf in den Vergleich der eigenen Strukturen integriert wird.^[153]

Aus den Vorarbeiten der Literatur lässt sich ableiten, dass die Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) mit den reaktiven Mischungen voraussichtlich nahezu quantitativ ablaufen könnte. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von **118** in der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium erweitert durchgeführt, um neben den passenden Stöchiometrien zur Ausbildung der reaktiven Spezies **15** und **198** auch andere Mengen an THF und TMEDA zu verwenden.

Im Fall des Liganden THF wurde dieses als Lösungsmittel sowie in zwei und vier Äquivalenten in *n*-Pentan-Lösung eingesetzt. Für alle Umsetzungen von **118** mit einem Äquivalent *t*-BuLi und THF als Ligand wurde eine Reaktionszeit von drei Stunden und eine Reaktionstemperatur von 0 °C gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu schaffen. Nach der Lithiierung wurden die entstandenen, lithiierten Intermediate mit Chlordimethylphenylsilan umgesetzt und ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Zur Kontrolle wurde **118** auch ohne die Verwendung eines Liganden in *n*-Pentan umgesetzt. Die in den GC/EI-MS identifizierten Verbindungen unter Verwendung des Liganden THF sind in Abbildung 4.31 dargestellt.

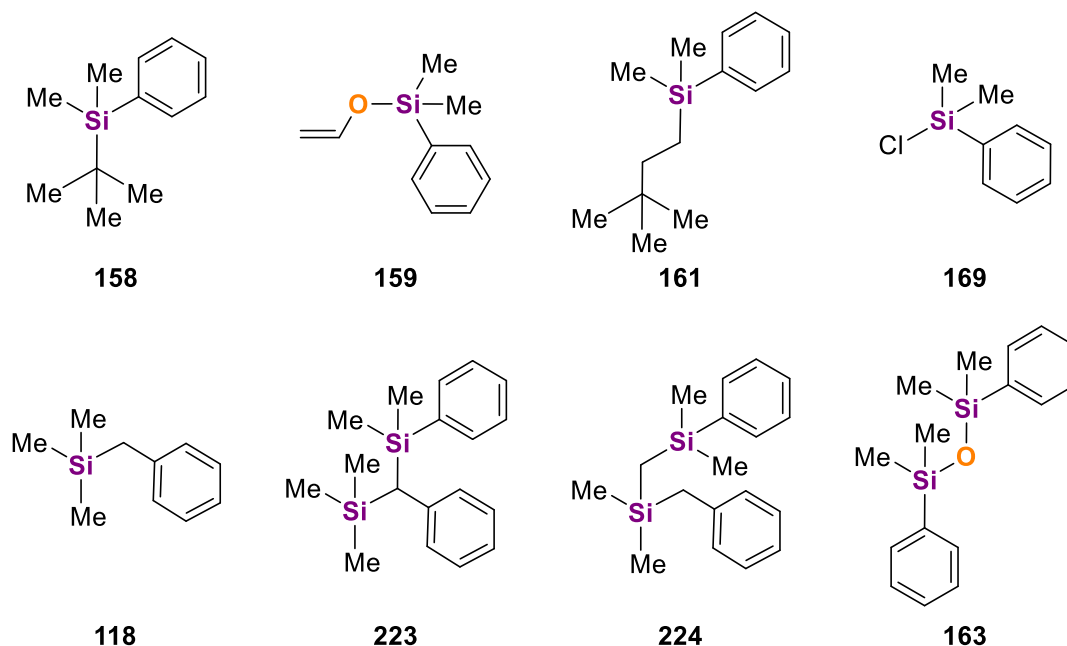


Abbildung 4.31: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des Benzyltrimethylsilans (**118**) mit *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen THF.

Bei Betrachtung der identifizierten Verbindungen in Abbildung 4.31 fällt auf, dass neben dem Edukt **118**, dem Chlorsilan **169**, dem erwarteten Produkt **223** sowie den häufig beobachteten Nebenprodukten **158**, **159**, **161** und **163** eine weitere Verbindung **224** beobachtet werden konnte, welche sich auf eine Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans an der Methylgruppe zurückführen lässt. Dieses lithiierte Intermediat wurde zuvor nicht berücksichtigt und könnte ein kinetisch bevorzugtes Produkt darstellen. Um den Einfluss der Menge des Tetrahydrofurans auf die Produktbildung und auch die Produktselektivität zu verdeutlichen, wurden die Umsätze in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an THF in Abbildung 4.32 grafisch dargestellt.

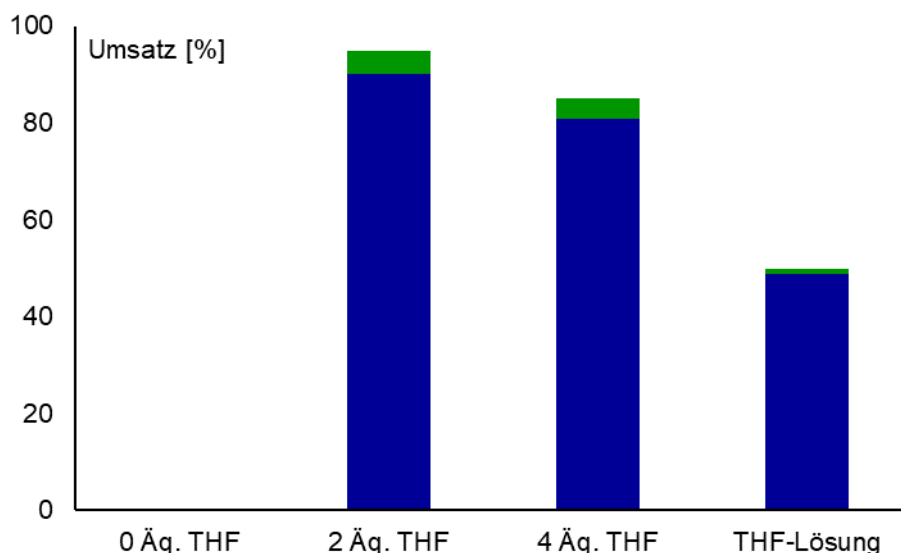
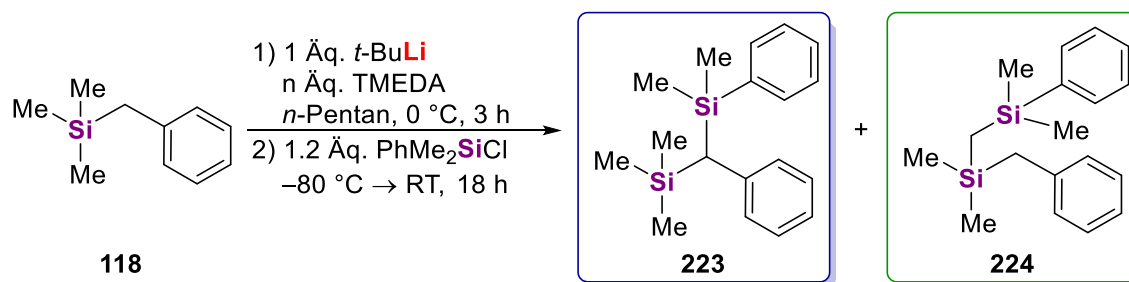


Abbildung 4.32: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Benzyltrimethylsilan mit *t*-BuLi und unterschiedlichen Mengen an THF. Blaue Säulen repräsentieren das erwartete Hauptprodukt **223**, grüne Säulen das unerwartete an der Methylgruppe substituierte Produkt **224**.

Bei Betrachtung des in Abbildung 4.32 gezeigten Säulendiagramms fällt auf, dass ohne die Verwendung eines Liganden *tert*-Butyllithium nicht in der Lage ist, Benzyltrimethylsilan zu deprotonieren. Bei der Verwendung einer THF-Lösung steigt der Umsatz signifikant auf etwa 50% wobei im Wesentlichen das erwartete Hauptprodukt **223** gebildet wird. Auch durch die Verringerung der Menge an Tetrahydrofuran steigt der Anteil des an einer Methylgruppe substituierten Produktes nicht deutlich an. Insgesamt ist die Umsetzung von **118** bei Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran in *n*-Pentan nahezu quantitativ.

Der Grund für die Abnahme des Umsatzes durch die Erhöhung der Menge an THF liegt in der damit zusammenhängenden höheren Konzentration der weniger reaktiven, monomeren Struktur **198** des *tert*-Butyllithium in der Reaktionslösung, da diese mit zunehmender Menge an THF gegenüber der überbrückten Dimerstruktur **15** bevorzugt gebildet wird. Somit zeigt sich erneut eine Verringerung der Reaktivität des *t*-BuLi durch eine Erhöhung der THF Menge, wie sie bereits in Kapitel 4.1 postuliert wurde. Des Weiteren steigt mit der Menge an THF auch der Anteil der Nebenprodukte. Je mehr Tetrahydrofuran vorhanden ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass dieses durch das Lithiumalkyl deprotoniert wird und entsprechende Nebenprodukte gebildet werden. In THF-Lösung entsteht dabei im Wesentlichen das Enolatprodukt **159**.

Zum Vergleich der reaktiven Spezies **15** und **198** wurde auch im Fall der Verwendung des Liganden TMEDA dessen Menge variiert. Die Reaktionstemperatur und Reaktionszeit wurden bei 0 °C und drei Stunden belassen (s. Schema 4.31).



Schema 4.31: Umsetzung von Benzyltrimethylsilan (**118**) mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan und unterschiedlichen Mengen TMEDA. $n = 0.19; 1.0; 2.0$.

Für die Umsetzung des Benzyltrimethylsilans (**118**) mit *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen an TMEDA wurden die Äquivalentenzahlen 0.19 Äq., 1.0 Äq. und 2.0 Äq. eingesetzt. Mit der geringsten Menge sollte überprüft werden, ob eine katalytische Verwendung des Liganden möglich wäre, indem dieser die reaktive Spezies **198** bildet, sich jedoch nicht direkt an der Stabilisierung des lithiierten Intermediates beteiligt. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten sollte überprüft werden, ob eine Blockade der freien Koordinationsstelle am Lithiumkation in **198**, wie sie schon mit Tetrahydrofuran im Kapitel 4.2 gezeigt werden konnte, unter Verwendung von TMEDA möglich ist. Auf diese Weise könnte die in den quantenchemischen Berechnungen angenommene überbrückte Struktur **199** gebildet werden, welche eine geringere Reaktivität aufweisen sollte. Die erhaltenen Umsätze zu den beiden möglichen Produkten **223** und **224** sind in Abbildung 4.33 grafisch dargestellt.

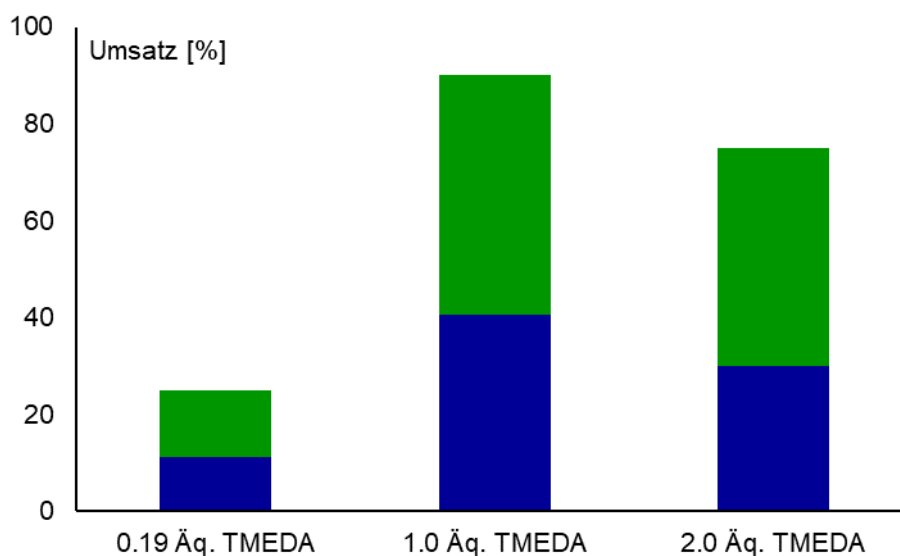


Abbildung 4.33: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Benzyltrimethylsilan mit *t*-BuLi und unterschiedlichen Mengen an TMEDA. Blaue Säulen repräsentieren das erwartete Hauptprodukt **223**, grüne Säulen das unerwartete an der Methylgruppe substituierte Produkt **224**.

Aus Abbildung 4.33 wird ersichtlich, dass die Verwendung von katalytischen Mengen TMEDA eine deutliche Reaktivitätsverringeringung zur Folge hat. Bei der Verwendung von 0.19 Äq. TMEDA wird etwas über 20% Umsatz erreicht, woraus sich schließen lässt, dass der Ligand zur Stabilisierung des lithiierten Intermediates benötigt wird und nur in kleinen Mengen die reaktive Spezies **198** zurückbildet. Zudem sinkt der Umsatz auch bei der Erhöhung der Ligandmenge auf zwei Äquivalente um etwa 15%. Diese Verringerung lässt sich darauf zurückführen, dass die freie Koordinationsstelle in **198** teilweise blockiert wird. Allerdings zeigt sich diese Blockade mit zusätzlichem TMEDA als weniger Effizient, als es mit der Zugabe von THF bei der Umsetzung des Hexamethyldisilans (**148**) und des Tetramethylsilan (**115**) der Fall war.

Generell zeigt sich bei den Umsetzungen von **118** unter der Verwendung des Liganden TMEDA ein ausgeglicheneres Bild in der Produktverteilung. Die Deprotonierung in Methyl-, sowie Benzyl-Position treten in allen betrachteten Fällen zu etwa gleichen Teilen auf, wobei das Methylsubstituierte Produkt **224** in allen Fällen geringfügig bevorzugt gebildet wird. Diese Beobachtung kann sich über zwei Erklärungsversuche erläutern lassen. Zum einen könnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei **224** um das kinetisch bevorzugte Produkt handelt und dieses deshalb bevorzugt gebildet wird. Dieser Erklärungsansatz wirft allerdings die Frage auf, warum bei der Verwendung des Tetrahydrofurans nur geringe Mengen von **224** beobachtet werden konnten. Zum anderen könnte die Deprotonierung von **118** in der Methyl-Position eine höhere Energiebarriere aufweisen, welche auf eine höhere Reaktivität des *tert*-Butyllithiums mit TMEDA im Vergleich zu THF

schließen ließe. Diese Überlegung passt zu den Ergebnissen bei der Verwendung von THF als Ligand, erklärt aber nur bedingt, warum **224** bei der Verwendung des Liganden TMEDA als Hauptprodukt gebildet wird. Um beiden Erklärungsversuchen dennoch nachzugehen, wurde im Anschluss die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von **118** mit je einem Äquivalent *t*-BuLi und TMEDA variiert. Die aus den GC/EI-MS-Analysen bestimmten Umsätze nach je drei Stunden Reaktionszeit auf den Temperaturen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur sowie anschließender Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan sind in Abbildung 4.34 grafisch dargestellt.

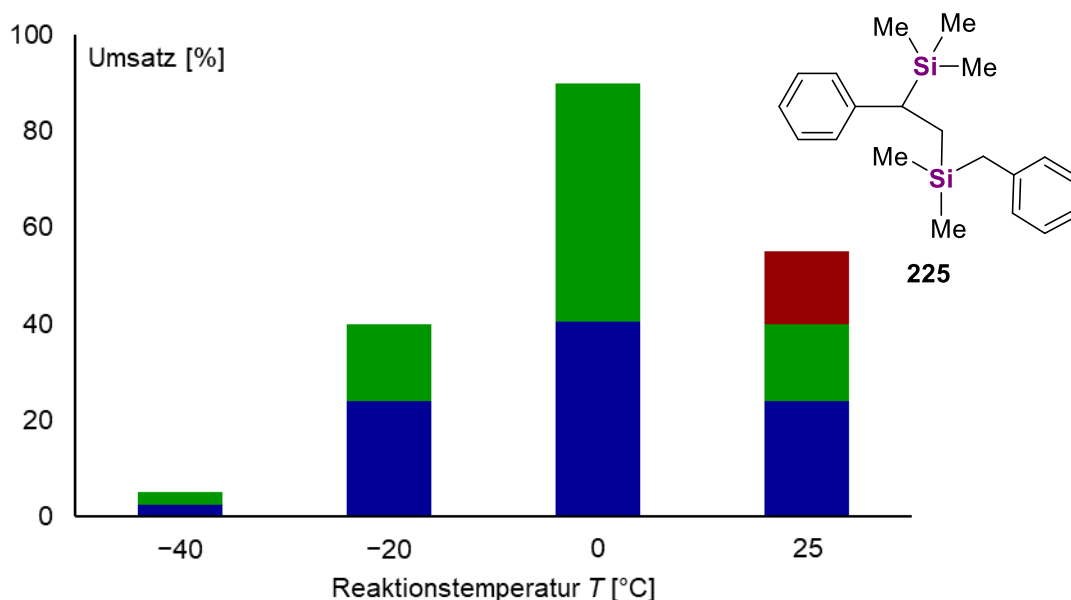
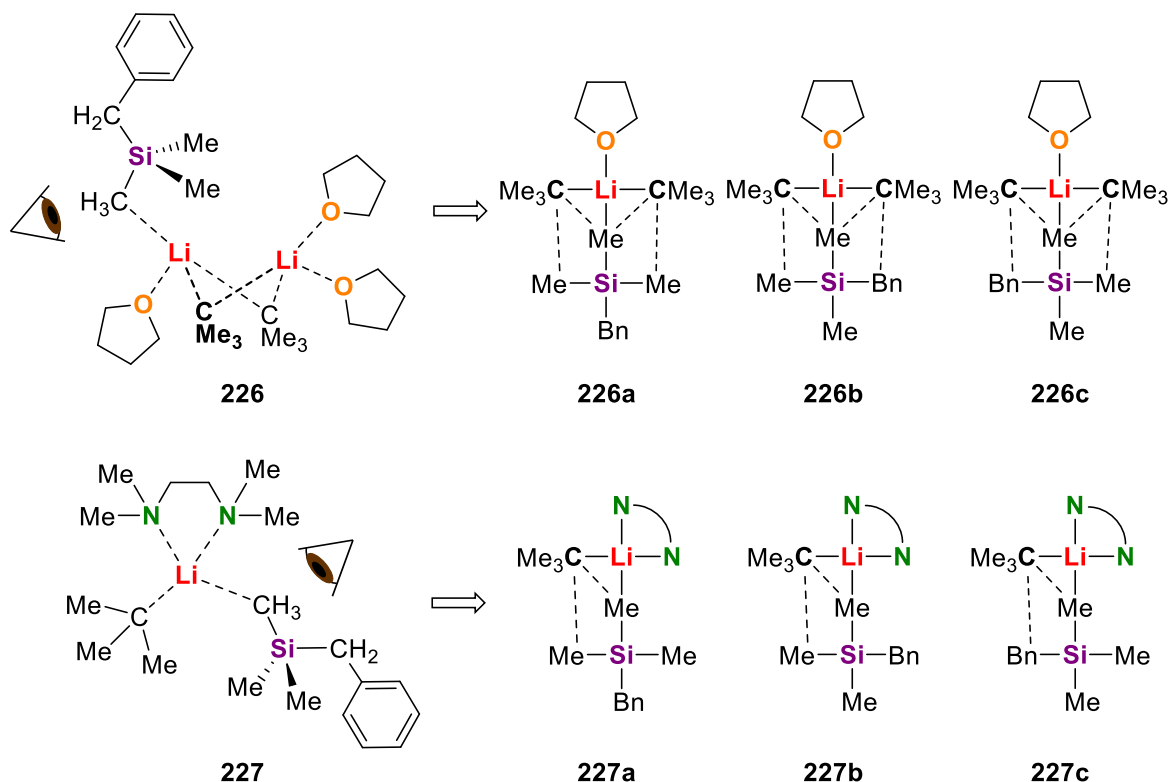


Abbildung 4.34: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Benzyltrimethylsilan mit *t*-BuLi und einem Äquivalent TMEDA bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Blaue Säulen repräsentieren das erwartete Hauptprodukt **223**, grüne Säulen das unerwartete an der Methylgruppe substituierte Produkt **224**. Der rote Säulen repräsentiert das ebenfalls dargestellte WURTZ-Kupplungsprodukt **225**.

Durch die Varianz der Temperatur hin zu niedrigeren oder auch höheren Temperaturen sinken die Umsätze der Reaktion von **118** mit *tert*-Butyllithium und TMEDA. Dabei zeigt sich bei den tieferen Temperaturen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Wesentlichen nicht reagiertes Edukt in den GC/EI-MS-Spektren. Zudem bleibt das Verhältnis der beiden Produktstrukturen **223** und **224** weitestgehend ausgeglichen, auch wenn bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine leichte Bevorzugung zur Deprotonierung in Benzyl-Position erkennbar ist. Diese Beobachtungen sprechen gegen die Hypothese, dass es sich bei **224** um das kinetisch bevorzugte Produkt handelt. Auch durch die Erhöhung der Temperatur steigt der Anteil des Benzyl-substituierten Produktes **223** in der Produktmischung. Zudem ist eine weitere Verbindung detektierbar, bei der es sich allem Anschein nach um ein WURTZ-Kupplungsprodukt **225** der beiden lithiierten Intermediate in Benzyl- und Methyl-Position handelt. Dieses ist ebenfalls in Abbildung 4.34 dargestellt.

Da auch bei einer Reaktionstemperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ die beiden Produkte **223** und **224** in etwa zu gleichen Teilen gebildet werden, erscheint auch der zweite Erklärungsversuch für die Bildung des an einer Methylgruppe substituierten Produktes **224**, welcher sich auf eine höhere Reaktionsbarriere zur Bildung des entsprechenden lithiierten Intermediates bezieht, nicht haltbar. Für einen neuen Erklärungsansatz wird sich auf die Geometrie der jeweiligen Vorkoordinationen und der damit verbundenen Proximität der carbanionischen Zentren zu den deprotonierbaren Kohlenwasserstoff-Funktionen am Silicium bezogen. Grundannahme für diese Erklärung ist, dass die Vorkoordinationen des Benzyltrimethylsilans (**118**) an die reaktiven Spezies durch den Methyl- und den Benzyl-Substituenten gleich gut ausgebildet werden können.

Ausgehend von dieser Annahme ist die Verteilung der Vorkoordinationen für die Deprotonierung von **118** rein statistisch drei zu eins zu Gunsten der Koordination einer Si–Me-Funktion. Im Fall der überbrückten reaktiven Spezies **15** ergibt sich auf Grund des Aggregationsgrades sowohl bei der Vorkoordination der Benzylgruppe, als auch einer Methylgruppe nahezu immer die Möglichkeit eine Deprotonierung am α -Kohlenstoffatom der Benzylgruppe durchzuführen. Dies könnte im Fall einer monomeren reaktiven Spezies eingeschränkt sein. Zwar sind die Protonen der CH₂-Einheit acider als die der Methylgruppen. Dennoch könnte es rein statistisch gesehen zu Vorkoordinationen kommen, aus denen eine Deprotonierung der Methylgruppen sterisch bevorzugt ist. Schematisch ist diese Überlegung in Schema 4.32 dargestellt.



Schema 4.32: Darstellung der Vorkoordinationen **226** und **227** des Benzyltrimethylsilans an die jeweiligen reaktiven Spezies **15** und **198** über eine der Methylgruppen. Daraus abgeleitet sind die FISCHER-Projektionen bei Drehung der Si–Me-Bindung. Die gestrichelten Bindungen ausgehend von den Carbanionen zu den organischen Substituenten am Silicium geben die Möglichkeit einer Deprotonierung an der jeweiligen Position an.

Aus den quantenchemischen Berechnungen des Trimethylsilans (**115**) und des Hexamethyldisilans (**148**) ist bereits bekannt, dass die energetisch günstigste Deprotonierung ausgehend von der koordinierenden Gruppe stattfindet. Daher sollte im Fall einer Methylkoordination die Deprotonierung an dieser bevorzugt sein. Dennoch ist auch die Deprotonierung an einem der benachbarten, organischen Substituenten am Silicium möglich, solange dessen geometrische Ausrichtung zum Ablauf einer Reaktion passt. In Schema 4.32 ist gezeigt, welche Möglichkeiten der Deprotonierung aus den Vorkoordinationen **226** und **227** des Benzyltrimethylsilans an die jeweiligen reaktiven Spezies **15** und **198** über eine der Methylgruppen realistisch sind. Dabei bilden die FISCHER-Projektionen jeweils die exakt parallele Stellung der deprotonierbaren Substituenten zu den Carbanionen ab. Jegliche Ausrichtung zwischen diesen Grenzstrukturen ist ebenfalls möglich. Dennoch wird deutlich, dass im Fall der monomeren, reaktiven Spezies **198** mit den Anordnungen **227a** und **227b** der Vorkoordination **227** gleich zwei Grenzfälle nicht die Bildung des Benzylsubstituierten Produktes zulassen, weshalb anzunehmen ist, dass dies auch für alle Ausrichtungen zwischen **227a** und **227b** gilt. Bei der Verwendung des Liganden THF lässt sich hingegen nur eine Grenzstruktur **226a** bilden in der eine Deprotonierung in Benzyl-Position nicht möglich scheint. Statistisch gesehen ergeben sich somit ausgehend von der überbrückten Dimerstruktur **15**

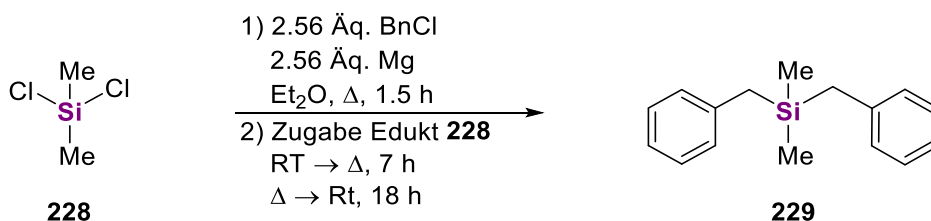
wesentlich weniger Orientierungen, aus denen die Deprotonierung der Methylgruppe den Vorzug gegenüber der Deprotonierung der Benzylgruppe erhält.

Um diesen Erklärungsansatz zu überprüfen, soll der statistische Faktor der Vorkoordinationen verringert werden. Dazu wird anstelle einer der Methylgruppen am Silicium eine zusätzliche Benzyl-Funktionalität gebunden. Die Umsetzung des Dibenzylidimethylsilans (**229**) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA sollte somit zur Lösung dieser Fragestellung beitragen.

4.3.3.1.1 Dibenzylidimethylsilan (**229**)

Für eine zumindest partielle Bestätigung der Hypothese, dass es sich bei der Methyl-substituierten Verbindung **224** um das statistisch bevorzugte Produkt handle, sollte im Fall des Dibenzylidimethylsilans (**229**) das analoge Produkt bei einer Umsetzung mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA gar nicht oder nur in Spuren identifizierbar sein. Durch die zweite Benzylgruppe sinkt das Verhältnis der Vorkoordinationen laut der vorgestellten Theorie auf eins zu eins. Zudem ist eine Anordnung bei der keine der beiden Benzylgruppen in Richtung des carbanionischen Zentrums zeigt selbst im Falle einer Koordination der Methylgruppe kaum möglich. Folglich sollte die C–H-acidere Position aus jeglicher Vorkoordination deprotoniert werden.

Zur Überprüfung der Überlegungen musste das Dibenzylidimethylsilan (**229**) zunächst synthetisiert und sauber isoliert werden, bevor es im Anschluss mit *t*-BuLi und TMEDA umgesetzt werden konnte. Dazu wurde Dichlordimethylsilan mit 2.56 Äq. Benzylmagnesiumchlorid für sieben Stunden in Diethylether zum Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuvor wurde das GRIGNARD-Reagenz durch das Lösen von 2.56 Äq. Magnesiumspänen in Gegenwart von 2.56 Äq. Benzylchlorid dargestellt und für anderthalb Stunden zum Rückfluss erhitzt (s. Schema 4.33).



Schema 4.33: Synthese von Dibenzylidimethylsilan (**229**) mittels zuvoriger Darstellung der GRIGNARD-Verbindung Benzylmagnesiumchlorid.

Nach destillativer Aufarbeitung konnte das Produkt **229** aus kaltem Ethanol in einer Ausbeute von 30% gefällt werden. Durch eine GC/EI-MS-Analyse und eine NMR-spektroskopische Untersuchung konnte das Produkt klar identifiziert werden. Alle Signale in den NMR-Spektren waren dabei **229** klar zuzuordnen. Anschließend wurde **229** mit je einem Äquivalent *t*-BuLi und TMEDA in *n*-Pentan bei 0 °C für drei Stunden umgesetzt. Nach der Reaktionszeit wurde das Gemisch mit Chlortrimethylsilan versetzt und über Nacht gerührt. In der GC/EI-MS-Analyse des Rohproduktgemisches konnten die in Abbildung 4.35 dargestellten Verbindungen identifiziert werden.

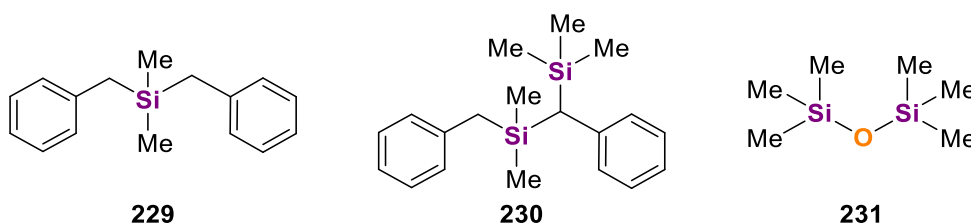
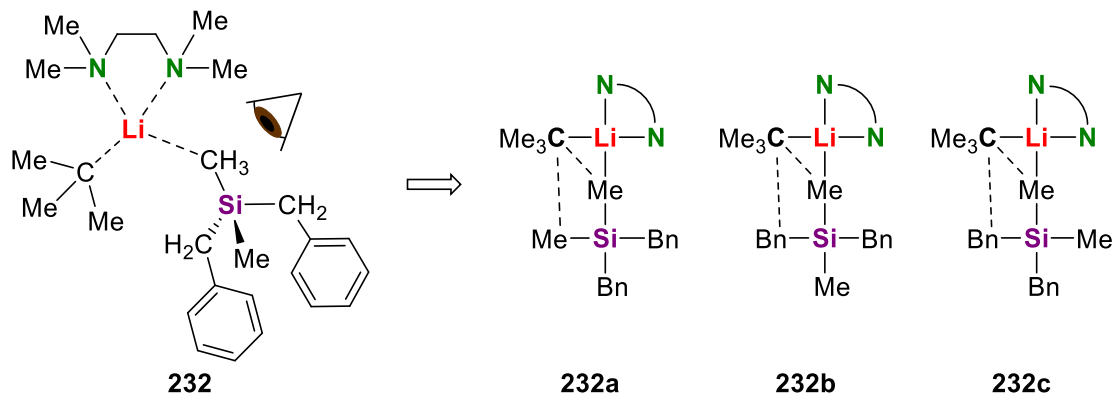


Abbildung 4.35: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des Dibenzylidimethylsilans (**229**) mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA sowie *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF.

Durch den zusätzlichen Benzylsubstituenten am Silicium sollte in der Annahme die Deprotonierung in Methyl-Position verhindert werden, da sich auf diese Weise weniger Anordnungen ergeben, aus denen keine Deprotonierung an der α -CH₂-Funktion möglich ist. Zur Verdeutlichung dieser Beschreibung wurde erneut die FISCHER-Projektion der Vorkoordination des Dibenzyldimethylsilans (**229**) an die reaktive Spezies **198** verwendet (s. Schema 4.34).



Schema 4.34: Darstellung der Vorkoordinationen **232** des Dibenzyldimethylsilans an die reaktive Spezies **198** über eine der Methylgruppen. Daraus abgeleitet sind die FISCHER-Projektionen bei Drehung der Si–Me-Bindung. Die gestrichelten Bindungen ausgehend von den Carbanionen zu den organischen Substituenten am Silicium geben die Möglichkeit einer Deprotonierung an der jeweiligen Position an.

Die Erwartungen konnten anhand der experimentellen Ergebnisse bestätigt werden, da sich in den GC/EI-MS-Spektren lediglich das Benzyl-substituierte Produkt **230** identifizieren ließ. Diesem konnte im Vergleich mit dem Edukt **229** ein Umsatz von etwa 35% zugeordnet werden. Zur Kontrolle wurde die Reaktion ebenfalls unter Verwendung von zwei Äquivalenten THF als Liganden durchgeführt. In diesem Fall konnte jedoch keine Produktbildung detektiert werden.

Somit ergeben sich zwei mögliche Schlussfolgerungen aus der Reaktivitätsuntersuchung der Benzylmethylsilane **118** und **229** mit den reaktiven Spezies **15** und **198**. Zum einen deutet die Umsetzung des Dibenzyldimethylsilans (**229**) darauf hin, dass die monomere, reaktive Spezies **198** eine höhere Reaktivität aufweist als die überbrückte Dimerstruktur **15**. Diese Annahme hatte sich bereits beim Vergleich der Umsätze der vorangegangenen Substrate abgezeichnet und war als Erklärungsversuch für die Bildung des Methyl-substituierten Produktes **224** im Fall des Benzyltrimethylsilans angeführt worden. Zum anderen scheint auch die Statistik bei der Bildung der Vorkoordination und somit auch bei den ablaufenden Reaktionen eine Rolle zu spielen. Die zusätzliche Benzylfunktion sorgt für eine höhere Positionselektivität der Reaktion, wenn auch das sterisch anspruchsvollere Edukt **229** insgesamt zu schlechteren Umsätzen führt und schwieriger zugänglich zu sein scheint.

Um die Selektivität der Umsetzungen des Benzyltrimethylsilans nachzuvollziehen und eine mögliche Stabilisierung des lithiierten Intermediates zu untersuchen, wurden im Anschluss kristallographische Untersuchungen durchgeführt. Das Ziel war der Erhalt von Einkristallen möglichst beider lithiierten Intermediate, um Rückschlüsse auf die Produktselektivität schließen zu können und die durch Frau R. SEYMEN durchgeführten Studien zur Stabilisierung α -lithiierten Heteroatom-Benzyl-Derivate verifizieren zu können.^[151]

Im Fall des Liganden THF kann durch Kenntnis der Stabilisierung des lithiierten Intermediates auch ein Blick auf den Verlauf der Stöchiometrieverhältnisse von *tert*-Butyllithium zum THF während der Reaktion ermöglicht werden. Ausgehend von diesem Wissen könnte abgeschätzt werden, ob die Reaktion durch die Verwendung von beispielsweise einem Äquivalent Tetrahydrofuran noch besser ablaufen könnte. Mit der Kristallisation der lithiierten Intermediate nach Deprotonierung von Benzyltrimethylsilan beschäftigt sich das anschließende Kapitel.

4.3.3.1.2 Kristallographische Untersuchungen

Zur Darstellung der lithiierten Intermediate wurden zunächst dieselben Bedingungen wie schon bei der Umsetzung von **118** verwendet. Allerdings wurde die Reaktionszeit bei 0 °C auf zwei Stunden oder auch auf null Stunden verkürzt. Nach Vermischen der Reaktionspartner in *n*-Pentan und der entsprechenden Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß in einem auf etwa 0 °C temperierten Kühlbad langsam auf –80 °C gekühlt und auf dieser Temperatur gelagert. Nach zwei Tagen waren Einkristalle zu beobachten, welche im Fall des Liganden Tetrahydrofuran in Form von gelben Blöcken vorlagen. Bei Verwendung des Liganden TMEDA waren bereits mit bloßem Auge zwei Kristallsorten zu erkennen, was auf eine erfolgreiche Kristallisation beider lithiierten Intermediate hindeutet. Alle erhaltenen Kristallsorten konnten einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden, wobei die Molekülstrukturen der lithiierten Intermediate **233** und **236** nach Deprotonierung an der Benzyl-Position mit den Liganden THF und TMEDA sowie die Molekülstruktur des lithiierten Intermediates **237** nach Deprotonierung an der Methyl-Position mit den Liganden TMEDA erhalten werden konnten. Verbindung **233** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.36).

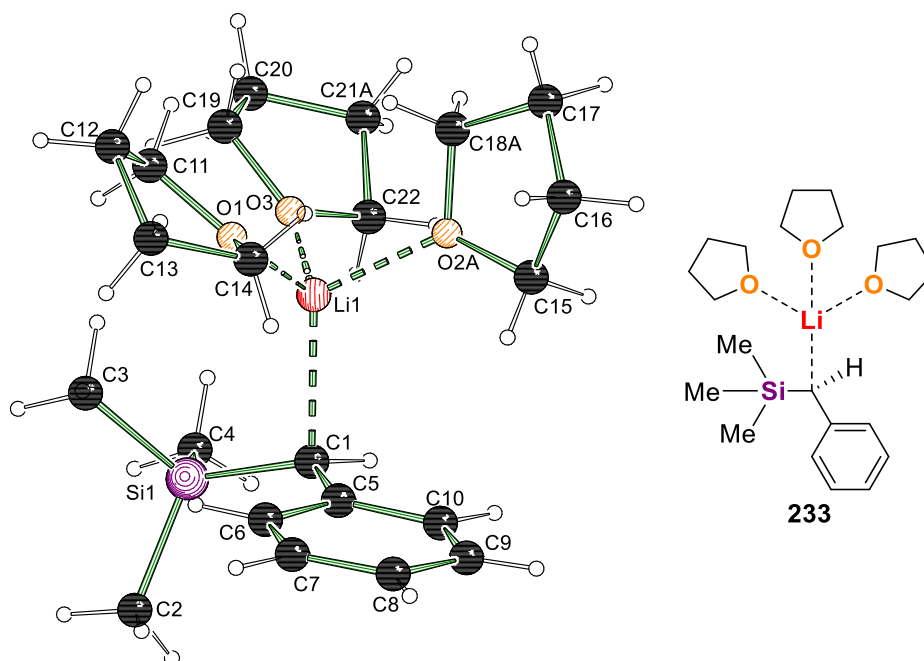


Abbildung 4.36: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **233** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **233**: O1–Li1 1.9741(17), O2A–Li1 2.025(9), O3–Li1 2.0028(16), Li1–C1 2.2644(17), Si1–C1 1.8276(8), Si1–C2 1.8932(9), Si1–C3 1.8912(9), Si1–C4 1.8813(9), C1–C5 1.4385(10), C5–C6 1.4283(10), C5–C10 1.4288(10), O1–Li1–O2A 97.5(3), O1–Li1–O3 107.38(7), O2A–Li1–O3 94.1(3), C1–Li1–O1 120.98(8), C1–Li1–O2A 116.0(3), C1–Li1–O3 113.44(7), C5–C1–Si1 123.47(5), C5–C1–H1 113.2(8), Si1–C1–H1 115.0(7), C5–C1–Li1 100.87(6), Si1–C1–Li1 102.21(5), Li1–C1–Si1–C2 –155.54(5). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [O2, C18; A : B = 0.50(4) : 0.50(4)], THF [C21; A : B = 0.945(4) : 0.055(4)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.20.

Das Lithiumkation in **233** wird durch das carbanionische Zentrum und drei Tetrahydrofuran-Liganden koordinativ abgesättigt. Das Koordinationsmuster erinnert dabei stark an die monomere *tert*-Butyllithiumstruktur **16**, welche ebenfalls drei koordinierende THF-Moleküle aufwies. Sowohl die Li–O-Koordinationskontakte mit einer durchschnittlichen Länge von etwa 2.00 Å als auch die entsprechenden Winkel befinden sich in **233** in einem vergleichbaren Rahmen zu **16**. Das carbanionische Zentrum in **233** zeigt einen um 0.1 Å längeren C1–Li-Ionenkontakt im Vergleich zur *tert*-Butylstruktur. Dieser signifikante Unterschied ließe sich über einen höheren sterischen Anspruch

des Carbanions im Fall von **233** erklären. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre eine schwächere Ladungskonzentration am carbanionischen Zentrum C1, welche sich durch eine mesomere Ladungsstabilisierung des Phenylringes erklären ließe. Ein hoher Anteil der Mesomerie würde allerdings gegen eine Punktladung am carbanionischen Zentrum sprechen, wodurch der Effekt der Stabilisierung durch das Siliciumzentrum schwächer ausgeprägt sein sollte. Eine weitere Aussage über das Verhältnis von Mesomerie und α -Effekt des Siliciums kann aus der Planarität des carbanionischen Zentrums abgeleitet werden. Diese ergibt sich aus der Summe der Winkel um C1, welche 351.7° beträgt. C1 weist folglich eine verzerrt planare Struktur auf, welche vergleichbar mit der Struktur des carbanionischen Zentrums des lithiierten Benzylphenylsulfans **234** von Frau R. SEYMEN ist. Ein Vergleich bietet sich an, da die Molekülstruktur von **234** ebenfalls drei koordinierende THF-Liganden sowie ein Benzylanion in α -Position zu einem Heteroatom der zweiten Achterperiode aufweist (s. Abbildung 4.37).^[151]

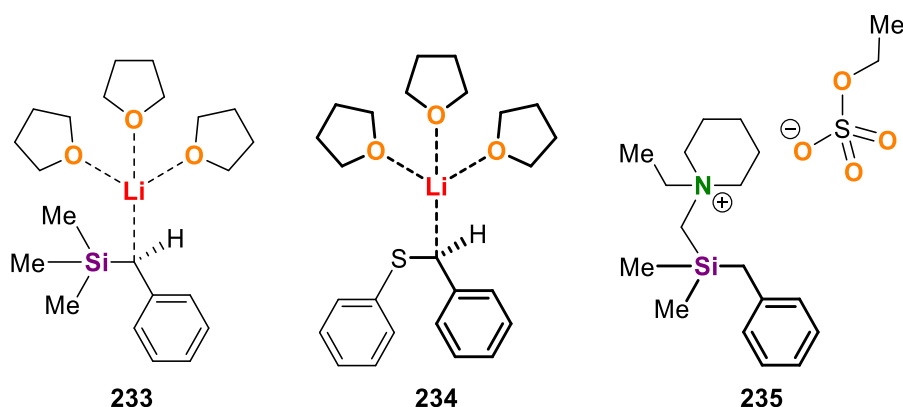


Abbildung 4.37: Für den Vergleich herangezogene Strukturen **234** und **235** und dessen strukturelle Ähnlichkeit zu **233**. Die Ähnlichkeiten wurden jeweils durch eine erhöhte Strichdicke hervorgehoben.^[151,154]

Um den Vergleich der möglichen Stabilisierungseffekte der negativen Ladung zu erweitern, ist die Existenz einer nicht metallierten Eduktstruktur von hoher Bedeutung. Da diese in diesem Fall nicht Verfügbar war, wurde eine analoge Benzoldimethylstruktur verwendet, welche zudem einen Aminohenkel trägt. Zur Kristallisation wurde die Aminofunktionalität mit Diethylsulfat zu einem Ammoniumsalz umgesetzt. Durch die positive Ladung in β -Position zum Silicium verändert sich zwar die Si–C-Bindung hin zum Stickstoffzentrum, die anderen Si–C-Bindungen sowie der Aromat an sich sollten durch diese Ladung jedoch nicht signifikant beeinflusst werden, weshalb sich **235** als ein Repräsentant für das Edukt eignet.^[154] Bevor an dieser Stelle der Vergleich ausgeweitet wird, wird auch das in Benzyl-Position lithiierte Intermediat **236** bei Verwendung des Liganden TMEDA kurz vorgestellt und in den Vergleich aufgenommen. Die schon aus der Literatur bekannte Verbindung **236** kristallisiert aus *n*-Pentan oder auch *n*-Hexan bei einer Temperatur von -80°C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.38).^[153]

Im Gegensatz zu **233** ist das Lithiumkation in **236** koordinativ nicht abgesättigt. Sowohl der Ligand TMEDA, als auch das carbanionische Zentrum bilden koordinierende Kontakte aus. Zudem weist der *ipso*-Kohlenstoff C5 am Benzylring einen sehr kurzen Kontakt zum Lithiumkation von $2.268(3)\text{ \AA}$ auf, welcher sich in der Größenordnung des Li–C-Ionenkontaktes in **236** befindet. Aus dieser Beobachtung in Kombination mit der höheren Summe der Winkel um das carbanionische Zentrum von 356.9° lässt sich bereits ableiten, dass die negative Ladung in **236** durch die schwächere Abschirmung des Kations stärker stabilisiert sein sollte. Eine genauere Abschätzung der Stabilisierungseffekte soll anhand des nachfolgenden Vergleiches der Bindungslängen von **233**, **234**, **235** und **236** in Tabelle 4.13 erfolgen. Zudem wurden auch die jeweiligen Bindungslängen aus der bereits von BOCHE *et al.* publizierten Struktur von **236** in die Tabelle aufgenommen. Auf Grund der unterschiedlichen Messtemperatur ist eine Aufnahme in den Vergleich nicht geschehen.^[153]

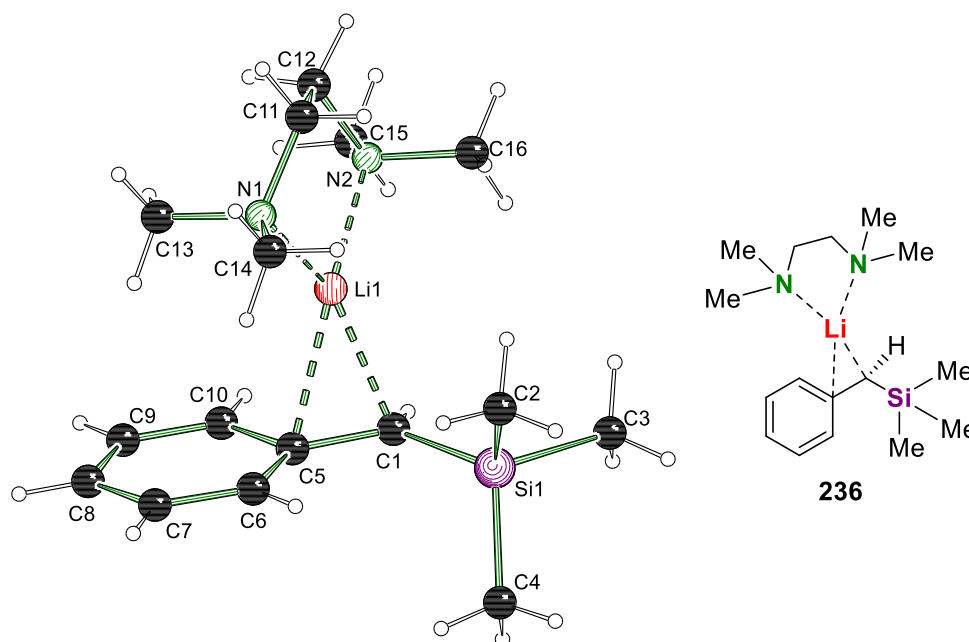


Abbildung 4.38: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **236** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **236**: N1–Li1 2.027(2), N2–Li1 2.069(2), Li1–C1 2.141(2), Li1–C5 2.268(3), Si1–C1 1.8190(13), Si1–C2 1.8827(16), Si1–C3 1.8774(16), Si1–C4 1.8833(16), C1–C5 1.4291(17), C5–C6 1.4307(19), C5–C10 1.4332(17), N1–Li1–N2 89.25(10), C5–C1–Si1 128.18(9), C5–C1–H1 111.6(10), Si1–C1–H1 117.1(10), C5–C1–Li1 75.99(10), Si1–C1–Li1 119.32(9), Li1–C1–Si1–C4 149.01(10). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.20.

Tabelle 4.13: Angabe und Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Verbindungen **233**, **234** und **236** sowie der literaturbekannten Molekülstruktur von **236**. Die prozentualen Abweichungen beziehen sich auf die zum Edukt **118** analoge Molekülstruktur von **235**. Alle Bindungslängen, welche Teil der Vergleiche waren, wurden gemittelt und auf die dritte Stelle hinter dem Komma gerundet angegeben. Die Werte aus der Literatur wurden aus einer Messung bei einer Temperatur von 200 K erhalten und sind somit mit den anderen Messungen, welche allesamt bei 100 K durchgeführt wurden, nicht vergleichbar.^[151,153,154]

Bindung	235 ^[154]	233	234 ^[151]	236	236 ^[153]
C_α–Si	1.881 Å	1.828 Å –2.8%	n. v. ^a	1.819 Å –3.3%	1.805(3) Å
C_α–C_{ipso}	1.502 Å	1.439 Å –4.2%	1.446 Å –4.4% ^b	1.429 Å –4.9%	1.425(4) Å
C_{ipso}–C_{ortho}	1.398 Å	1.429 Å +2.2%	1.419 Å +1.5% ^b	1.432 Å +2.4%	k. A. ^c
Si–Me	1.864 Å	1.889 Å +1.3%	n. v. ^a	1.881 Å +0.9%	1.860(4) Å 1.870(3) Å 1.867(4) Å

^a Kurz: nicht vorhanden. ^b Verglichen mit der Molekülstruktur des Benzylphenylsulfans.^[151] ^c kurz: keine Angabe.

Anhand des Vergleiches der Bindungslängen von **233**, **235** und **236** fällt auf, dass die negative Ladung in **236**, wie bereits anhand der Summe der Bindungswinkel um C1 vermutet, stärker durch die Mesomerie stabilisiert wird. Dabei ist dieser Effekt so stark, dass die Bindung des carbanionischen Zentrums zum *ipso*-Kohlenstoff kürzer ist, als es die jeweiligen C_{ipso}–C_{ortho}-Bindungen sind. Aus diesen Bindungsveränderungen lässt sich ein erhöhter Doppelbindungscharakter der C_α–C_{ipso}-Bindung ableiten, welcher den kurzen Li–C5-Kontakt zur Folge hat. Auf diese Weise koordiniert der π-Anteil der C1–C5-Bindung ebenfalls das Lithiumkation, welches durch den TMEDA-Liganden nicht vollständig abgesättigt werden kann. Gleichzeitig zeigt sich so, dass die Stabilisierung der negativen Ladung in **233** stärker als in **236** ausgehend vom Silicium erfolgt. Dies

folgt aus den Verlängerungen der Si–Me-Bindungen, welche in **233** stärker ausgeprägt sind. Zwar ist die Bindung des carbanionischen Zentrums zum Silicium in der Molekülstruktur von **236** kürzer. Jedoch lässt sich dies auf die stärkere sp^2 -Hybridisierung von C1 in **236** erklären. Durch die Planarität um C1 ergibt sich ein höherer s -Orbitalanteil in den jeweils ausgebildeten Bindungen, was zu einer Bindungsverkürzung führt. Generell kann die Ladungsstabilisierung auf Grund der Anordnung der Methylgruppen am Silicium auf eine Stabilisierung über Polarisierung der Elektronendichte zurückgeführt werden.

Der Vergleich der Bindungslängen der Benzylgruppen von **233** und **236** mit der Sulfanstruktur **234** von Frau RANA SEYMEN zeigt, dass die Stabilisierung durch die Resonanz im Fall des Schwefels weniger stark ausgeprägt sein sollte. Diese experimentelle Aussage steht im Widerspruch zu den von Frau SEYMEN in ihrer Dissertation vorhergesagten Trends. In den theoretischen Studien zur elektronischen Bindungssituation von unterschiedlich substituierten Benzyl-Lithium-Verbindungen zeigte sich, dass die Ladung im Fall von Schwefel im Vergleich zum Silicium stärker in Richtung des Benzylringes delokalisiert sein sollte. Die theoretischen Daten ergaben einen starken Einfluss des α -Effektes des Siliciums, welcher die negative Ladung als eine Art Punktladung am carbanionischen Zentrum festhalten sollte. Anhand der starken Bindungsänderungen der Benzylfunktion in **233** und **236** zeigt sich jedoch, dass die Ladung zu einem signifikanten Teil in den Ring verschoben wird und somit der α -Effekt des Siliciums als eher klein einzuschätzen ist.^[151]

Bei der Verwendung des Liganden TMEDA konnte zudem eine Molekülstruktur der Verbindung **237** erhalten werden, welche in Methyl-Position lithiiert ist. **237** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von -80 °C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Aggregat (s. Abbildung 4.39).

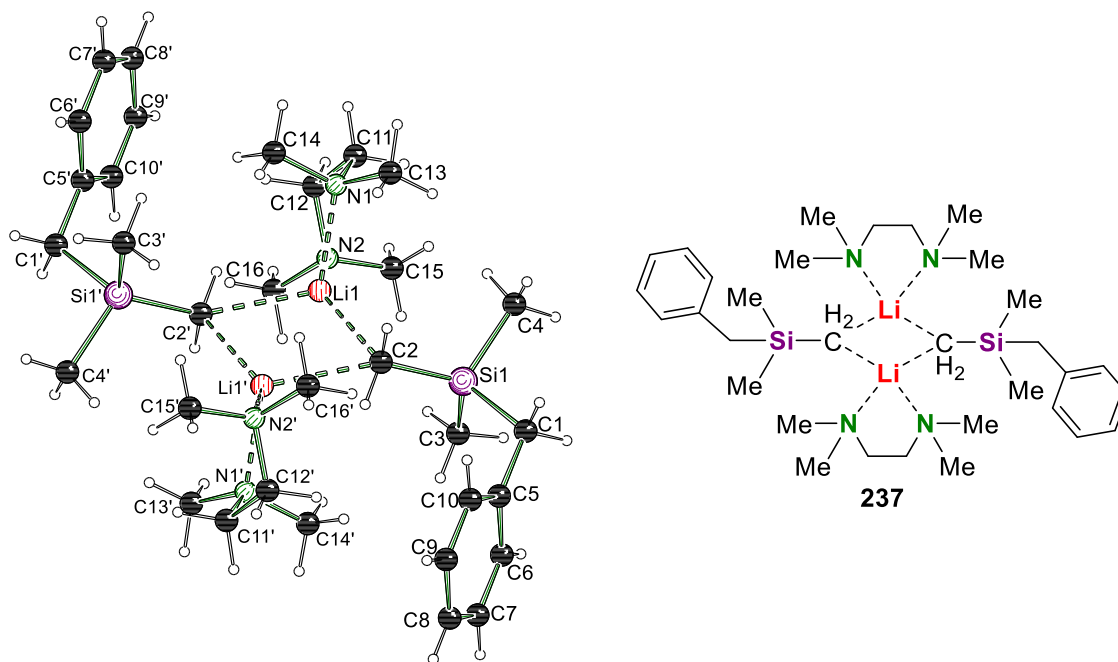


Abbildung 4.39: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregates **237** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **237**: N1–Li1 2.184(5), N2–Li1 2.239(6), Li1–C2 2.184(5), Li1'–C2 2.404(6), Si1–C1 1.922(3), Si1–C2 1.814(3), Si1–C3 1.882(3), Si1–C4 1.881(3), C1–C5 1.497(4), C5–C6 1.397(4), C5–C10 1.388(4), N1–Li1–N2 84.71(17), C2–Li1–C2' 111.1(2), Li1–C2–Li1' 68.9(2), C5–C1–Si1 115.21(18), Si1–C2–H2A 104.6(19), Si1–C2–H2B 108.6(19), H2A–C2–H2B 110(3), C1–Si1–C2–Li1 169.19(18). Angewandte Symmetrieoperationen: 2–*x*, 1–*y*, –*z*. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.20.

Beim Vergleich der lithiierten Intermediate **236** und **237** bei der Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) unter Verwendung der reaktiven Mischung aus *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent

TMEDA fällt auf, dass die Lithiumkationen in **237** durch die dimere Struktur koordinativ abgesättigt vorliegen. Allerdings ist die Koordination des TMEDA-Liganden zu dem Lithiumzentrum mit N–Li-Koordinationskontakten von 2.184(5) Å und 2.239(6) Å in **237** deutlich schwächer als in **236**, welches N–Li-Abstände von 2.027(2) Å und 2.069(2) Å aufweist. Dementsprechend ist der N–Li–N-Winkel in **236** mit nahezu 90° auch deutlich stumpfer als in **237** mit knapp 85°. Aus den carbanionischen Zentren und den Lithiumkationen lässt sich eine planare Li–C–Li–C-Raute als zentrales Strukturmotiv ableiten, welche eine Innenwinkelsumme von exakt 360° aufweist. Zudem lässt sich durch den Vergleich der Li–C-Kontakte klar identifizieren, welche Lithium- und Kohlenstoffzentren sich je zu einem Ionenpaar zuordnen lassen. Anhand dieser Zuordnung konnte für die räumliche Orientierung der negativen Ladung repräsentativ das zugeordnete Lithiumkation angenommen werden. Mit einem Torsionswinkel von 169.19(18)° entlang der Si–C2-Bindung konnte die Benzylgruppe als in etwa antiperiplanar-ständig identifiziert werden. Auf diese Weise könnte die negative Ladung am carbanionischen Zentrum durch negative Hyperkonjugation des Siliciums als Teil des α -Effektes stabilisiert werden. Zum optischen Vergleich der antiperiplanaren Anordnung sind die Molekülstrukturen der beiden lithiierten Intermediate unter Verwendung des Liganden TMEDA entlang ihrer jeweiligen Si–Carbanion-Bindung orientiert worden und in Abbildung 4.40 dargestellt.

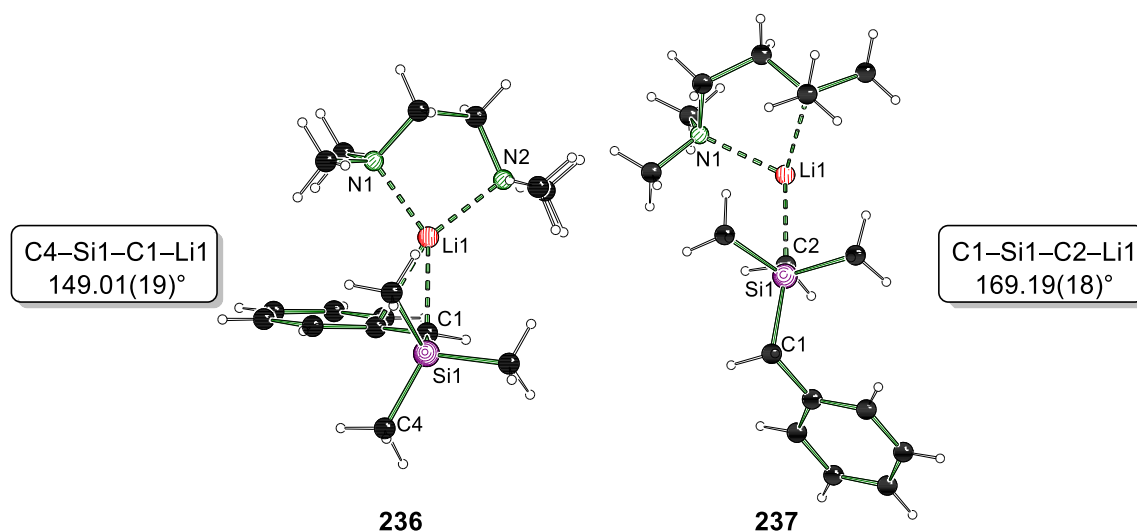


Abbildung 4.40: Vergleich der beiden Molekülstrukturen von **236** und **237** im Kristall durch die Ansicht entlang der Si–Carbanion-Bindung zur Verdeutlichung der antiperiplanaren Stellung in **237**.

Zur besseren Vergleichbarkeit der möglichen Einflüsse des Siliciums zur Ladungsstabilisierung wurden die relevanten Bindungslängen von **237** erneut mit dem für **118** repräsentativen Benzyl-dimethylsilan **235** verglichen. Dieser Vergleich ist in Tabelle 4.14 aufgezeigt.

Tabelle 4.14: Angabe und Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Verbindungen **235** und **237**. Die prozentualen Abweichungen in den Klammern beziehen sich auf die zum Edukt **118** analoge Struktur **235**. Alle Bindungslängen, welche Teil der Vergleiche waren wurden auf Grund der vergleichsweise geringen Qualität von **237** gemittelt und auf die zweite Stelle hinter dem Komma gerundet angegeben.^[154]

Bindung	235 ^[154]	237
Cα–Si	1.88 Å	1.92 Å (+2.1%)
Cα–C$_{ipso}$	1.50 Å	1.50 Å ($\pm 0\%$)
C$_{ipso}$–C$_{ortho}$	1.40 Å	1.39 Å (–0.7%)
Si–Me	1.86 Å	1.88 Å (+1.1%)
Si–Me/CH$_2$ (Carbanion)	1.86 Å	1.81 Å (–2.7%)

Dabei wird deutlich, dass die Benzylfunktion von der negativen Ladung in Methyl-Position weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Die Bindung des Siliciums zum α -Kohlenstoffzentrum verlängert sich jedoch signifikant und relativ gesehen fast doppelt so stark, wie die Si–C-Bindungen zu den

übrigen, nicht deprotonierten Methylgruppen. Zusammen mit der deutlichen Bindungsverkürzung des carbanionischen Zentrums zum Siliciumzentrum um etwa 2.7% deutet sich eine Stabilisierung der negativen Ladung durch negative Hyperkonjugation als Teil des α -Effektes des Siliciums an. Diese Erklärung passt zudem zu der bereits angesprochenen Stellung der organischen Reste des Siliciums zueinander.

Jedoch ist anzumerken, dass die relative Bindungsverkürzung des carbanionischen Zentrums zum Silicium in **237** jeweils geringer als in den Molekülstrukturen **233** und **236** bei der Deprotonierung in Benzyl-Position ausfällt. Dies kann in Teilen auf die Hybridisierung des carbanionischen Zentrums zurückgeführt werden, welche im Fall von **237** mit einer Winkelsumme um das carbanionische Zentrum von etwa 323° als sp^3 angenommen werden kann. Grundsätzlich sind Bindungen von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffzentren auf Grund des höheren p -Charakters länger als im Fall der sp^2 -Hybridisierung. Dennoch war ein größerer Effekt des Siliciums auf die negative Ladung in **237** zu erwarten, vor allem da im Fall von **233** und **236** im Wesentlichen eine Ladungsstabilisierung über Mesomerie vorliegt.

Nach der Identifikation und Diskussion der lithiierten Intermediate **233**, **236** und **237** der Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) sollen diese in eine makroskopische Betrachtung und Bewertung der Reaktion mit den reaktiven Spezies **15** und **198** einbezogen werden. Dabei zeigt sich bei TMEDA, wie bereits zu erwarten war, dass sich das Verhältnis von Ligand zu *tert*-Butyllithium durch die Stabilisierung in den lithiierten Intermediaten nicht verändert. Im Fall des Tetrahydrofurans (**3**) wird durch die Stabilisierung des lithiierten Intermediates **233** mehr Tetrahydrofuran-Ligand pro Lithiumkation benötigt, als es für die Ausbildung der reaktiven Spezies **15** der Fall ist. Dies hat den Vorteil, dass eine Veränderung der Aggregation des *tert*-Butyllithiums zu der weniger reaktiven Monomerstruktur **16** verhindert wird und sich die Reaktion auf diese Weise nicht selbst beendet. Allerdings kann es zu dem Punkt kommen, an dem zu wenig Tetrahydrofuran-Moleküle in der Suspension vorhanden sind, um das überbrückte Dimer **15** auszubilden, wodurch die Reaktion ebenfalls gestoppt werden sollte. Ausgehend von diesen Überlegungen wurden anschließend quantenchemische Berechnungen zur Umsetzung von Benzyltrimethylsilan mit den reaktiven Mischungen bestehend aus *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA sowie *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF durchgeführt.

4.3.3.1.3 Quantenchemische Berechnungen

In den quantenchemischen Berechnungen sollte anhand der möglichen Vorkoordinationen der Ablauf der Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) untersucht werden. Im Fokus stand dabei das Verständnis der Regioselektivität, um darauf aufbauend die Erklärung dieser mittels Statistik untermauern zu können. Vor allem die unterschiedlichen Selektivitäten bei Wechsel des Liganden sollten genauer untersucht werden, weshalb die Berechnungen der jeweiligen Übergangszustände auch ausgehend von unvorteilhaften Vorkoordinationen versucht wurden. Zuletzt soll anhand eines quantenchemischen Vergleiches der lithiierten Intermediate die Wahl des thermodynamischen Produktes validiert sowie die ladungsstabilisierenden Effekte untersucht werden. Um einen Vergleich der Geometrien zu ermöglichen und auch einen Startpunkt für die quantenchemischen Untersuchungen zu liefern, wurde zunächst das Edukt **118** geometrieoptimiert und anschließend in jeglicher Ausrichtung an die reaktiven Spezies **15** und **198** angenähert. Dabei ergaben sich pro Ligand zwei günstige Vorkoordinationen bei denen jeweils eine Methyl- und eine Benzylfunktion an ein Lithiumkation koordiniert (s. Abbildung 4.41)

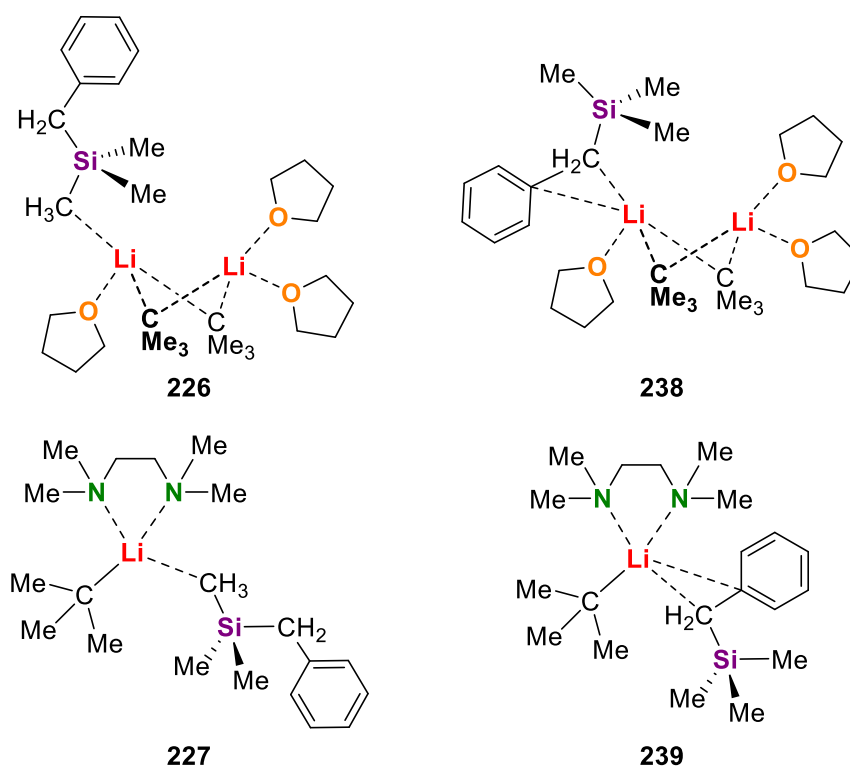


Abbildung 4.41: Vorkoordinationen des Benzyltrimethylsilans (**118**) an die reaktiven Spezies **15** und **198**.

Neben der reaktiven Spezies **15** wurde im Fall des Liganden Tetrahydrofuran auch die Vorkoordination an die möglichen monomeren Strukturen **16** und **178** betrachtet (s. Abbildung 4.42).

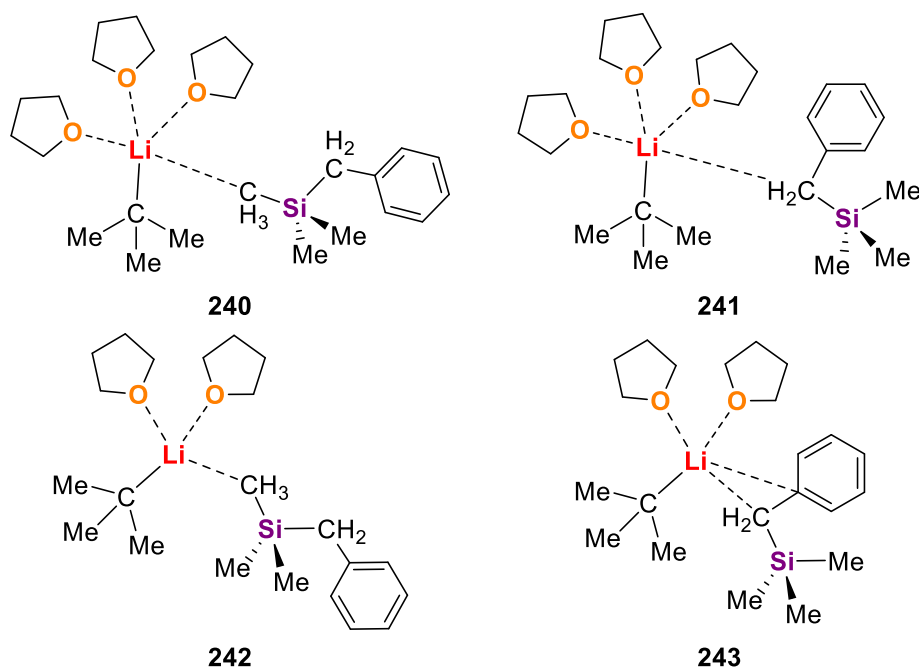
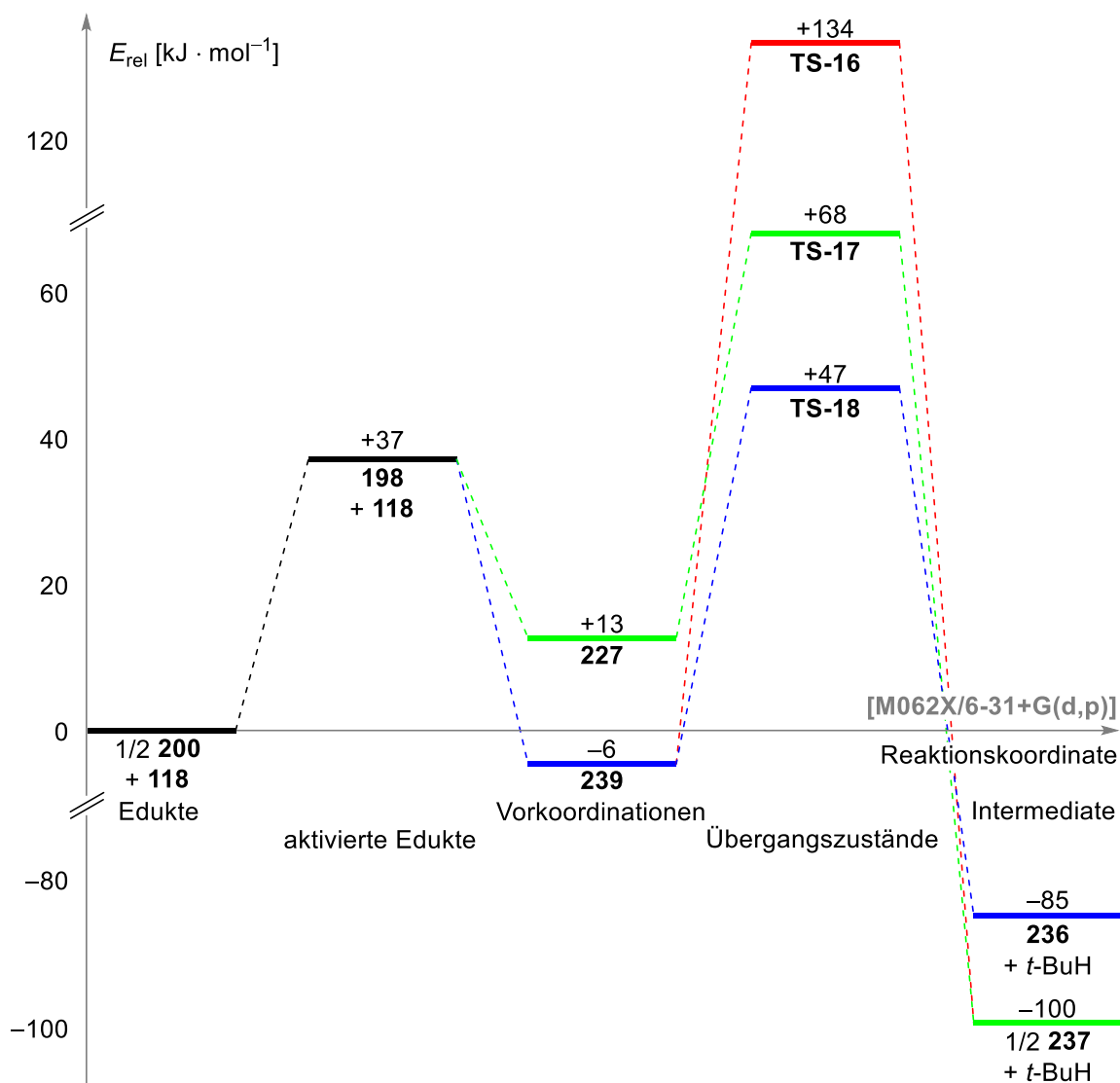


Abbildung 4.42: Vorkoordinationen des Benzyltrimethylsilans (**118**) an die monomeren *t*-BuLi-THF Spezies **16** und **178**.

Alle Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) und ohne die Verwendung jeglicher Lösungsmittelmodelle, da diese in den vergangenen Studien meist keine großen Veränderungen zeigten und lediglich zu einer Stabilisierung ungesättigter Verbindungen beitragen, welche durch die Berechnungen vermutlich überschätzt wird. Das quantenchemische

Niveau als solches zeigte sich jedoch im Verlauf dieser Arbeit als auch in eigenen Vorarbeiten als äußerst geeignet zur Betrachtung von Lithiumalkylreaktionen und -aggregationen.^[16,143]

Ausgehend von den Vorkoordinationen wurden die möglichen Deprotonierungen in Methyl- sowie Benzyl-Position berechnet. Dabei zeigte sich, dass die Übergangszustände ausgehend von der entsprechenden Vorkoordination wesentlich zuverlässiger zu berechnen waren und außerdem erheblich geringere Aktivierungsbarrieren aufwiesen. Zur Verdeutlichung ist die Deprotonierung von **118** in der Methyl-Position ausgehend von der Vorkoordination **239** in Benzylposition in das in Schema 4.35 gezeigte Reaktionsschema, welches die Umsetzung von Benzyltrimethylsilan mit einem Äquivalent TMEDA und einem Äquivalent *t*-BuLi zeigt, aufgenommen worden.



Schema 4.35: Reaktionsschema zur Umsetzung von Benzyltrimethylsilan (**118**) ausgehend von der angenäherten, dimeren *tert*-Butyllithiumstruktur **200** mit TMEDA als Ligand. Die Reaktionen verlaufen über eine zuverläßige Trennung des angenäherten Dimers **200** hin zur reaktiven, monomeren Spezies **198**. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien eines halben Dimers **200** und des Eduktes **118** gesetzt. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells durchgeführt.

Anhand des Vergleiches der energetischen Lage der Vorkoordinationen **227** und **239** bei Verwendung des Liganden TMEDA wird bereits deutlich, dass diese Reaktion von *tert*-Butyllithium mit **118** in der Benzyl-Position bevorzugt ablaufen sollte. Diese Beobachtung bestätigt sich anhand der Energiebarrieren der Übergangszustände. Dabei zeigt sich aus der benzyllischen

Vorkoordination **239**, welche einen Energiegewinn von $-43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber dem Edukt und der monomeren Spezies **198** zeigt, dass die Deprotonierung in Benzyl-Position gegenüber der Deprotonierung in Methyl-Position um $-87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt ist. Auf Grund dieser großen Energiedifferenz kann davon ausgegangen werden, dass die Deprotonierung stets aus der entsprechenden Vorkoordination abläuft. Dies wird beim Vergleich der Energiebarrieren der Deprotonierung in Methyl-Position aus den unterschiedlichen Vorkoordinationen deutlich, wo sich **TS-17** um $-66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt zeigt. Werden die relativen Energiebarrieren in Relation zu den jeweiligen Vorkoordinationen betrachtet, so ist **TS-17** auf Grund der wesentlich schlechteren Vorkoordination **227**, welche einen Energiegewinn von $-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber dem Edukt und der monomeren Spezies **198** zeigt, gegenüber **TS-16** um $-85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Der Ablauf einer Deprotonierung aus einer nicht passenden Vorkoordination ist somit sehr unwahrscheinlich, was die Statistik bei der Verteilung der Vorkoordinationen noch einflussreicher macht. Allerdings sollte festgehalten werden, dass der große Energieunterschied der Vorkoordinationen von fast $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die Möglichkeit einer Umformung von **227** zu **239** bietet. Ein struktureller Vergleich der Übergangszustände erfolgt nach Angabe der geometrieoptimierten Strukturen in Abbildung 4.43.

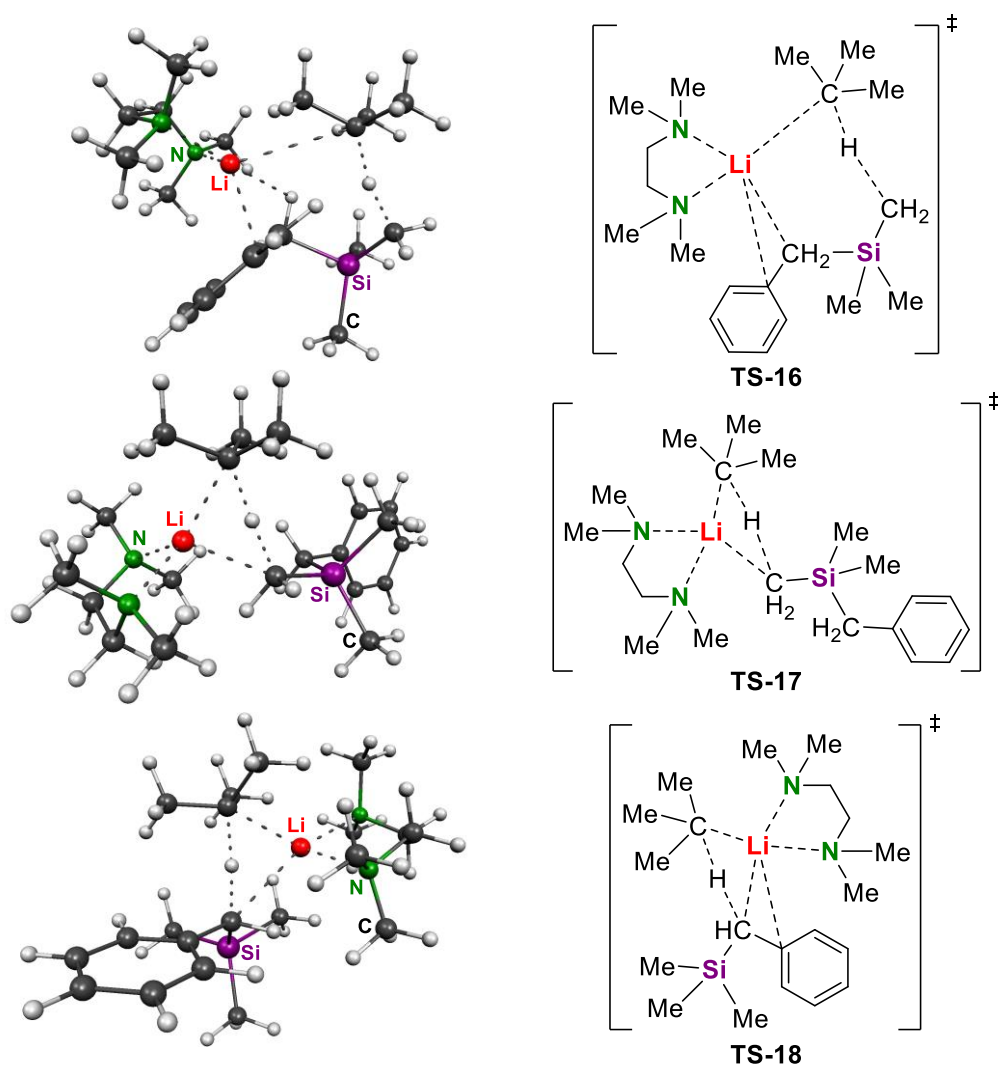


Abbildung 4.43: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-16**, **TS-17** und **TS-18** der Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) unter Verwendung von je einem Äquivalent TMEDA und *tert*-Butyllithium. Alle Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

Bei Betrachtung der geometrieoptimierten Strukturen ergibt sich eine Erklärung für die erheblich höhere Energiebarriere von **TS-16**. Dieser weist neben einem erheblich längeren Li-*t*-Bu-Kontakt

von knapp 3.32 Å auch eine deutlich größere Distanz des Lithiumkations zum entstehenden carbanionischen Zentrum von 4.53 Å auf. In den anderen beiden Übergangsstrukturen **TS-17** und **TS-18** liegen diese Li–C-Kontakte allesamt unterhalb von 2.35 Å, woraus sich eine wesentlich bessere Ladungsstabilisierung der positiven Ladung in den Übergangszuständen ergibt, welche die großen Energiedifferenzen erklären kann.

Überraschenderweise zeigt sich beim Vergleich der lithiierten Intermediate in Schema 4.35, dass die Annahme **236** wäre das thermodynamisch günstigere Intermediat falsch zu sein scheint. Das in Methyl-Position lithiierte Intermediat **237** zeigte sich in den quantenchemischen Berechnungen mit dem Liganden TMEDA um $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ als das stabilere. Wobei dies ebenfalls auf die Ladungsstabilisierung der positiven Ladung zurückgeführt werden kann. Im Fall des an der Benzyl-Funktionalität lithiierten Intermediates **236** bildet sich eine monomere Spezies aus, in der das Lithiumkation drei besetzte Koordinationsstellen aufweisen kann. Das quantenchemisch stabilere Intermediat **237** weist für beide Lithiumkationen eine volle Koordinationssphäre auf. Auf diese Weise und auch durch den generellen Energiegewinn einer Dimerisierung zeigt sich **237** als das etwas stabilere Intermediat. Wobei anzumerken ist, dass dieser Effekt in den quantenchemischen Berechnungen vermutlich leicht überschätzt wird, weswegen beide Intermediate vergleichbar stabil sein sollten.

Im Fall des Liganden THF zeigte sich beim Vergleich der lithiierten Intermediate der erwartete Trend. Das in Benzyl-Position deprotonierte Intermediat **233** wies eine $-23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stärkere Stabilisierung auf. In diesem Fall liegen beide Intermediate mit einer geschlossenen Koordinationssphäre vor. Intermediat **244** wurde dazu in Anlehnung an Intermediat **237** als eine dimere Struktur postuliert, welche an jedem Lithiumkation je zwei Kontakte zu den carbanionischen Zentren und zwei Koordinationen ausgehend von THF-Liganden aufweist (s. Abbildung 4.44).

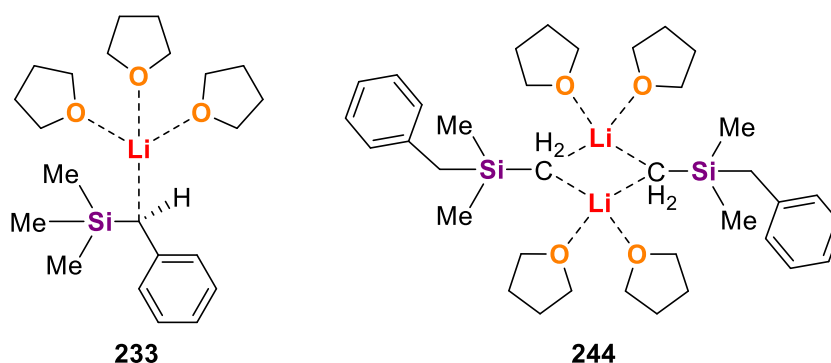


Abbildung 4.44: Lithiierte Intermediate **233** und **244** für die quantenchemische Untersuchung der Deprotonierung von Benzyltrimethylsilan (**118**) unter Verwendung von *tert*-Butyllithium und THF.

Da für die Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) mit *tert*-Butyllithium und stöchiometrischen Mengen Tetrahydrofuran auch die möglichen monomeren Spezies in den Vergleich integriert wurden, wird im Sinne der Übersichtlichkeit auf eine tabellarische Darstellung zurückgegriffen, wobei sich alle angegebenen Energien auf die Summe der Energien eines Moleküls des überbrückten Dimers **15** sowie eines Eduktmoleküls **118** beziehen. Alle erhaltenen Enthalpiewerte der Vorkoordinationen und Deprotonierungen in Benzyl- sowie Methyl-Position wurden unter Verwendung des quantenchemischen Niveaus M062X/6-31+G(d,p) und ohne die Verwendung eines Lösungsmittelmodells erhalten und sind in Tabelle 4.15 dargestellt.

Tabelle 4.15: Relative Enthalpien zur Bildung der reaktiven Spezies **15**, **16** und **178**, der entsprechenden Vorkoordinationen sowie zum Ablauf der Deprotonierung von Benzyltrimethylsilan über die möglichen Übergangsstrukturen. Alle angegebenen Energien sind relativ zur Summe der Energien der überbrückten Dimerstruktur **15** und des Eduktes **118** gesetzt. Damit diese Referenz aufgeht wurden zu den gezeigten Energien bei Betrachtung der gesättigten Monomerstruktur **16** des *tert*-Butyllithiums mit drei THF-Liganden ein Viertel der Energie des *t*-BuLi-Tetramers **12** addiert. Im Fall der offenen Koordinationsstelle des Monomers **178** wurde den Energiewerten zudem die Energie eines freien THF-Moleküls hinzugefügt. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p).

Reaktionsschritt	Überbrückte Dimerstruktur 15	Gesättigtes Monomer 16	Ungesättigtes Monomer 178
Edukte	15 + 118 (0 kJ · mol ⁻¹)	16 + 118 (+9 kJ · mol ⁻¹)	Identisch zu 16 .
Aktivierete Edukte	177 + 118 (+8 kJ · mol ⁻¹)	Nicht vorhandener Reaktionsschritt	178 + 118 (+72 kJ · mol ⁻¹)
Vorkoordination in Benzyl-Position	238 (-9 kJ · mol ⁻¹)	241 (-7 kJ · mol ⁻¹)	243 (+50 kJ · mol ⁻¹)
Vorkoordination in Methyl-Position	226 (+1 kJ · mol ⁻¹)	240 (-5 kJ · mol ⁻¹)	242 (+54 kJ · mol ⁻¹)
Deprotonierung in Benzyl-Position	TS-19 (+51 kJ · mol ⁻¹)	TS-20 (+77 kJ · mol ⁻¹)	TS-21 (+101 kJ · mol ⁻¹)
Deprotonierung in Methyl-Position	TS-22 (+45 kJ · mol ⁻¹)	TS-23 (+79 kJ · mol ⁻¹)	TS-24 (+108 kJ · mol ⁻¹)

Der Vergleich der Energien der Vorkoordinationen zeigt, dass eine Koordination des Benzyltrimethylsilans (**118**) an die monomere Struktur **16** des *tert*-Butyllithiums mit drei koordinierenden THF-Liganden unabhängig von der Orientierung mit einem relativen Energiegewinn von etwa -15 kJ · mol⁻¹ verbunden ist. Auch bei Betrachtung der Energien der Übergangszustände in Spalte 3 der Tabelle 4.15 fällt auf, dass diese mit je 84 kJ · mol⁻¹ bezogen auf die jeweilige Vorkoordination nahezu identisch sind. Diese Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen stehen im Kontrast zu den experimentellen Befunden, welche unabhängig von der eingesetzten Menge an Tetrahydrofuran stets eine deutliche Bevorzugung der Bildung des Benzylproduktes zeigten. Noch deutlicher wird dieser Widerspruch bei Betrachtung der relativen Energiebarrieren der Übergangszustände **TS-19** und **TS-22** ausgehend von der überbrückten Dimerstruktur **15**. Hier zeigt sich für die Benzyl-Position eine relative Reaktionsbarriere bezogen auf die entsprechende Vorkoordination **238** von 60 kJ · mol⁻¹. Während die Deprotonierung in Methyl-Position mit einer relativen Energiebarriere von 44 kJ · mol⁻¹ eher ablaufen sollte. Zwar ist die Vorkoordination **238** der Benzyl-Funktionalität einer Methyl-Koordination energetisch um rund 10 kJ · mol⁻¹ bevorzugt. Dieser Unterschied alleine lässt jedoch die hohen experimentellen Selektivitäten nicht erklären.

Um eventuelle Fehlerquellen in den quantenchemischen Betrachtungen zu finden, werden die geometrieoptimierten Strukturen der Übergangszustände miteinander verglichen. Dazu werden zunächst die Übergangszustände **TS-19**, **TS-20** und **TS-21** verwendet, welche die Deprotonierung in Benzyl-Position repräsentieren (s. Abbildung 4.45). Dabei fällt auf, dass die Struktur des überbrückten Dimers durch den sterischen Anspruch des Eduktes im entsprechenden Übergangszustand aufbricht. Diese grundlegende strukturelle Veränderung hat zur Folge, dass beide Lithiumkationen im Übergangszustand schwächer abgesättigt werden. Zudem wird auch das carbanionische Zentrum, welches die Deprotonierung ausführt, nur noch von einem der Lithiumkationen stabilisiert. Diese Abnahme an Ladungswechselwirkungen könnte maßgeblich verantwortlich für die vergleichsweise höhere Energiebarriere sein. Um diese Aussage zu bestätigen, sollte der Übergangszustand **TS-22** eine wesentliche bessere Ladungsstabilisierung aufweisen. Die Übergangszustände **TS-20** und **TS-21** aufbauend auf den monomeren *tert*-Butyllithiumstrukturen **16** und **178** sind strukturell nicht auffällig.

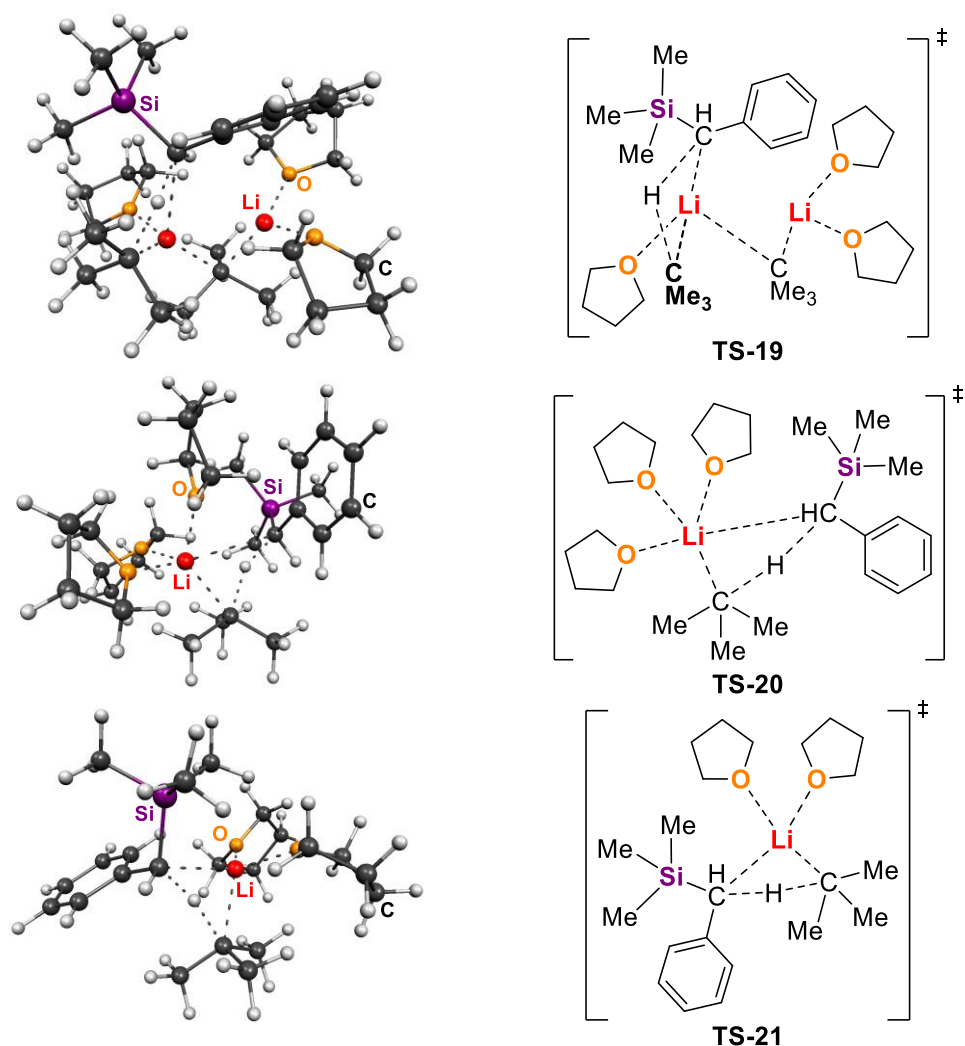


Abbildung 4.45: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-19**, **TS-20** und **TS-21** der Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) in Benzyl-Position unter Verwendung von einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen THF. Alle Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

Zur Bestätigung des Einflusses der Ladungsstabilisierung auf die energetische Lage der Übergangszustände sind in der folgenden Abbildung 4.46 die geometrieoptimierten Strukturen der Übergangszustände **TS-22**, **TS-23** und **TS-24** abgebildet. Dabei fällt direkt ins Auge, dass die Ladungsstabilisierung in **TS-22** wesentlich besser ist, als es bei **TS-19** der Fall war. Die dimerartige Struktur bleibt in diesem Fall auch im Übergangszustand vorhanden. Das neu gebildete Carbanion befindet sich zudem wie die beiden *tert*-Butylreste zwischen den Lithiumkationen, wodurch die entstehende negative Ladung ebenfalls stabilisiert wird. Bei genauer Betrachtung der Übergangszustände **TS-23** und **TS-24** basierend auf den monomeren *tert*-Butyllithiumstrukturen **16** sowie **178** weisen diese kaum Unterschiede auf. Der zusätzliche THF-Ligand in **TS-23** ist sichtlich vom Lithiumkation abgelöst, wodurch beide Übergangszustände dasselbe Koordinationsmuster am Lithiumkation aufweisen.

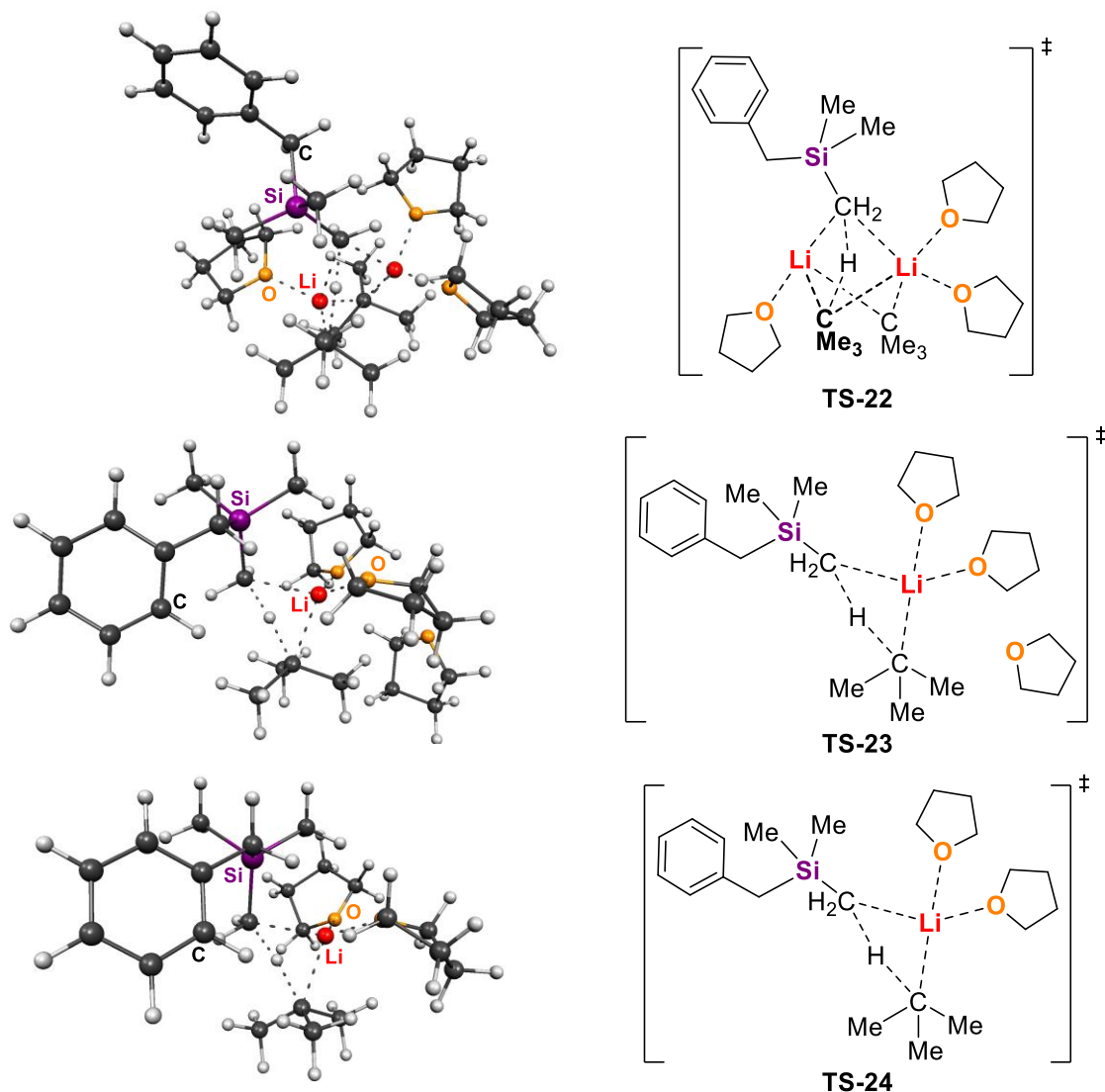


Abbildung 4.46: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-22**, **TS-23** und **TS-24** der Deprotonierung des Benzyltrimethylsilans (**118**) in Methyl-Position unter Verwendung von einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen THF. Alle Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

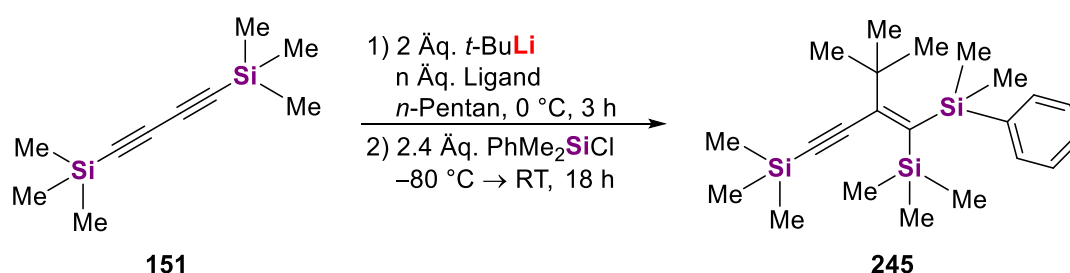
Zwar widersprechen die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen unter Verwendung des Liganden Tetrahydrofuran auf dem ersten Blick den experimentellen Ergebnissen, jedoch konnte anhand der geometrieoptimierten Strukturen der Übergangszustände erkannt werden, dass es sich im Fall von **TS-19** durch die geringe Ladungsstabilisierung um einen sehr polaren Übergangszustand handelt. Diese Übergangszustände sind dafür bekannt, in quantenchemischen Berechnungen energetisch stark überschätzt zu werden. Dies deutet darauf hin, dass die tatsächliche Reaktionsbarriere der Deprotonierung in Benzyl-Position geringer ist, als angenommen. Da der energetische Unterschied der beiden Übergangstrukturen unabhängig von ihrer Vorkoordination lediglich $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ betrug ist davon auszugehen, dass sich **TS-19** energetisch unterhalb von **TS-22** befinden sollte, womit die experimentellen Ergebnisse gut repräsentiert wären.^[143,155]

Nachdem sich ungesättigte Kohlenwasserstoffreste bereits als reaktionsfördernd für den Umsatz von Methylsilanen gezeigt haben, wird im nun folgenden Kapitel eine weitere ungesättigte Methylsiliciumverbindung untersucht, welche die Konkurrenzsituation der Deprotonierung um eine Additionsreaktion erweitert.

4.3.3.2 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**)

Bei der weiteren Betrachtung ungesättigter Methylsiliciumverbindungen sollte als nächstes die Verwendung von C≡C-Dreifachbindungen untersucht werden. Die Verbindung 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**) eignet sich gut für diese Untersuchungen, da sie sowohl zwei konjugierte C≡C-Dreifachbindungen als auch zwei Trimethylsilylgruppen aufweist. Da neben den Protonen der am Silicium gebundenen Methylgruppen keine Wasserstoffzentren im Molekül vorhanden sind, zeigt sich in diesem Fall kein besonders C–H-acides Proton, wie es bei der Untersuchung des 1-Pentins der Fall war. Jedoch kann es bei der Umsetzung von **151** mit *tert*-Butyllithium zu einer Reihe an möglichen Reaktionen kommen. So ist neben einer Deprotonierung an einer der Si–Methylgruppen auch eine Additionsreaktion des Lithiumalkyls an eine der C≡C-Dreifachbindungen möglich. Dabei ist auf Grund des konjugierten Systems unklar, ob diese Addition regioselektiv abläuft oder ein Produktgemisch gebildet wird. Zudem ist aus der Literatur bekannt, dass es bei einer Umsetzung des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins mit einem Gemisch aus je zwei Äquivalenten Methylolithium und Lithiumbromid zur Abspaltung der Trimethylsilylgruppen unter Bildung des 1,4-Dilithiobutadiins kommt.^[156]

Auf Basis der Vorergebnisse aus der Literatur wurden für die Umsetzung des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins (**151**) ebenfalls zwei Äquivalente Lithiumalkyl verwendet. Auf diese Weise sollte die Möglichkeit einer Abspaltung der Trimethylsilylgruppen als mögliche Reaktion aufrechterhalten werden. Die entsprechenden Mengen der Liganden TMEDA und Tetrahydrofuran wurden ebenfalls verdoppelt, um die Bildung der jeweils reaktiven Spezies **15** und **198** sicherstellen zu können. Nach einer Umsetzung für drei Stunden bei 0 °C in *n*-Pentan wurde Chlordimethylphenylsilan als Elektrophil bei –80 °C zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur gerührt (s. Schema 4.36). Vor der Zugabe des Elektrophils lag jeweils eine klare, tiefrote Lösung vor.



Schema 4.36: Umsetzung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**) mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten TMEDA sowie mit *tert*-Butyllithium und vier Äquivalenten THF in *n*-Pentan.

Am nächsten Tag wurde das Rohproduktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Die identifizierten Verbindungen der Untersuchungen sind in Abbildung 4.47 dargestellt.

Dabei fällt auf, dass mit **245**, **246**, **247** und **248** eine Vielzahl an möglichen Produkten gebildet wird. Dabei entsteht das Produkt der Substitution **247** nur unter Verwendung des Liganden Tetrahydrofuran und das Deprotonierungsprodukt **248** wird nur unter Verwendung des Liganden TMEDA beobachtet. Die jeweiligen Additionsprodukte **245** und **246** ergeben sich aus einer *cis*-Addition des *tert*-Butyllithiums an **151**. Diese Stereoselektivität der Reaktion kann nicht per GC/EI-MS-Analyse nachgewiesen werden, ergibt sich jedoch aus in der Literatur bekannten Additionsreaktionen von Lithiumalkylen an ungesättigte Verbindungen.^[83,84] Eine weitere Unsicherheit ist die Regioselektivität der Reaktion. Aus den Aufspaltungsmustern der Signale, welche den Verbindungen **245** und **246** zugeordnet wurden, lässt sich zudem auch nicht klar verifizieren, ob der Alkylrest, wie dargestellt, in der β -Position zum Silicium oder in der α -Position zum Silicium gebunden werden sollte. Zur vereinfachten Darstellung wurden die jeweils in β -Position substituierten Produkte angegeben. Auf Grund der Tatsache, dass ein Überschuss an Elektrophil

eingesetzt wurde und trotzdem das Produkt **246** beobachtet werden konnte, welches das Elektrophil nicht aufweist, könnte ebenfalls denkbar sein, dass eines der möglichen konstitutionsisomeren Intermediate nicht mit dem Elektrophil reagiert. Folglich ist recht wahrscheinlich, dass es sich bei **245** und **246** nicht in beiden Fällen um das in β -Position substituierte Produkt handelt. Für welches der angegebenen Produkte **245** und **246** die Konstitution eher inkorrekt sein könnte, kann an dieser Stelle jedoch noch nicht zugeordnet werden.

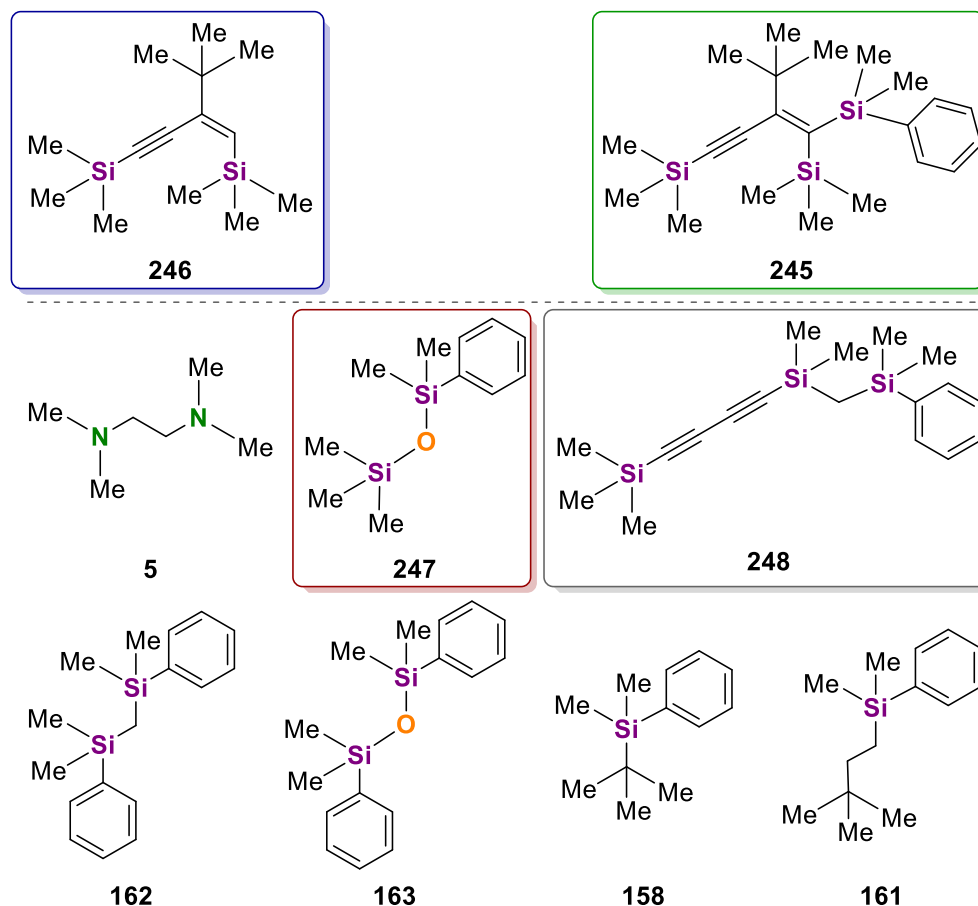


Abbildung 4.47: Identifizierte Verbindungen in den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiens (**151**) mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten TMEDA sowie zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium und vier Äquivalenten THF jeweils in *n*-Pentan. Die Verbindungen **245** und **246** über der Trennlinie konnten nicht klar identifiziert werden, hier ist auch eine Substitution des *tert*-Butylrestes in α -Position zum Silicium möglich, woraus sich ein entsprechendes Konstitutionsisomer bildet.

Die erhaltenen Umsätze der Produkte **245**, **246**, **247** und **248** in Bezug auf die jeweils gebildeten „relevanten“ Produkte nach den Textblöcken 4.1 und 4.2 sind in Abbildung 4.48 grafisch dargestellt.

Aus dem dargestellten Diagramm kann entnommen werden, dass hauptsächlich eine Additionsreaktion des *tert*-Butyllithiums an eine der C \equiv C-Dreifachbindungen abläuft. Die Anteile der Substitution im Fall des Liganden THF mit etwa 5% und der Deprotonierung im Fall des TMEDA von etwa 10% sind vergleichsweise gering. Der Hauptteil der erfolgten Additionsreaktionen verläuft dabei ebenfalls über eine anschließende Umsetzung mit dem Chlorsilan, wobei dieser Anteil von **246** im Fall des TMEDA sichtbar höher ist. Dies scheint für die Annahme zu sprechen, dass **245** und **246** sich aus unterschiedlichen, lithiierten Intermediaten ergeben, wobei eines nicht in der Lage ist vom Chlorsilan abgefangen zu werden. Erneut zeigt sich die reaktive Spezies **198** im Vergleich zur überbrückten Dimerstruktur **15** als reaktiver, da für die Deprotonierung der Trimethylsilylfunktion eine höhere Reaktionsbarriere zu erwarten ist. Zudem scheint auch der Aggregationsgrad erneut eine Rolle zu spielen, was die Bildung des Spaltungsproduktes **247** erklären könnte.

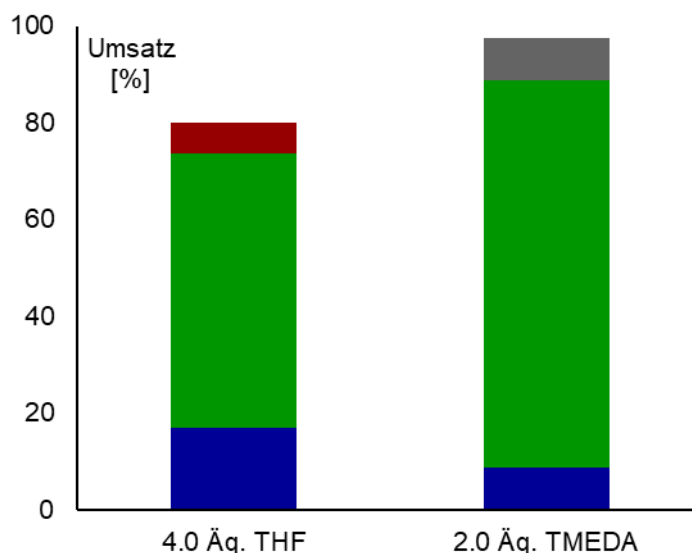


Abbildung 4.48: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi und den jeweiligen Liganden zur Ausbildung der reaktiven Spezies **15** und **198**. Blaue und grüne Säulen repräsentieren die Additionsprodukte **246** (blau) und **245** (grün), der rote Säulen das Substitutionsprodukt **247** und der graue Säulen das Deprotonierungsprodukt **248**.

Um einen genaueren Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurden die Umsetzungen jeweils mit dem sterisch deutlich weniger anspruchsvollem Elektrophil Methanol- d_4 wiederholt. Auch die Stöchiometrie wurde variiert und die reaktiven Spezies **15** und **198** in einem Verhältnis von eins zu eins zum Edukt **151** verwendet.

Auf Grund des verwendeten Elektrophils war die Identifikation von Nebenprodukten, welche auf Reaktionen des *tert*-Butyllithium mit einem der Liganden basieren, über die GC/EI-MS-Analyse nicht möglich. Folglich erfolgt anstatt der Angabe der Umsätze ein Vergleich der Produktverhältnisse. Ausgehend von einem Vergleich der Fragmentierungsmuster konnte abgeleitet werden, dass **246** und das Hauptprodukt **249** in allen Umsetzungen mit Methanol- d_4 das gleiche Konstitutionsisomer, bezogen auf die Stellung des *tert*-Butylrestes, repräsentieren sollten. Die andere identifizierte Verbindung **250** zeigte Ähnlichkeiten in der Fragmentierung zu **249**. Jedoch konnte klar erkannt werden, dass es sich bei **249** und **250** um verschiedene Isomere handeln muss (s. Abbildung 4.49).

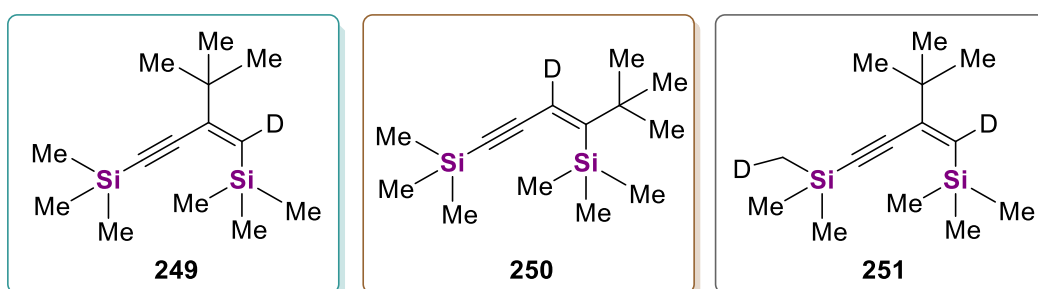


Abbildung 4.49: Identifizierte, deuterierte Verbindungen in den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins (**151**) unter Verwendung des Elektrophils Methanol- d_4 . Alle Verbindungen konnten nicht klar verifiziert werden, wobei sich die *tert*-Butylgruppe in **249** und **251** in der gleichen Position befinden müssen und **250** das entgegengesetzte Konstitutionsisomer darstellt.

Zudem konnte bei der Verwendung von zwei Äquivalenten der reaktiven Spezies **198** aus TMEDA und *t*-BuLi ein disubstituiertes Produkt **251** identifiziert werden, welches über eine Additionsreaktion an einer C≡C-Dreifachbindung und einer Deprotonierungsreaktion an der entgegengesetzten Trimethylsilylgruppe entsteht. Aus dem Vergleich der Fragmentierungsmuster konnte dabei

festgestellt werden, dass die Position der *tert*-Butylgruppe in **251** identisch zu der in Hauptprodukt **249** sein muss. Ein Vergleich der Fragmentierungsmuster von **249** und **245** ließ keinen Rückschluss darauf zu, ob die Orientierung der *tert*-Butylgruppe zwangsweise identisch sein müsste. Somit bleibt weiterhin ungeklärt, ob sich die Produkte **245** und **246** bei elektrophiler Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan aus unterschiedlichen, lithiierten Intermediaten ergeben.

Die Produktverhältnisse der jeweiligen deuterierten Spezies **249**, **250** und **251** sind in Abbildung 4.50 grafisch abgebildet. Dabei kann der Umsatz jedoch nicht klar ermittelt werden, da ein Nachweis von möglichen Nebenprodukten auf Grund des verwendeten Elektrophils mittels GC/EI-MS-Analyse nicht möglich ist.

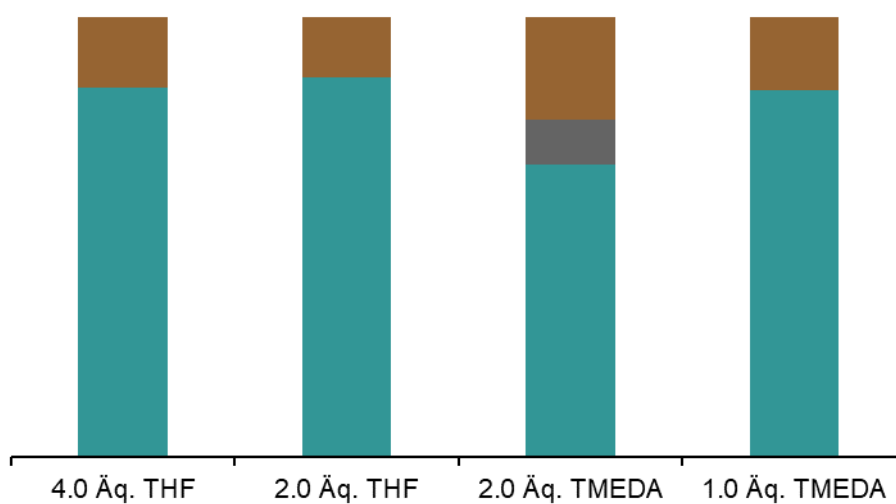


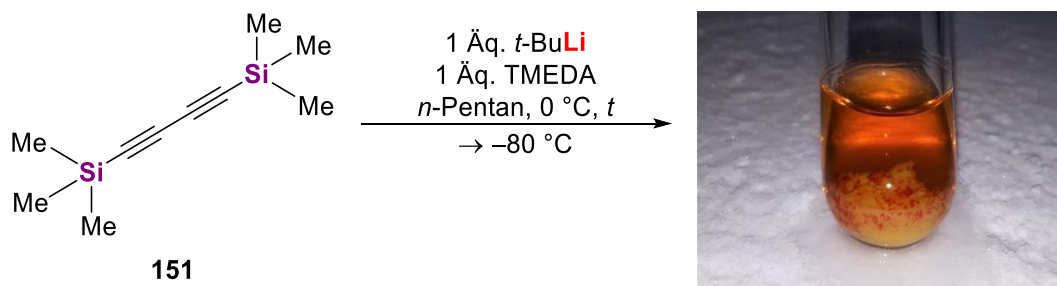
Abbildung 4.50: Produktverhältnisse der identifizierten deuterierten Verbindungen **249** (petrol), **250** (braun) und **251** (grau) bei der Umsetzung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin mit *t*-BuLi und dem entsprechenden Liganden jeweils im Verhältnis zur Bildung der reaktiven Spezies **15** und **198**.

Aus der Betrachtung der Produktverhältnisse in Abbildung 4.50 geht hervor, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit das Hauptprodukt **249** und das Hauptprodukt **245** bei Verwendung des Chlorsilans **169** als Elektrophil die gleiche Orientierung der *tert*-Butylgruppe aufweisen sollten. Grund dafür ist, dass durch die Änderung des Elektrophils keine Änderung der Selektivität der Additionsreaktion erfolgen kann. Folglich muss festgehalten werden, dass bei der GC/EI-MS-analytischen Untersuchung der Umsetzung des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins (**151**) mit anschließender elektrophiler Umsetzung mit **169** vermutlich nicht alle entstandenen Verbindungen detektierbar waren. Da für jede GC/EI-MS-Analyse mehrere Methoden überprüft wurden, ehe sich auf Grund von der Auftrennung der Signale und der höchsten Anzahl an identifizierbaren Verbindungen für eine entschieden wurde, scheint dieses nicht nachgewiesene Konstitutionsisomer einen besonders hohen Siedepunkt zu haben. Einen Hinweis auf diese Vermutung gibt bereits der deutliche Unterschied in der Retentionszeit bei der Untersuchung der deuterierten Verbindungen **249** und **250** von über einer Minute, was unter der Annahme von einer vergleichbaren Polarität der Verbindungen auf einen deutlich erhöhten Siedepunkt schließen lässt.

Um dennoch in der Lage zu sein beide Isomere zu untersuchen und die Bildung dieser miteinander zu vergleichen, wurde versucht, die entsprechenden, lithiierten Intermediate zu kristallisieren. Dabei sollte neben der Ladungsstabilisierung im Intermediat auch die Regioselektivität der Additionsreaktion untersucht werden.

4.3.3.2.1 Kristallographische Untersuchungen

Für die Kristallisation wurde der Ligand TMEDA gewählt, da sich bei Verwendung dieses Liganden keine Nebenprodukte nachweisen ließen. Zudem konnte nur unter Verwendung der reaktiven Spezies **198** die Bildung eines Deprotonierungsproduktes beobachtet werden, welches unter dem Gesichtspunkt der Ladungsstabilisierung besonders interessant wirkte. Dazu wurde **115** in *n*-Pentan vorgelegt und auf 0 °C mit je einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und TMEDA versetzt. Die rötliche Suspension wurde für null bis drei Stunden gerührt und zur Kristallisation bei –80 °C gelagert.



Schema 4.37: Kristallisationsbedingungen zum Erhalt lithierter Intermediatsstrukturen des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiens (**151**) unter Verwendung der reaktiven Mischung aus *tert*-Butyllithium und TMEDA. Die Reaktionszeit *t* betrug null bis drei Stunden. Die Kristallbildung der lithierten Intermediate **252** und **253** ist auf der rechten Seite abgebildet.

Nach zwei Tagen konnten zwei verschiedene Einkristallformen beobachtet werden, die jeweils nebeneinander auftraten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten (s. Schema 4.37). Bei den Molekülstrukturen von **252** und **253** handelt es sich um die beiden, konstitutionsisomeren Intermediate der *cis*-Additionsreaktion des *tert*-Butyllithiums an eine der C≡C-Dreifachbindungen in **151**. Verbindung **252** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.51).

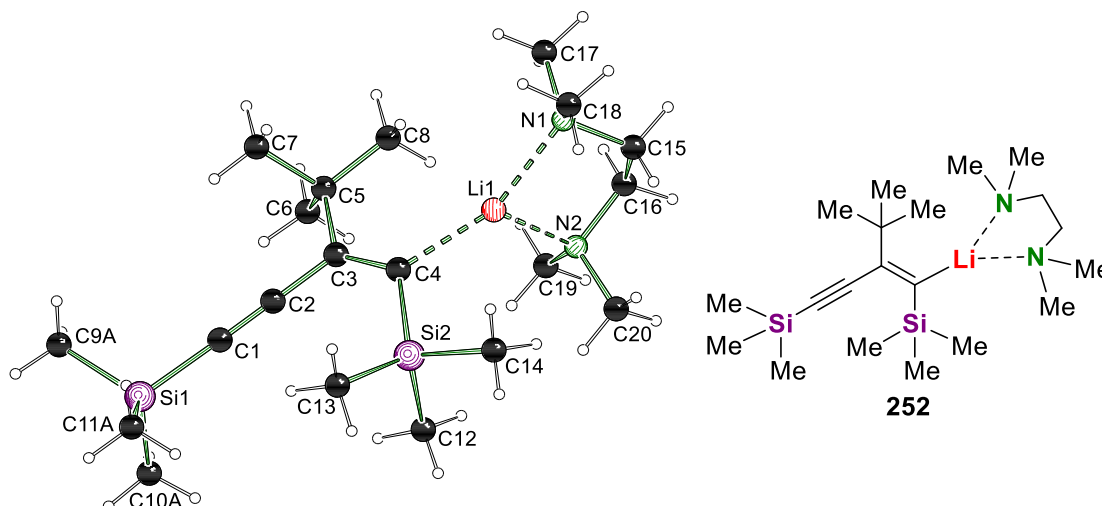


Abbildung 4.51: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **252** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **252**: N1–Li1 2.164(4), N2–Li1 2.109(4), C4–Li1 2.106(4), Si1–C1 1.817(2), Si1–C9A 1.837(5), Si1–C10A 1.830(5), Si1–C11A 1.813(4), Si2–C4 1.860(2), Si2–C12 1.875(2), Si2–C13 1.882(2), Si2–C14 1.876(2), C1–C2 1.216(3), C2–C3 1.451(3), C3–C4 1.353(3), C3–C5 1.533(3), C5–C6 1.546(2), C5–C7 1.553(3), C5–C8 1.517(3), N1–Li1–N2 87.34(14), N1–Li1–C4 150.68(19), N2–Li1–C4 121.81(17), Li1–C4–C3 121.38(17), Li1–C4–Si2 116.31(13), Si2–C4–C3 120.74(14), Si1–C1–C2 176.63(19), C1–C2–C3 179.8(2), C2–C3–C4 122.93(18), C2–C3–C5 112.26(16), C5–C3–C4 124.81(17), Li1–C4–Si2–C13 143.62(15). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): TMS [C9, C10, C11; A : B = 0.750(5) : 0.250(5)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.22.

Die in Abbildung 4.51 dargestellte Molekülstruktur von **252** zeigt das lithiierte Intermediat der α -Lithium- β -Alkyl-Additionsreaktion. Das Lithiumkation wird durch einen TMEDA-Liganden und das carbanionische Zentrum C4 koordiniert. Dabei weisen die N–Li-Kontakte mit 2.164(4) Å und 2.109(4) Å eine vergleichbare Koordinationsumgebung auf, wie es auch in den Strukturen **146**, **197** und **237**, welche allesamt koordinativ abgesättigte Lithiumzentren aufweisen, in etwa der Fall war. Dies überrascht insofern, weil es sich beim Lithiumkation in **252** nicht um ein abgesättigtes Lithiumzentrum handelt. Dennoch können die Abstände auf Grund des sterischen Anspruchs um das carbanionische Zentrum erklärt werden, in dessen direkter Umgebung eine *tert*-Butyl- und eine Trimethylsilyl-Gruppe gebunden sind. Der Abstand der geladenen Zentren von C4–Li1 2.106(4) Å passt ebenfalls zu der bereits beschriebenen, sterischen Situation und ist etwas kürzer, als es in den monomeren Strukturen **146** und **197** des *tert*-Butyllithiums mit dem Liganden TMEDA und der zusätzlichen Etherkoordination von Tetrahydrofuran bzw. Tetrahydropyran der Fall ist. Die beiden an der Additionsreaktion beteiligten Kohlenstoffzentren C3 und C4 weisen mit Winkelsummen von exakt 360° und 358.4° beide planare Strukturen auf, wobei sich alle Bindungswinkel um diese Zentren im Rahmen von 112° bis 125° und somit nahe an den für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffzentren erwarteten 120° befinden.

Bevor die weiteren Bindungslängen und -winkel diskutiert werden wird zunächst die weitere erhaltene Molekülstruktur von **253** nach der β -Lithium- α -Alkyl-Additionsreaktion vorgestellt. Verbindung **253** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von roten Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.52).

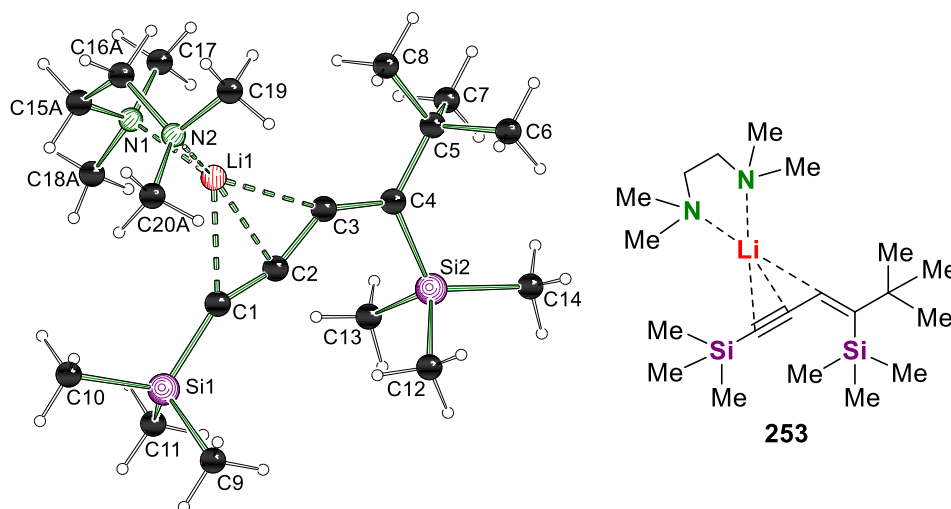
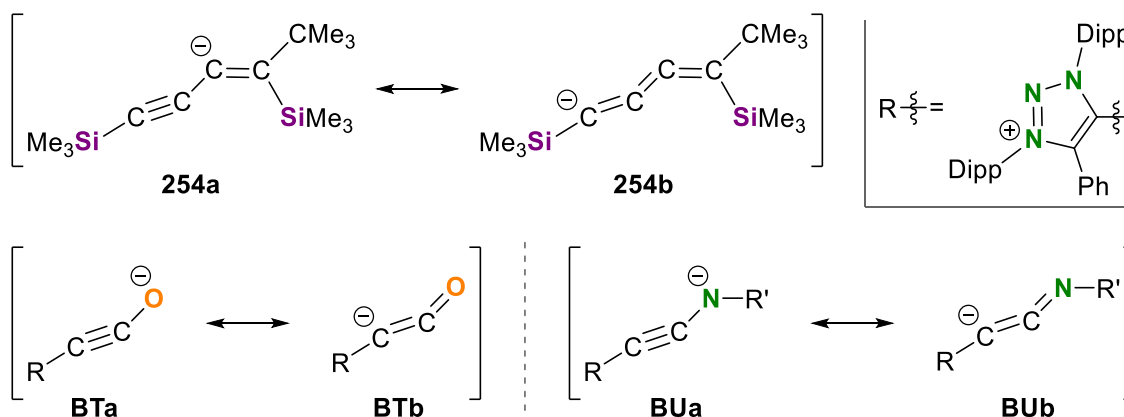


Abbildung 4.52: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **253** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **253**: N1–Li1 2.065(2), N2–Li1 2.055(2), C1–Li1 2.300(2), C2–Li1 2.088(2), C3–Li1 2.196(2), Si1–C1 1.8112(13), Si1–C9 1.8637(16), Si1–C10 1.8624(15), Si1–C11 1.8647(15), Si2–C4 1.8847(12), Si2–C12 1.8663(14), Si2–C13 1.8643(14), Si2–C14 1.8817(14), C1–C2 1.2465(17), C2–C3 1.3752(17), C3–C4 1.3508(17), C4–C5 1.5407(16), C5–C6 1.5365(18), C5–C7 1.5373(19), C5–C8 1.5270(19), N1–Li1–N2 89.14(9), N1–Li1–C2 127.20(11), N2–Li1–C2 139.70(12), Li1–C3–C4 159.51(11), Li1–C1–Si1 144.79(8), Si2–C4–C3 114.34(9), Si1–C1–C2 150.57(10), C1–C2–C3 158.59(12), C2–C3–C4 132.85(11), C3–C4–C5 120.30(11), Si2–C4–C5 125.29(9), Li1–C3–C2 67.09(9), Li1–C1–C2–C3 4.6(3), Li1–C1–Si1–C9 –125.59(15). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): TMEDA [C15, C16, C18, C20; A : B = 0.607(6) : 0.393(6)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.22.

Das β -Lithium- α -Alkyl-Intermediat **253** weist eine η^3 -Koordination des Anions an das Lithiumkation auf, welche auf eine Ladungsdelokalisierung ausgehend von der C≡C-Dreifachbindung zwischen C1 und C2 hindeutet. Dieses Koordinationsmuster führt dazu, dass C2 mit 2.088(2) Å einen kürzeren Li–C-Kontakt aufweist, als ihn das formale carbanionische Zentrum C3 mit 2.196(2) Å aufzeigt. Die Koordination des Anions an das Lithiumkation kann auf Grund der höheren Haptizität und des

geringeren Abstandes von C2 in **253** stärker als im Konstitutionsisomer **252** angenommen werden. Dennoch zeigt sich auch die Koordination des TMEDA-Liganden mit signifikant kürzeren Li–N-Koordinationskontakten rund um 2.06 Å als stärker. Der Grund für diese stärkere Absättigung des Lithiumkations durch den TMEDA-Liganden ist vermutlich der deutlich verringerte, sterische Anspruch des carbanionischen Zentrums. Erneut weisen die an der Additionsreaktion beteiligten Kohlenstoffzentren C3 und C4 mit Winkelsummen von 359.5° und 359.9° eine planare Struktur auf. Jedoch zeigt nur C4 mit Bindungswinkeln von 114° bis 126° Winkel im charakteristischen Rahmen eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentrums.

Neben der ungewöhnlich starken Absättigung des TMEDA-Liganden fällt vor allem auf, dass die zuvor lineare $C\equiv C-C\equiv C$ -Kohlenstoffkette durch die Ladung in β -Position und die η^3 -Koordination an das Lithiumkation verzerrt vorliegt. Diese Bindungswinkel lassen sich dabei nicht anhand der klassischerweise für organische Moleküle geltenden Valenzbindungstheorie (engl.: *Valence Bond Theory*, kurz: VB-Theorie) erklären. Auch bei dem Versuch die Ladungsdelokalisierung anhand von mesomeren Grenzstrukturen zu verdeutlichen fällt auf, dass diese jeweils eine Veränderung der Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffzentren bedingen würde, welche in diesem Modell nicht zulässig wäre. An der eigenen Universität werden in der Arbeitsgruppe rund um JProf. DR. MAX MARTIN HANSMANN ebenfalls organische Substanzklassen untersucht, welche vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Die Verbindungsklasse der mesoionischen *N*-heterocyclischen Olefine, welche auf 1,2,3-Triazolringen basieren, zeigen äußerst starke σ -Donoreigenschaften und sind somit in der Lage vergleichsweise stabile Diazoalkene aufzubauen. Werden diese Diazoalkene mit Kohlenstoffmonoxid oder einem Isocyanid umgesetzt, entsteht eine anionische Einheit, welche starke Ähnlichkeit zum Anion des β -Lithium- α -Alkyl-Intermediates **253** aufweist.^[157]



Schema 4.38: Delokalisierung der Ladung im lithiierten Intermediat **253** sowie ähnliche Struktur motive aus der Arbeitsgruppe HANSMANN aus der organischen Chemie der eigenen Fakultät. R' = 2,6-Dimethylphenyl; Dipp = 2,6-Di-(*iso*-propyl)-phenyl.^[157]

Schema 4.38 zeigt für die mesoionischen Verbindungen **BT** und **BU** nur einen Ausschnitt der möglichen Grenzstrukturen, da ebenfalls eine Ladungsverschiebung der negativen Ladung in den 1,2,3-Triazolring möglich ist. Da auch vom Siliciumzentrum Si1 in **254** ein stabilisierender Effekt auf die negative Ladung zu erwarten ist, zeigt sich auch an der Stelle eine Gemeinsamkeit. Für einen genauen Vergleich der relevanten Bindungslängen und -winkel von **252**, **253**, **BT** und **BU** wurden diese in Tabelle 4.16 zusammengefasst und um die entsprechenden Werte der Molekülstruktur des Eduktes **151** aus der Literatur erweitert. An dieser Stelle sei allerdings anzumerken, dass die Kristalle von **151** bei einer Temperatur von 120 K gemessen wurden und sich somit die resultierenden Molekülstrukturen nur bedingt miteinander vergleichen lassen.^[156,157]

Tabelle 4.16: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **151**, **252**, **253**, **BT** und **BU** im Festkörper. Die angegebenen Bindungslängen wurden auf die zweite Stelle hinter dem Komma gerundet. Die Angabe der Winkel erfolgte ohne eine Nachkommastelle.^[156,157a]

Bindung/Winkel	151 ^[156]	252	253	BT ^[157a]	BU ^[157a]
Si1^a–C1	1.84	1.82 (–1.1%)	1.81 (–1.6%)	1.39	1.36
C1–C2	1.20	1.22 (+1.7%)	1.25 (+4.2%)	1.24	1.23
C2–C3^b	1.39	1.45 (+4.3%)	1.38 (–0.7%)	1.20	1.26
C3^b–C4^c	1.20	1.35 (+12.5%)	1.35 (+12.5%)	n. v.	k. A.
C4–Si2	1.84	1.86 (+1.1%)	1.89 (+2.7%)	n. v.	n. v.
C3/4–C5	n. v.	1.53	1.54	n. v.	n. v.
Si1^a–C1–C2	176	177	151	146	176
C1–C2–C3^b	176	180	159	171	171
C2–C3^b–C4^c	176	123	133	n. v.	130
C3–C4–Si2	176	121	114	n. v.	n. v.

^a Steht in den bei **BT** und **BU** repräsentativ für den Rest R aus Schema 4.38. ^b Steht in den Fällen von **BT** und **BU** repräsentativ für das entsprechende, ladungstragende Heteroatom. ^c Steht im Fall von **BU** für das *ipso*-Kohlenstoffzentrum des Substituenten R' = 2,6-Dimethylphenyl.

Verbindung **151** weist im Festkörper vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, aus denen die in Tabelle 4.16 dargestellten, gemittelten Bindungslängen und -winkeln von **151** berechnet wurden. Auf Grund der hohen Schwankungen dieser Werte und der moderaten Qualität der Messungen von **151** und **252** wurden alle Werte der Bindungslängen auf die zweite Stelle hinter dem Komma gerundet. Beim Vergleich der Si–C-Bindungen im Edukt **151** und den lithiierten Intermediaten **252** und **253** zeigt sich für das Siliciumzentrum Si2 eine Bindungsverlängerung, welche sich jeweils auf den erhöhten sterischen Anspruch um C4 zurückführen lässt. Ein weiterer Grund für die Bindungsverlängerung der Si2–C4 Bindung ist die in beiden Intermediaten klar erkennbare Veränderung der Hybridisierung von sp zu sp^2 , woraus sich ebenfalls durch den steigenden p -Charakter in den Bindungen längere Bindungslängen ergeben. Dieser Effekt wird im Fall von **252** teilweise durch die Stabilisierung der negativen Ladung an C4 ausgeglichen, weshalb die Si2–C4-Bindung in **252** nur um etwa die Hälfte im Vergleich zu **253** verlängert vorliegt. Die anliegende C3=C4-Bindung weist mit einer Bindungslänge von je 1.35 Å in beiden Intermediaten wie erwartet einen hohen Doppelbindungscharakter auf. Der Abstand des Siliciumzentrums Si1 zu dem benachbarten Kohlenstoff C1 liegt in beiden Intermediaten leicht verkürzt vor. Dies lässt sich im Fall von **253** anhand der Delokalisierung der negativen Ladung erklären, wodurch die Ladung partiell auf C1 liegt und diese durch das Siliciumzentrum stabilisiert wird. Im Fall des α -Lithium- β -Alkyl-Intermediates **252** ist die Si1–C1-Bindungsverkürzung schwächer ausgeprägt, lässt sich jedoch nicht einfach erklären. Die Annahme, dass ein Teil der negativen Ladung in **252** auf C1 lokalisiert sein könnte, scheint bei Betrachtung der übrigen Bindungslängen, welche für C1=C2 eine leichte Verlängerung um 1.7% und für C2–C3 eine starke Verlängerung um 4.3% aufzeigen, unwahrscheinlich. Jedoch könnte durch eine Polarisierung der C=C-Dreifachbindung eine negative Partialladung an C1 entstehen. Diese Polarisierung könnte auf Grund der Tatsache entstehen, dass die vorher symmetrische Struktur von **151** auf Grund der Addition des *tert*-Butyllithiums nun eine asymmetrische Struktur aufweist. Ansonsten zeigt das Intermediat **252** keine strukturellen Auffälligkeiten, da auch die Winkel um C1 und C2 mit je fast 180° die lineare Struktur einer C=C-Dreifachbindung widerspiegeln.^[156]

Das β -Lithium- α -Alkyl-Intermediat **253** weist sowohl eine besonders lange formale C1=C2-Dreifachbindung auf, welche im Vergleich zum Edukt **151** um 4.2% verlängert ist, als auch stärker veränderte Bindungswinkel an diesen Kohlenstoffzentren. Eine große Ähnlichkeit zu dieser Struktur von **253** zeigt das Vinylidenketen **BT**, welches ebenfalls eine ungewöhnlich lange formale C=C-Dreifachbindung von 1.24 Å und an C1 einen vergleichsweise spitzen Bindungswinkel von 146° aufweist. Im Vergleich dazu ist die formale C1=C2-Dreifachbindung in **253** mit 1.25 Å noch etwas

länger, was für einen höheren Doppelbindungscharakter in der Bindung sprechen würde, welcher jedoch nicht mit dem stumpferen Si1–C1–C2 Winkel von 151° einhergeht. Die im Edukt bereits verkürzt vorliegende Einfachbindung zwischen den Kohlenstoffzentren C2 und C3 liegt in der Molekülstruktur von **253** um weitere 0.7% verkürzt vor. So bestätigt sich erneut die Annahme einer Ladungsdelokalisation über die Kohlenstoffzentren C1 bis C3. Auch der Winkel um C2 zeigt sich mit 159° deutlich verändert. An dieser Stelle könnte am ehesten die Position des Lithiumkations eine Rolle spielen. Durch den spitzeren Winkel verringert sich der Abstand von C1 und C3 zum Lithiumkation, was zu einer besseren Ladungsstabilisierung der negativen und der positiven Ladung führen sollte. Im Vergleich zu den mesoionischen Strukturen **BT** und **BU**, welche ihre positive Ladung im 1,2,3-Triazolring lokalisiert haben, ist der Winkel an C2 deutlich spitzer. Diese weisen einen C1–C2–Heteroatom-Bindungswinkel von je 171° auf. Insgesamt zeigen sich in den Bindungswinkeln und -abständen von **253**, **BT** und **BU** viele Parallelen, was auch am Bindungswinkel am anionischen Zentrum C3 bzw. N von ungefähr 130° zu erkennen ist. Diese Annahme lässt darauf schließen, dass die Stabilisierung der negativen Ladung in **253** durch das Lithiumkation nicht besonders hoch ist. Daraus würde sich gleichzeitig eine schwächere Koordination der negativen Ladung an das Lithium ableiten, was die ungewöhnlich starke Koordination des TMEDA-Liganden an das Kation erklären könnte.^[157a]

Mit dem Ziel einer besseren Einkristallbildung wurde das chirale Diamin (*R,R*)-TMEDA anstatt des TMEDA-Liganden eingesetzt, welches sich zumeist nicht Fehlgeordnet zeigt. Dabei könnte durch den sterisch anspruchsvolleren Liganden eine Anordnung im Kristall vorgegeben werden, was zu einer insgesamt besseren Packung führen könnte. Die erhaltenen gelben Einkristalle zeigten jedoch eine weitaus schlechtere Qualität. Verbindung **255** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von -80°C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält zwei ganze Aggregate (s. Abbildung 4.53).

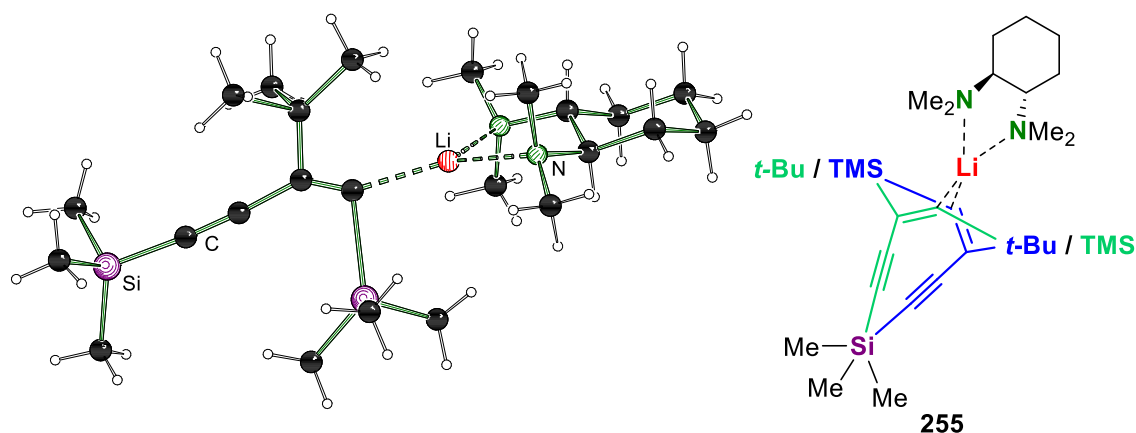


Abbildung 4.53: Molekülstruktur von **255** im Kristall. Auf Grund hoher Fehlrichtungen, wie sie rechts im Bild gezeigt sind, konnten keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden. Zur Übersichtlichkeit wurde nur eines der Aggregate aus der asymmetrischen Einheit dargestellt und das Nummerierungsschema nicht angegeben. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.22.

Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper wies eine äußerst starke Fehlrichtung auf, welche sich in Teilen auf die zuvor als Vorteile angenommenen Eigenschaften des (*R,R*)-TMEDA zurückführen lassen. In **255** befindet sich die *tert*-Butylgruppe in β -Position zu einem der Siliciumzentren, während das carbanionische Zentrum in α -Position lokalisiert ist. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit der *t*-Bu- und der TMS-Gruppe können diese im Kristall ihre jeweiligen Positionen tauschen. Dabei wirkt der Ligand und die gegenüberliegende Trimethylsilylgruppe wie eine Art Anker, welcher in beiden Orientierungen identisch vorliegt und somit die Drehung der Kohlenstoffkette ermöglicht (s. Abbildung 4.53). Durch die Packung im Kristall werden somit zwei Orientierungen der zentralen

$C\equiv C=C$ -Einheit ermöglicht, bei denen räumlich gesehen der *tert*-Butyl- sowie der Trimethylsilylrest an der $C=C$ -Doppelbindung ausgetauscht werden.

Für ein tiefergehendes Verständnis der Ladungsstabilisierung in den lithiierten Intermediaten und der Selektivität der ablaufenden Reaktionen wurden quantenchemische Berechnungen zur Umsetzung des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiens (**151**) mit je einem Äquivalent TMEDA und *tert*-Butyllithium durchgeführt, mit denen sich das nächste Unterkapitel befasst.

4.3.3.2 Quantenchemische Berechnungen

Aufbauend auf dem Vergleich der anionischen Struktur der delokalisierten Ladung in **253** mit den Strukturen **BT** und **BU** aus der Arbeitsgruppe HANSMANN wurden zunächst die freien Anionen geometrieoptimiert. Anschließend sollte auf Grund eines energetischen Vergleiches eine Aussage über die Stabilisierung der Ladung im Anion getroffen werden. Zudem wurden die erhaltenen Geometrien mit der des Eduktes verglichen, wie es zuvor mit den Molekülstrukturen durchgeführt wurde. Die geometrieoptimierten Strukturen der freien Anionen **254** und **256**, die nach der Berechnung auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) erhalten wurden, sind in Abbildung 4.54 dargestellt.^[157]

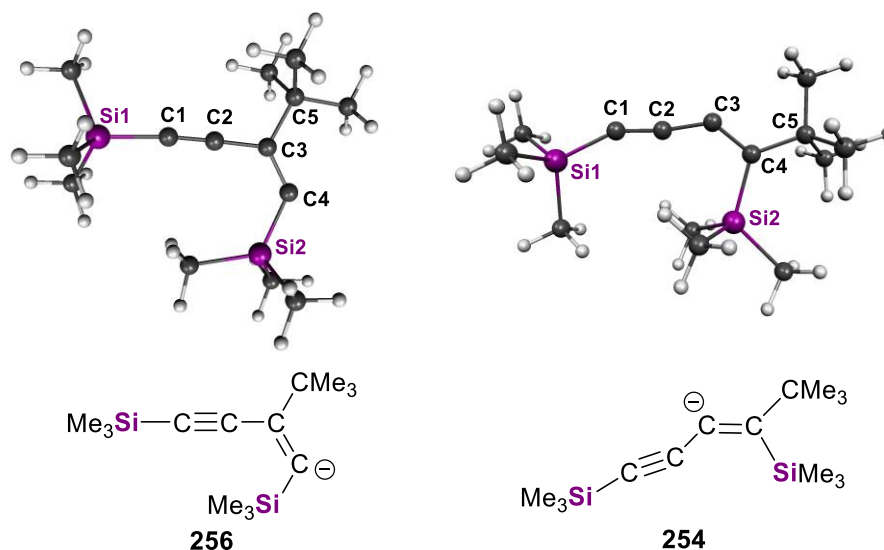


Abbildung 4.54: Geometrieoptimierte Strukturen der freien Anionen **254** und **256** in der Gasphase. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells. **254** ist gegenüber **256** um $-26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Die Benennung der gezeigten Zentren erfolgte analog zu den Nummerierungsschemata in den Molekülstrukturen von **252** und **253**.

Schon bei der Betrachtung der freien Anionen in Abbildung 4.54 fällt auf, dass diese den Strukturen der Anionen in den jeweiligen Molekülstrukturen stark ähneln. Somit kann erneut festgehalten werden, dass der Einfluss des Lithiumkations auf die Lokalisierung der Ladung als gering einzuschätzen ist. Energetisch ist das delokalisierte Anion **254** gegenüber dem Anion **256**, in welchem die Ladung in direkter Nachbarschaft zum Silicium lokalisiert ist, um $-26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Dieser Effekt der Ladungsstabilisierung durch Delokalisierung über die Kohlenstoffzentren C1, C2 und C3 sollte sich auch im Vergleich der Geometrie widerspiegeln. Dennoch wurden in den geometrischen Vergleich ebenfalls die geometrieoptimierten Strukturen der Intermediatsstrukturen **252** und **253** miteinbezogen. Auch im Fall der Intermediate ist die Struktur **253** mit der *tert*-Butylgruppe in α -Position gegenüber der anderen Intermediatsstruktur **252** um $-27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt, womit sich erneut ein geringer Einfluss des Kations auf die Stabilisierung der negativen Ladung zeigt. Die verglichenen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.17 zusammengetragen, wobei die Nummerierung analog zu den jeweiligen Nummerierungsschemata der Molekülstrukturen im Festkörper erfolgte.

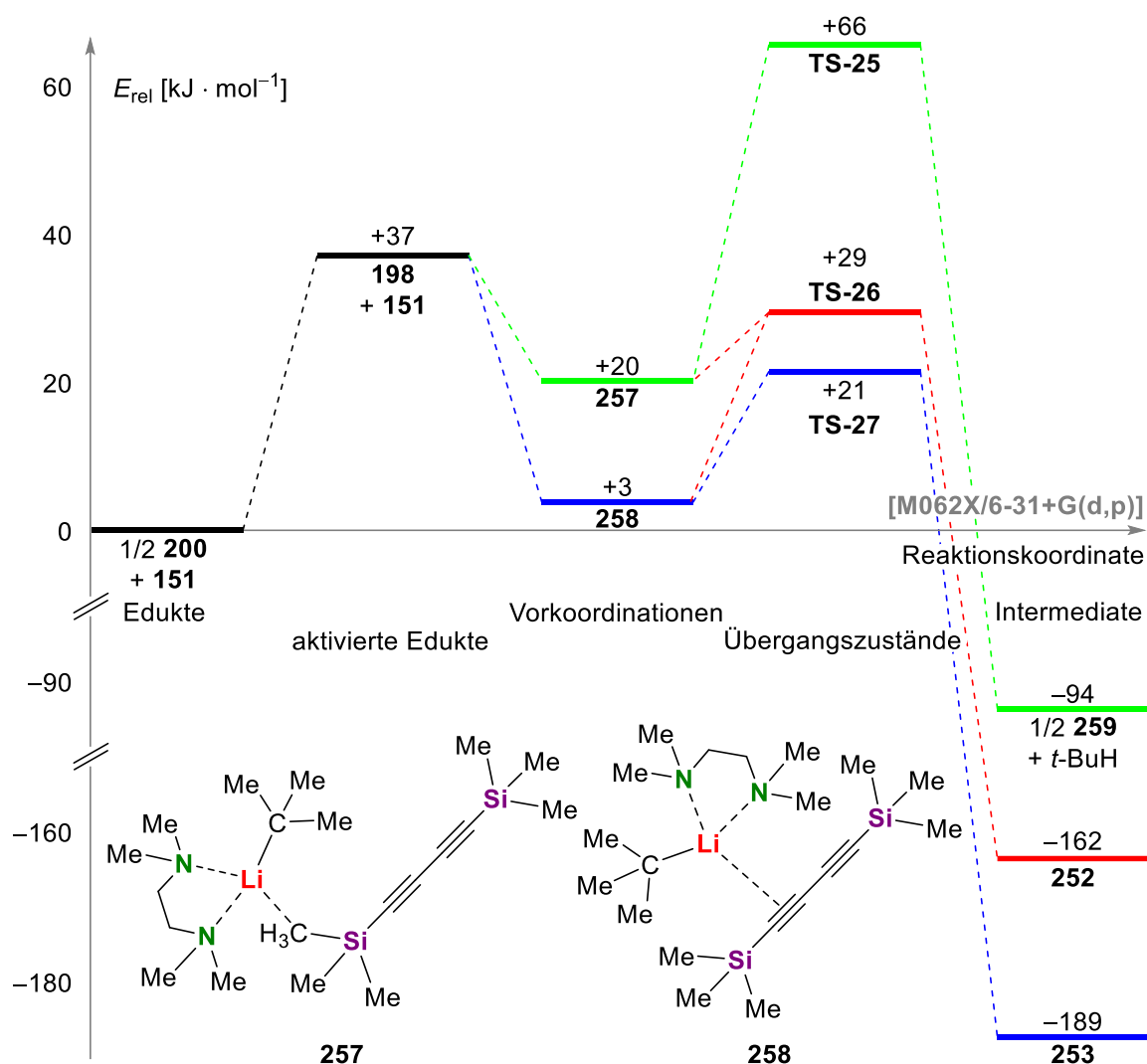
Tabelle 4.17: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der geometrieoptimierten Strukturen von **151**, **252**, **253**, **254** und **256**. Die angegebenen Bindungslängen wurden auf die zweite Stelle hinter dem Komma gerundet. Die Angabe der Winkel erfolgte ohne eine Nachkommastelle. Die fett markierten Zahlen zeigen größere Abweichungen (>1%) zwischen den freien Anionen und dem entsprechenden lithiierten Intermediat.

Bindung/Winkel	151	256	252	254	253
Si1–C1	1.85	1.81 (–2.2%)	1.83 (–1.1%)	1.79 (–3.2%)	1.83 (–1.1%)
C1–C2	1.22	1.23 (+0.8%)	1.22 (±0%)	1.25 (+2.5%)	1.26 (+3.3%)
C2–C3	1.38	1.45 (+5.1%)	1.45 (+5.1%)	1.37 (–0.7%)	1.37 (–0.7%)
C3–C4	1.22	1.35 (+10.7%)	1.36 (+11.5%)	1.35 (+10.7%)	1.35 (+10.7%)
C4–Si2	1.85	1.83 (–1.1%)	1.86 (+0.5%)	1.89 (+2.2%)	1.90 (+2.7%)
C3/4–C5	n. v.	1.55	1.55	1.54	1.53
Si1–C1–C2	180	175	173	154	151
C1–C2–C3	180	178	177	172	158
C2–C3–C4	180	122	122	132	134
C3–C4–Si2	180	128	120	114	114

Ausgehend von den Vergleichen der Molekülstrukturen von **151**, **252** und **253** im vorangegangenen Kapitel werden die wesentlichen Unterschiede der Molekülstrukturen und der geometrieoptimierten Strukturen hervorgehoben. Die Veränderung der Bindungslängen der Kohlenstoffzentren innerhalb der lithiierten Intermediate **252** und **253** im Vergleich zum Edukt ist im Experiment und in der Theorie vergleichbar. Dabei zeigt sich zudem kaum ein Einfluss des Lithiumkations auf die C–C-Bindungslängen in den Intermediatsstrukturen **252** und **253** und den freien Anionenstrukturen **254** und **256**. Dabei verlängert sich die formale C1≡C2-Dreifachbindung im Fall des β -Lithium- α -Alkyl-Intermediates **253** um mindestens 2.5%. Das α -Lithium- β -Alkyl-Intermediat **252** zeigt eine nur schwache Verlängerung dieser Bindung, wie sie auch beim Vergleich der Molekülstrukturen im Festkörper festgehalten werden konnte. Erneut zeigt sich für die C3=C4-Bindung ein hoher Doppelbindungscharakter und eine Bindungsverlängerung von mehr als 10%.

Bei Betrachtung der Si–C-Bindungslängen zeigen sich die größten Diskrepanzen der freien Anionen zu den lithiierten Intermediaten. So liegt die Si1–C1 Bindung in den freien Anionen jeweils deutlich stärker verkürzt vor als in den jeweiligen Intermediaten. Dies lässt sich im Fall des α -Alkyl-Anions **254** auf eine höhere Ladungsstabilisierung ausgehend vom Silicium zurückführen. Ein ähnlicher Effekt tritt bei der Si2–C4-Bindung im β -Alkyl-Anion **256** auf. Hier kommt es durch die Abwesenheit des Lithiumkations zu einer Bindungsverkürzung während im Intermediat **252** eine Bindungsverlängerung auftritt. Dies lässt sich auf den gestiegenen sterischen Anspruch um das carbanionische Zentrum von **256** zu **252** erklären, welcher zudem auch zu einem spitzeren C3–C4–Si2 Winkel in **252** führt. Besonders hervorzuheben ist, dass sich ohne das Lithiumkation an C2 ein Winkel von 172° einstellt. Dieser Winkel passt sehr gut zu den bereits vorgestellten, mesoionischen Strukturen **BT** und **BU**, welche einen analogen Winkel von 171° aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass dieses Strukturmotiv typisch für diese stark ungesättigte Anionenstrukturen zu sein scheint und im Fall des Intermediates **253** durch die Nähe des Lithiumkations verzerrt wird.^[157]

Nachdem die Stabilisierung der Ladungen im Experiment und in der Theorie miteinander verglichen wurden, soll die Selektivität der Reaktion anhand der entsprechenden Reaktionswege untersucht werden. Auf Basis der gebildeten Vorkoordinationen und Übergangszustände sollte ein Rückschluss auf die im Experiment beobachteten Verbindungen ermöglicht werden. Zusätzlich zu dem Vergleich der Additionsreaktionen wurde auch die Deprotonierung einer Methylgruppe des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins (**151**) mit der reaktiven Spezies **198** betrachtet. Die Reaktionsverläufe werden in Schema 4.39 dargestellt.



Schema 4.39: Reaktionsschema zur Umsetzung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadien (**151**) ausgehend von der angenäherten, dimeren *tert*-Butyllithiumstruktur **200** mit TMEDA als Ligand sowie die Angabe der Vorkoordinationen **257** und **258**. Die Reaktionen verlaufen über eine zuvorige Trennung des angenäherten Dimers **200** hin zur reaktiven, monomeren Spezies **198**. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien eines halben Dimers **200** und des Eduktes **151** gesetzt. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells durchgeführt.

Bei Betrachtung des Reaktionsschemas in Schema 4.39 fällt auf, dass die Anzahl an Vorkoordinationsstrukturen und Übergangszuständen nicht identisch ist, dies liegt daran, dass die Vorkoordination **258** an der Kohlenstoffkette unabhängig von der Orientierung zu beiden Übergangszuständen **TS-26** und **TS-27** der Additionsreaktionen führen kann. Zudem ist eine Addition des *tert*-Butyllithiums auch aus der Vorkoordination **257** an der Methylgruppe möglich. Jedoch ist die β -Lithium- α -Alkyl-Addition (**TS-27**) ausschließlich ausgehend von Vorkoordination **258** modellierbar. Bevor die erhaltenen Energiewerte im gezeigten Reaktionsschema miteinander verglichen werden, erfolgt zunächst eine Angabe der geometrieoptimierten Strukturen der Übergangszustände in Abbildung 4.55.

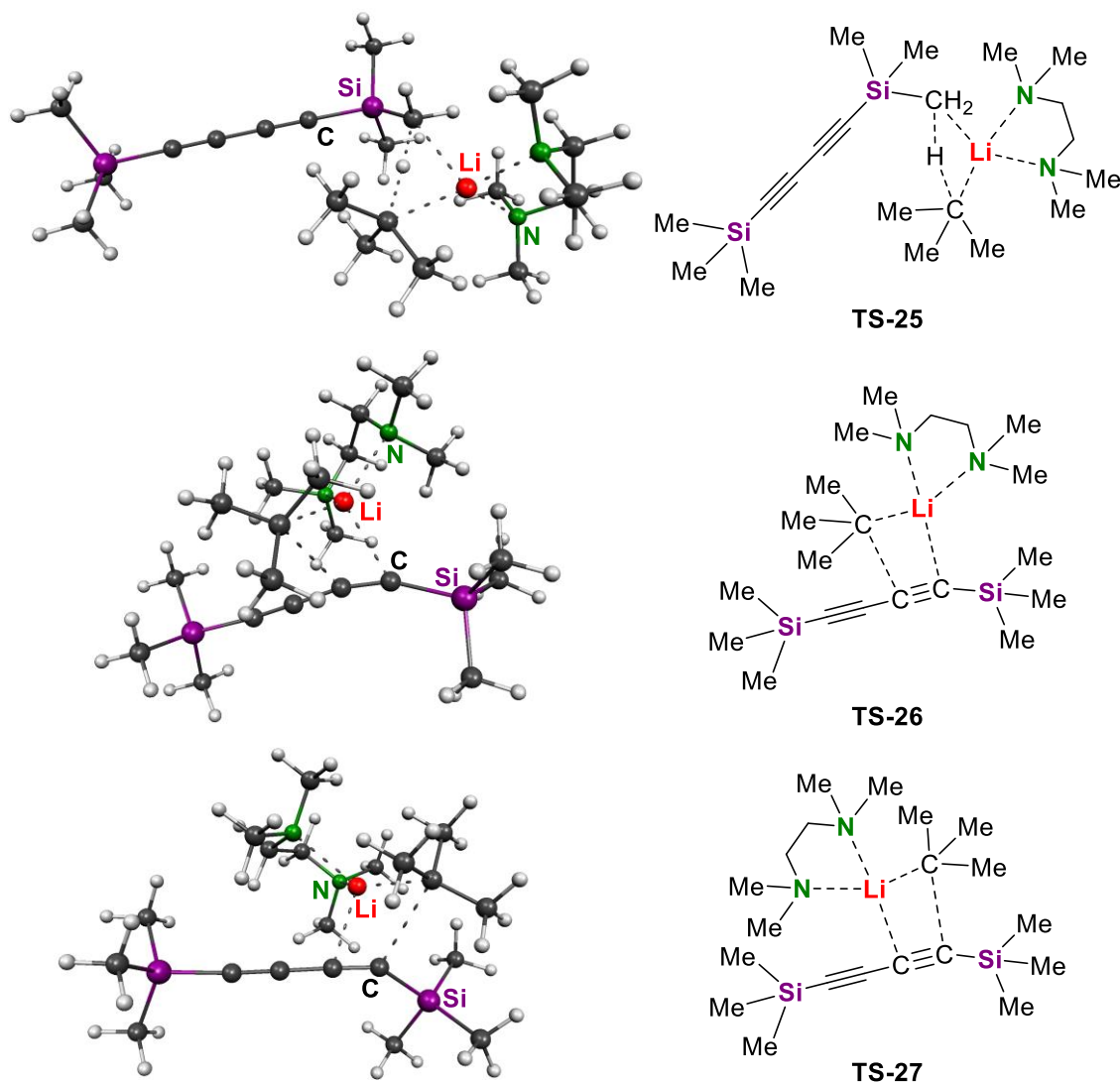


Abbildung 4.55: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-25**, **TS-26** und **TS-27** aus der Umsetzung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**) mit der reaktiven Spezies **198**. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

Die Vorkoordination ausgehend von der Elektronendichte der ungesättigten $C\equiv C-C=C$ -Kohlenstoffkette zeigt sich gegenüber einer Koordination einer Si-Me-Gruppe um $-17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Insgesamt erfolgt die Ausbildung beider Vorkoordinationen ausgehend von der reaktiven Spezies **198** unter einem Energiegewinn von mindestens $-17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Anhand der Geometrien der Übergangszustände wird deutlich, dass sich **TS-25** und **TS-26** von der generellen Anordnung wenig unterscheiden, wobei im Fall der Additionsreaktion die Trimethylsilyleinheit bereits einen leichten Winkel zu der Kohlenstoffkette aufweist. Energetisch liegen die Reaktionsbarrieren der Additionsreaktionen mit $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich unterhalb der Reaktionsbarriere der Deprotonierung mit $66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und bilden thermodynamisch gesehen ebenfalls die um mindestens $-70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugten, lithiierten Intermediate aus. Dieser energetische Unterschied in der Stabilisierung der Intermediate sollte allerdings nicht überschätzt werden, da im Fall der Deprotonierung die Struktur des lithiierten Intermediates nicht bekannt ist. Für die Verbindung **259** wurde in Analogie zu den Substraten TMS und Hexamethyldisilan eine dimere Spezies angenommen, welche in Abbildung 4.56 dargestellt ist.

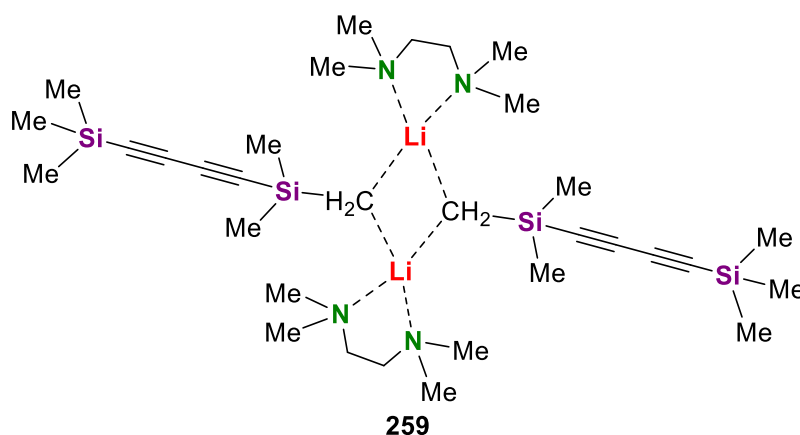


Abbildung 4.56: Angenommene Dimerstruktur **259** zur Stabilisierung des lithiierten Intermediates der Deprotonierung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**) mit der reaktiven Spezies **198**.

Grundsätzlich passen die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen zu den experimentellen Ergebnissen, bei denen die Additionsreaktion gegenüber der Deprotonierung deutlich bevorzugt abläuft. Jedoch ist anhand der Energiebarrieren im Übergangszustand keine klare Bevorzugung eines konstitutionsisomeren, lithiierten Intermediates zu beobachten. Aus der Stabilisierung der lithiierten Intermediate geht hervor, dass die β -Lithium- α -Alkyl-Addition zum stabileren Anion führt, wobei der Einfluss des Lithiumkations auf diese Stabilisierung nicht sehr hoch ist. Ausgehend von der Stabilisierung einer lithiierten Intermediatsstruktur lässt sich jedoch nicht zwangsläufig auf eine Produktverteilung schließen. Folglich bleibt eine genaue Zuordnung der Selektivität bei der Umsetzung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**) ungewiss.

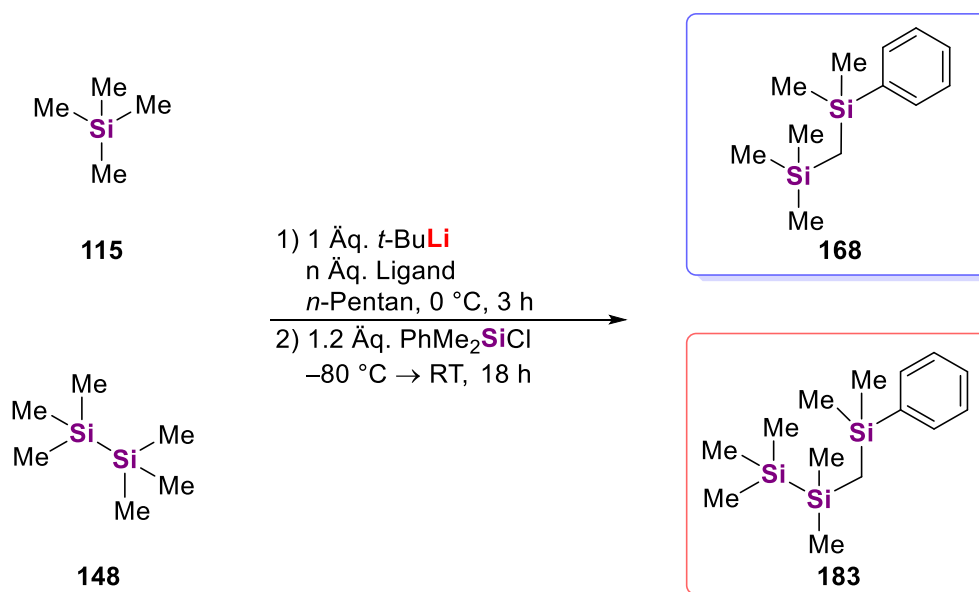
Gegen die Zuordnung, wie sie im experimentellen Kapitel 4.3.3.2 gezeigt ist, spricht, dass **253** das stabilere, lithiierte Intermediat darstellt, welches über den energetisch etwas besseren Übergangszustand **TS-27** dargestellt wird.

Dem gegenüber stehen die erhaltenen Molekülstrukturen im Kristall, welche auf Grund der Anzahl der Kristalle (vgl. Schema 4.37) für das α -Lithium- β -Alkyl-Additionsintermediat **252** sprechen. Zudem konnte mit dem Liganden (*R,R*)-TMCDA ebenfalls eine analoge Molekülstruktur erhalten werden. Ein weiterer Grund für eine intuitiv korrekte Zuordnung der Regioselektivität der Additionsreaktion von *tert*-Butyllithium an 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**) ist die Statistik. Da sich die Übergangsstruktur **TS-26** aus beiden möglichen Vorkoordinationen ergeben kann, ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese Reaktion abläuft, höher. Dies liegt vor allem daran, dass bei einer räumlichen Annäherung der reaktiven Spezies **198** an das hantelförmige Molekül **151** eine der außen liegenden Methylgruppen vermutlich zuerst eine Koordination aufbauen kann, ehe es durch die erhöhte Elektronendichte der $C\equiv C-C\equiv C$ -Kohlenstoffkette zu einer Veränderung der Aggregation kommen kann.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die zuvor betrachteten, einfachen Methylsilane TMS (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) erneut aufgegriffen und in direkten Reaktivitätsvergleichen eingesetzt. Auf diese Untersuchungen wurde sich bereits in Kapitel 4.1.2.3 bezogen. Um einen erweiterten Vergleich zu schaffen, wurden zudem Phenylsilane verwendet. Auf Grund der Ergebnisse des Benzyltrimethylsilans wurde erwartet, dass diese durch das Arylsystem in der Lage sind, stärkere Vorkoordinationen aufzubauen, weshalb diese in der Konkurrenz zu einfachen Silanen effektiver deprotoniert werden sollten.

4.3.3.3 Konkurrenzreaktionen einfacher Methylsilane

Der Reaktivitätsvergleich der Methylsilane zueinander wurde mit den bereits betrachteten, einfachen Silanen TMS (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) begonnen. Aus den jeweils erhaltenen Umsätzen bei der Etablierung der reaktiven Spezies **15** und **198** in den vorherigen Kapiteln kann bereits angenommen werden, dass der Umsatz des Hexamethyldisilans experimentell höher sein sollte. Um diese These zu überprüfen wurden je ein Äquivalent der Silane **115** und **148** in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt und mit den jeweiligen reaktiven Mischungen aus *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA bzw. mit zwei Äquivalenten THF versetzt. Die jeweils entstandenen, gelblichen Suspensionen wurden für drei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach elektrophiler Aufarbeitung mit Chlordimethylphenylsilan wurden die Rohproduktmischungen ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht (s. Schema 4.40).



Schema 4.40: Umsetzung von Tetramethylsilan neben Hexamethyldisilan mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA sowie mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF in *n*-Pentan.

Neben den Zielprodukten konnten die Ethenolatstruktur **159** und das *neo*-Hexyldimethylphenylsilan (**161**), welche sich aus der Metallierung des Tetrahydrofuran in α -Position zum Sauerstoff ableiten lassen, als einzige, relevante Nebenprodukte beobachtet werden. Erneut zeigen sich bei der Verwendung des Liganden TMEDA erheblich höhere Umsätze. Ein grafischer Vergleich der Produktverhältnisse ist in Abbildung 4.57 gezeigt.

Wie bereits erwartet, verläuft die Umsetzung stark bevorzugt mit Hexamethylsilan (**148**) ab. Dabei liegt das Produktverhältnis jeweils bei ungefähr neun zu eins zu Gunsten von **183**. Auch wenn die Selektivität der Reaktion nach den vorangegangenen Ergebnissen keine Überraschung darstellt, so ist doch verwunderlich, dass sich die Ergebnisse der beiden reaktiven Mischungen, was die Verteilung des Gesamtumsatzes angeht, wenig unterscheiden. Die Vermutung liegt nahe, dass der Reaktivitätsunterschied ausgehend von den jeweils gebildeten Vorkoordinationen herrührt.

Da die Deprotonierungsbarrieren für die Bildung der jeweils lithiierten Intermediate relativ gesehen beim Tetramethylsilan um etwa $-8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (TMEDA) bzw. $-4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (THF) geringer sind, lassen diese Werte nicht auf die erhaltenen, experimentellen Ergebnisse schließen. Die Bildung der Vorkoordinationen ist im Fall des Hexamethylsilans (**148**) mit beiden reaktiven Spezies auch in den quantenchemischen Berechnungen jeweils um etwa $-7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Beide Energieunterschiede sind jedoch nicht in einem so großen Rahmen, dass sie die stark unterschiedliche Selektivität erklären würden.

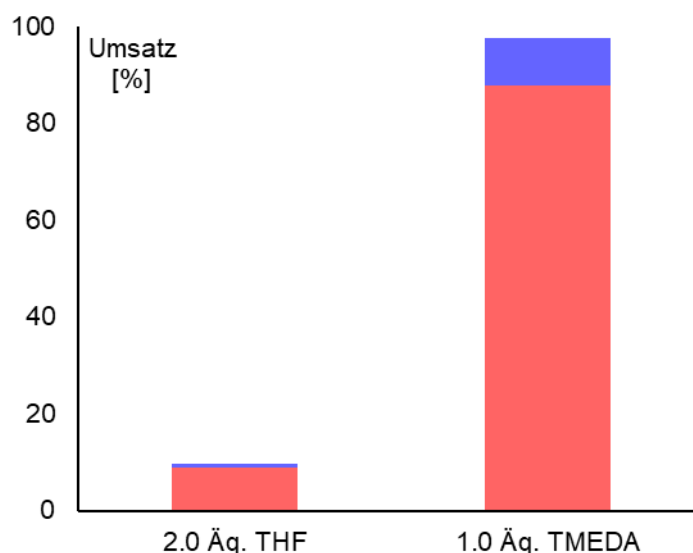


Abbildung 4.57: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Tetramethylsilan und Hexamethyldisilan mit einem Äquivalent *t*-BuLi und den jeweiligen Liganden zur Ausbildung der reaktiven Spezies **15** und **198**. Blaue Säulen repräsentieren den Umsatz von TMS (**115**) und rote Säulen den von Hexamethyldisilan (**148**).

Dementsprechend muss neben den quantenchemisch berechneten Stabilitätsunterschieden der Vorkoordinationen auch die Bildung dieser, sprich die Annäherung des Silans und des Lithiumalkylaggregates, eine Rolle spielen, welche sich durch quantenchemische Berechnungen jedoch nicht zuverlässig bestimmen lässt. Ein Grund für eine bessere Annäherung könnte die Größe des Hexamethyldisilans spielen. Da dieses etwas weniger als das Doppelte an Volumen in der Reaktionslösung einnimmt, ist die Wahrscheinlichkeit eines Aufeinandertreffens des Eduktes **148** mit der jeweiligen, reaktiven Spezies etwas höher. Dieser Effekt alleine sollte jedoch nicht groß genug sein, die Selektivität der Umsetzungen zu erklären.

Im Anschluss wurden die Umsetzungen des Hexamethylsilans neben dem Tetramethylsilan mit den reaktiven Mischungen bestehend aus *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA bzw. *tert*-Butyllithium mit zwei Äquivalenten THF wiederholt und zur Kristallisation auf -80 °C gelagert. Ziel dieser Untersuchung war es eine Co-Aggregation der beiden lithiierten Intermediate zu erhalten. Jedoch konnten dabei nach zwei Tagen die beiden bereits vorgestellten Molekülstrukturen **16** und **208** erhalten werden (s. Abbildung 4.58).

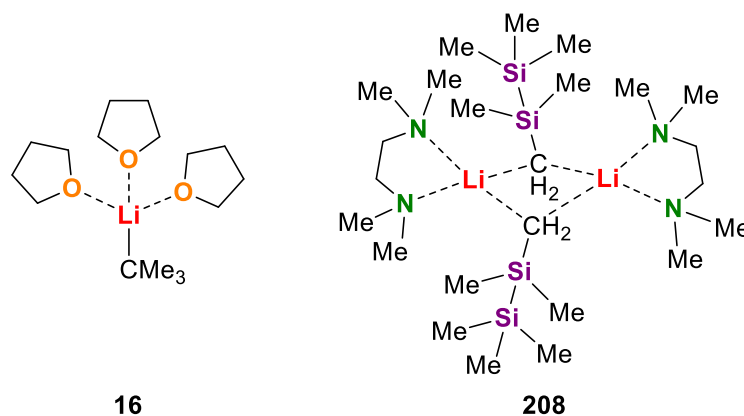


Abbildung 4.58: Erhaltene Molekülstrukturen von **16** und **208** im Festkörper bei der Umsetzung von Tetramethylsilan neben Hexamethyldisilan mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF sowie mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA in *n*-Pentan.

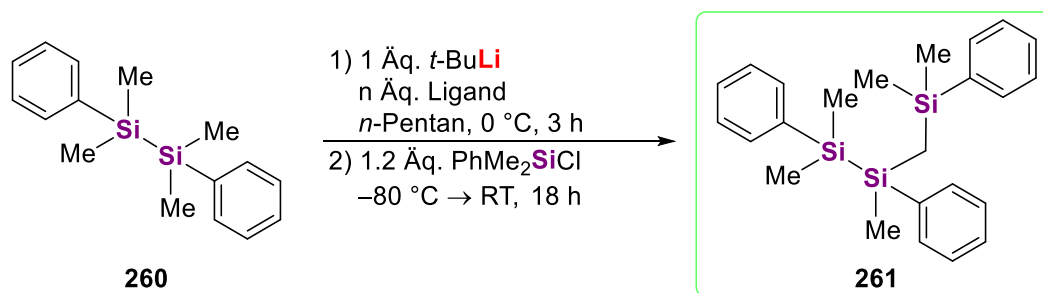
Die monomere *tert*-Butyllithiumstruktur **16** entsteht auf Grund des Reaktionsfortschrittes in der Umsetzung der Silane und wurde bereits in Kapitel 4.1.2.3 detailliert vorgestellt. Die Bildung der dimeren Struktur **208** zeigt, dass vermutlich keine Co-Aggregation der lithiierten Intermediate vorliegt, auch wenn dies mit letzter Sicherheit nicht gesagt werden kann, da sich auf Grund des erhaltenen Produktverhältnisses ein großer Überschuss des deprotonierten Hexamethyldisilans in der Kristallisationslösung befindet, weshalb die Bildung von **208** wahrscheinlich ist.

Aufbauend auf diesem Vergleich wurde Hexamethyldisilan (**148**) als Referenz für den weiterführenden Vergleich mit Phenylmethylsilanen verwendet. Dazu wurden zunächst zwei der Methylgruppen durch Phenylsubstituenten ersetzt und das kommerziell erhältliche Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**) verwendet.

4.3.3.3.1 Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**)

Um einen Selektivitätsvergleich anzuführen sollte zunächst das Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**) einzeln in seiner Umsetzung mit den reaktiven Mischungen bestehend aus *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA bzw. *tert*-Butyllithium mit zwei Äquivalenten THF untersucht werden. Die Wahl fiel auf dieses Substrat **260**, da es zum einen wie **148** über eine interne Si–Si-Bindung verfügt, zum anderen sorgt die symmetrische Aufteilung der Phenylringe auf beide Siliciumzentren dafür, dass keine Verzerrung der Ergebnisse entstehen können, indem eine Vorkoordination ohne einen anliegenden Phenylsubstituenten ausgeschlossen werden kann.

Für die Umsetzung mit den reaktiven Spezies **15** und **198** wurde Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan auf 0 °C in *n*-Pentan vorgelegt und für drei Stunden mit diesen zur Reaktion gebracht. Nach einer anschließenden elektrophilen Aufarbeitung mit Chlordimethylphenylsilan wurde das Rohproduktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht (s. Schema 4.41).



Schema 4.41: Umsetzung von Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan mit *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA sowie mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF in *n*-Pentan.

Anhand der GC/EI-MS-Spektren konnte für **261** ein Umsatz von 10% bei Verwendung des Liganden THF und 80% bei Verwendung des Liganden TMEDA erhalten werden. Im Fall des Tetrahydrofurans wurden hauptsächlich die Nebenprodukte **159** und **161** identifiziert, welche sich auf eine Metallierung des Tetrahydrofuran in α -Position zum Sauerstoff zurückführen lassen. Nach der erfolgreichen Identifikation des erwarteten Produktes **261** wurde der Selektivitätsvergleich der Umsetzungen unter Zugabe des Hexamethyldisilans (**148**) durchgeführt. Die verwendeten Bedingungen waren dabei identisch zu denen aus den zuvor beschriebenen Umsetzungen. Ein grafischer Vergleich der Produktverhältnisse von **183** und **261** ist in Abbildung 4.59 gezeigt.

Bei Betrachtung des Säulendiagramms fällt vor allem ins Auge, dass der Umsatz des Tetramethyl-1,2-diphenyldisilans (**260**) durch die Zugabe des Hexamethyldisilans erheblich steigt. Ein Anstieg von etwa 50 Prozentpunkten ist zu beobachten, welcher sich zunächst nicht erklären lässt. Die offensichtliche Annahme, dass bei der Umsetzung von **260** mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF ein experimenteller Fehler gemacht wurde, liegt zunächst nahe. Jedoch kann dies auf Grund der analogen Ergebnisse der Reaktionen von **260** mit *t*-BuLi unter Verwendung des

Liganden TMEDA, welche stets zeitgleich durchgeführt wurden, zurückgewiesen werden. Das die Umsätze identisch zueinander sein müssen, ist statistisch nicht möglich, wobei die Abweichung in diesem Fall über reine Statistik hinausreichen muss. Eine Argumentation über verschieden starke Ionisierungen oder Ionisierungsmuster kann ebenfalls verworfen werden, da die GC/EI-MS-Analysen an demselben Gerät durchgeführt wurden. Zudem konnte **260** bei all diesen Untersuchungen ebenfalls in den GC/EI-MS-Spekren identifiziert werden, weshalb sich die Umsätze auf das Verhältnis von Produkt **261** zu Edukt **260** beziehen und somit eine identische Auswertung vorgenommen wurde.

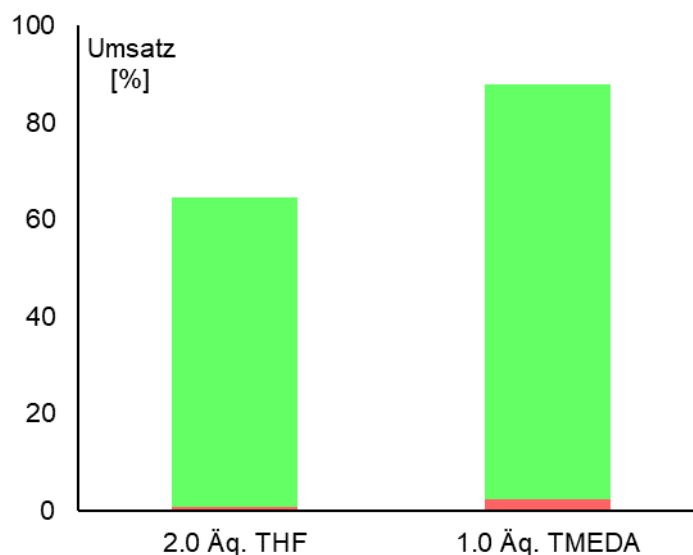


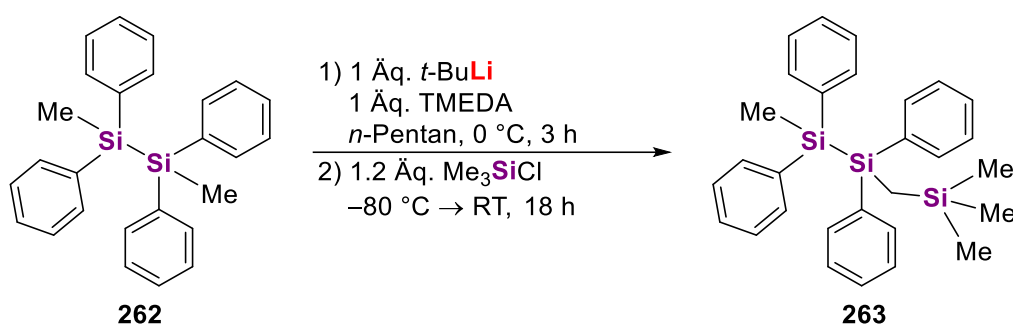
Abbildung 4.59: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**) und Hexamethyldisilan (**148**) mit einem Äquivalent *t*-BuLi und den jeweiligen Liganden zur Ausbildung der reaktiven Spezies **15** und **198**. Grüne Säulen repräsentieren den Umsatz von **261** und rote Säulen den von **183**.

Denkbar sind zwei chemische Erklärungsansätze, welche in Kombination vermutlich der Grund für den ausgesprochenen Umsatzanstieg sein könnten. Zum einen wurde die Menge des Lösungsmittels auf Grund der präparativen Arbeitsweise einer vorherigen, destillativen Aufbereitung für die durchgeführten Reaktionen anhand der Füllhöhe abgeschätzt. Somit ist denkbar, dass durch ungleichmäßige SCHLENK-Gefäße die eingesetzte Menge an *n*-Pentan variiert und dies einen Einfluss auf die Löslichkeit des Eduktes **260** hat. Da die reaktiven Spezies bereits als Suspension vorliegen, würde eine schlechte Löslichkeit den Umsatz stark verringern. Zum anderen könnte durch die Anwesenheit des Hexamethyldisilans (**148**) das Gleichgewicht zum Öffnen einer Reaktionsstelle am überbrückten Dimer **15** so verschoben werden, dass ein höherer Anteil an Prälithierungs-komplexen gebildet wird, welche zu einer Umsetzung des Tetramethyl-1,2-diphenyldisilans (**260**) und nicht zur Bildung von Nebenprodukten führen.

Generell wird in beiden Fällen mit einer wesentlich höheren Selektivität die Phenylsilylverbindung umgesetzt, was die Vermutung einer stärkeren Vorkoordination ausgehend von dem Arylsubstituenten bestätigt. Im Anschluss sollte versucht werden, dieses Konzept zu erweitern, indem je eine weitere Methylgruppe an beiden Siliciumzentren durch einen Phenylsubstituenten ersetzt wird. Auf diese Weise wurde sich eine noch stärkere Vorkoordination versprochen, wobei vermutlich ein noch größeres Löslichkeitsproblem im unpolaren, aprotischen *n*-Pentan auftreten könnte.

4.3.3.3.2 Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**262**)

Um einen ersten Einblick in die Deprotonierung des Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilans (**262**) zu erhalten, wurde dieses zunächst mit der vermeintlich reaktiveren Mischung aus je einem Äquivalent TMEDA und einem Äquivalent *t*-BuLi umgesetzt. Dazu wurde die Verbindung **262**, welche Herr MORITZ ACHTERNBOSCH im Rahmen seiner eigenen Dissertation darstellte, um sie als Ausgangspunkt einer Disilanspaltung mit elementaren Alkalimetallen zu verwenden, in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt.^[152e] Beim Versuch des Lösens zeigte sich bereits eine schlechte Löslichkeit des festen Disilans **262**, welches dennoch im Anschluss für drei Stunden mit je einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und TMEDA versetzt wurde (s. Schema 4.42). Nach elektrophiler Aufarbeitung mit Chlordimethylphenylsilan und einer anschließenden GC/EI-MS-Analyse konnte das Produkt **263** in dem Aliquot in einem Umsatz von etwa 10% nachgewiesen werden. Diese Beobachtung bestätigt den zuvor angedachten Ansatz, dass die Löslichkeit durch die Einführung der Phenylgruppen leicht beeinträchtigt werden könnte.



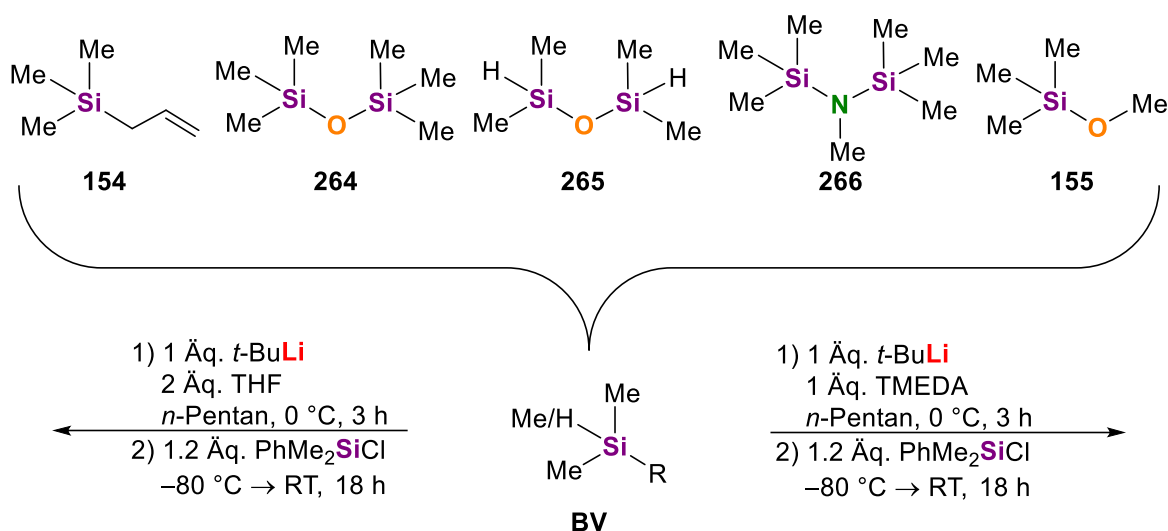
Schema 4.42: Umsetzung von Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan neben Hexamethyldisilan mit *t*-BuLi und einem Äquivalent TMEDA.

Auf Grund der geringen Löslichkeit und des ohnehin schon geringen Umsatzes wurde eine Vergleichsreaktion der beiden Methylphenylsilane **260** und **262** nicht durchgeführt. Im folgenden Kapitel soll nun die Funktionalität am Silicium weiter erhöht werden. Dabei werden jedoch wieder gut lösliche Methylsilane verwendet, welche durch den Einsatz zusätzlicher Heteroatome eine klare Koordinationsstelle besitzen. Zudem wurde ebenfalls das Allyltrimethylsilan (**154**) verwendet, welches den Ausgangspunkt der Untersuchungen im nachfolgenden Kapitel darstellt.

4.3.3.4 Weitere Silicium-basierende Substrate

Für die weiterführenden Untersuchungen der Methylsilane wird an dieser Stelle zunächst die allgemeine Reaktionsvorschrift vorgestellt nach der die Verbindungen Allyltrimethylsilan (**154**), Hexamethyldisiloxan (**264**), 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**265**), Heptamethyldisilazan (**266**) und Trimethylmethoxysilan (**155**) mit den jeweiligen reaktiven Mischungen aus *tert*-Butyllithium mit den Liganden TMEDA oder THF umgesetzt wurden (s. Schema 4.43).

Dazu wurde das entsprechende Substrat bei 0 °C in *n*-Pentan aufgenommen und für drei Stunden mit der entsprechenden reaktiven Mischung versetzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf -80 °C wurde Chlordimethylphenylsilan als Elektrophil hinzugegeben und die Rohproduktmischung am nächsten Tag ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Parallel wurden im Fall von **154**, **155**, **264** und **265** Kristallisationsansätze durchgeführt, bei denen die Bedingungen entsprechend der zuvorigen Ergebnisse variiert wurden. Dazu wurde die Betrachtung mit dem Allyltrimethylsilan (**154**) begonnen.



Schema 4.43: Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der weiteren Methylsilyl-basierenden Substrate **154**, **155**, **264**, **265** und **266** mit den reaktiven Spezies **15** und **198**. Dabei wurde für das Hexamethyldisiloxan zusätzlich eine Umsetzung mit der jeweils doppelten Menge der Reagenzien durchgeführt. R = CH_2CHCH_2 ; OSiMe_3 ; OSiMe_2H ; NMeSiMe_3 ; OMe .

4.3.3.4.1 Allyltrimethylsilan (**154**)

Zu Beginn wird die Umsetzung des Allyltrimethylsilans (**154**) betrachtet. Dabei konnten in den GC/EI-MS-Analysen die in Abbildung 4.60 gezeigten Verbindungen sowie der Ligand TMEDA identifiziert werden.

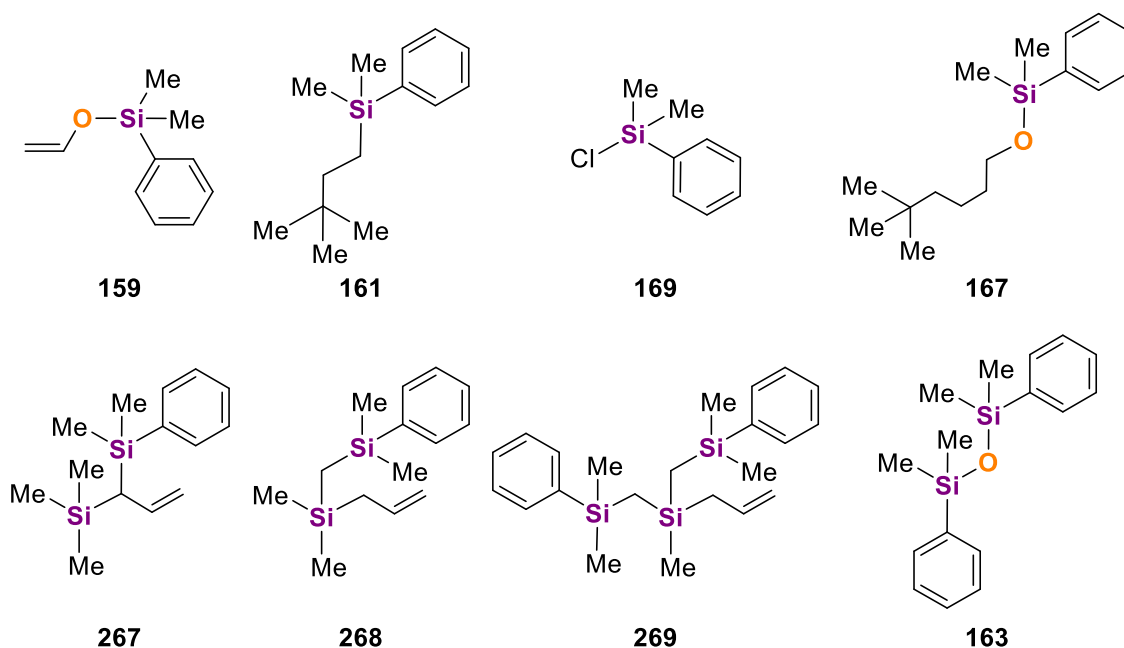


Abbildung 4.60: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des Allyltrimethylsilans (**154**) mit $tert$ -Butyllithium und zwei Äquivalenten THF oder einem Äquivalent TMEDA.

Bei der Umsetzung des Allyltrimethylsilans (**154**) war wie bei der Verwendung des Benzyltrimethylsilans (**118**) zu erwarten, dass eine Deprotonierung in α -Position an der Allylgruppe stattfindet. Das entsprechende Produkt **267** ist mit einem Umsatz von jeweils 75% auch das Hauptprodukt. Jedoch gelang es in Umsätzen von jeweils etwa 5% auch das an der Methylgruppe substituierte Produkt **268** nachzuweisen. Die grundsätzliche Überlegung, dass dieses Produkt statistisch gebildet wird, bleibt bestehen, wobei sich in dem Fall ein höherer Umsatz mit dem Liganden TMEDA ergeben sollte, da

die reaktive Spezies **198**, wie bereits im Kapitel 4.3.1 des Benzyltrimethylsilans (**118**) diskutiert, auf Grund des Aggregationsgrades stärker von der Statistik beeinflusst werden sollte, als es bei der überbrückten Dimerstruktur **15** der Fall ist. Bei genauerer Betrachtung der GC/EI-MS-Spektren fiel ein disubstituiertes Produkt **269** auf, was allem Anschein nach an zwei unterschiedlichen Methylgruppen des Allyltrimethylsilans (**154**) substituiert ist und zu 20% bei Verwendung des Liganden TMEDA gebildet wird. Wichtig zu erwähnen sei an dieser Stelle, dass sich die Umsätze nicht auf die Eduktmoleküle, sondern auf die Anzahl der lithiierten Positionen beziehen. Somit ergibt sich für die reaktive Spezies **198**, dass diese zu 25% eine Methylgruppe und zu 75% eine Allylfunktionalität deprotoniert hat. Bei Verwendung des Liganden THF konnten erneut die klassischen Nebenprodukte **159** und **161**, welche auf die α -Lithiierung des Liganden zurückzuführen sind, sowie das etwas komplexere Nebenprodukt **167**, welches sich vermutlich aus einer LEWIS-Säure aktivierten nucleophilen Substitution des *tert*-Butylanions am α -Kohlenstoffzentrum des THF-Liganden zurückführen lässt (vgl. Schema 4.5), identifiziert werden.

Mit dem Ziel einen genaueren Einblick in die Bildung von **268** zu erhalten, wurden Kristallisationsansätze der lithiierten Intermediate des Allyltrimethylsilans (**154**) mit der reaktiven Mischung aus TMEDA und *t*-BuLi durchgeführt. Dazu wurde **154** in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt und mit je einem und je zwei Äquivalenten der Reagenzien versetzt. Direkt nach der Zugabe des Lithiumalkyls wurde die entstandene, gelbe Suspension langsam auf –80 °C gekühlt und auf dieser Temperatur gelagert, bis nach zwei Monaten die Bildung von Einkristallen zu beobachten war, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Dabei konnte bei der Verwendung von je zwei Äquivalenten TMEDA und *tert*-Butyllithium die Verbindung **270** beobachtet werden, welche eine erstaunlich hohe Anzahl unterschiedlicher Koordinationsmuster um die enthaltenen Lithiumkationen aufweist.

Verbindung **270** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.61).

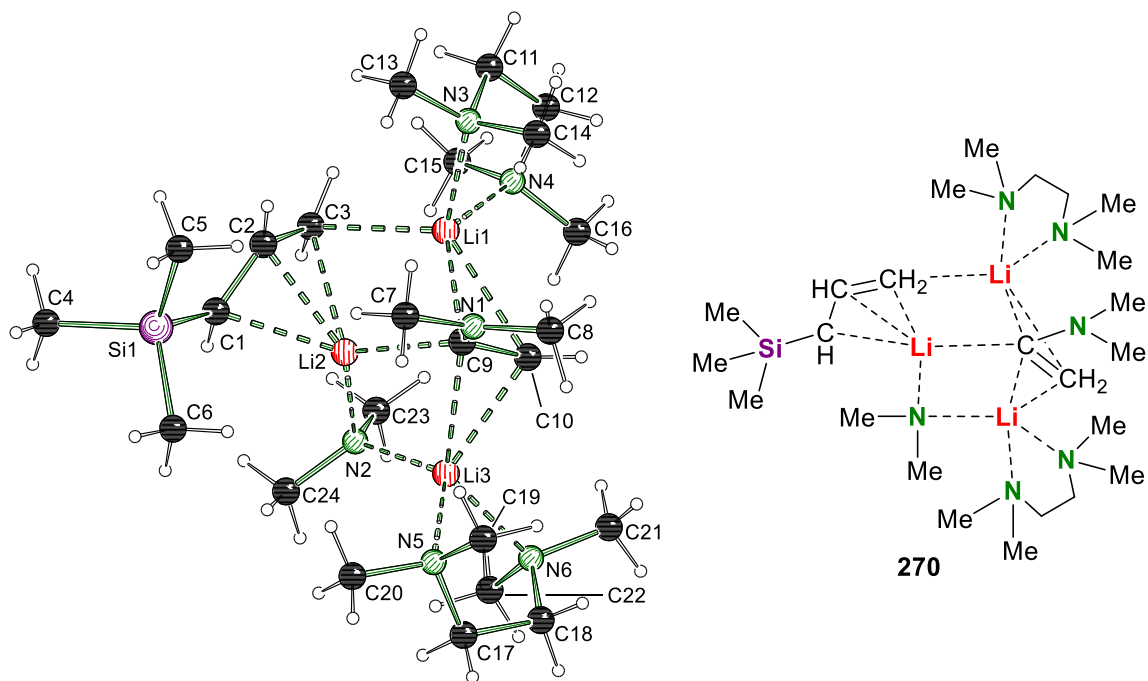
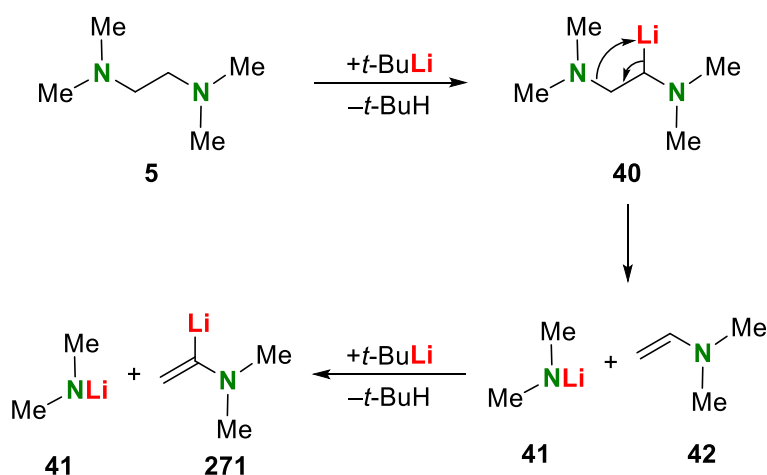


Abbildung 4.61: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **270** im Kristall. Zur besseren Übersicht wurde ein zusätzlich auskristallisiertes *n*-Pentan-Molekül in der Darstellung vernachlässigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **270**: N3–Li1 2.1086(12), N4–Li1 2.1763(12), N5–Li3 2.1581(13), N6–Li4 2.1902(13), C3–Li1 2.3506(13), C9–Li1 2.2695(12), C10–Li1 2.5711(13), C1–Li2 2.3145(13), C2–Li2 2.2736(13), C3–Li2 2.3489(13), C9–Li2 2.2289(12), N2–Li2 1.9967(13), C9–Li3 2.5194(13), C10–Li3

2.4134(13), N2–Li3 1.9790(12), Si1–C1 1.8194(6), C1–C2 1.3930(9), C2–C3 1.4005(9), Si1–C4 1.8842(7), Si1–C5 1.8833(9), Si1–C6 1.8758(9), C9–C10 1.3683(9), N1–C9 1.3824(8), N1–C7 1.4387(10), N1–C8 1.4526(9), N2–C23 1.4455(9), N2–C24 1.4416(9), N3–Li1–N4 86.68(5), N5–Li3–N6 84.78(5), C3–Li1–C9 106.97(5), Li1–C9–Li2 72.42(4), C9–Li2–C3 108.40(5), Li2–C3–Li1 68.88(4), Li2–C9–Li3 67.36(4), C9–Li3–N2 97.13(5), Li3–N2–Li2 83.39(5), N2–Li2–C9 106.62(5), Li1–C9–Li3 115.34(4), C3–Li2–N2 115.86(6), C1–C2–C3 128.99(6), Si1–C1–C2 124.81(5), N1–C9–C10 118.53(5), C9–N1–C7 120.07(6), C7–N1–C8 115.95(6), C8–N1–C9 123.49(6), C23–N2–C24 107.07(6), Li2–C1–Si1–C4 –155.33(6). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.24.

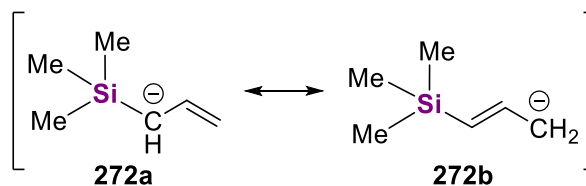
Verbindung **270** weist neben drei unterschiedlich koordinierten Lithiumkationen auch drei unterschiedliche Anionen auf. Dabei liegt das lithiierte Intermediat des Hauptproduktes **267** bei der Umsetzung des Allyltrimethylsilans (**154**) vor. Zudem findet sich pro Lithiumkation auch je ein TMEDA-Ligand in der Molekülstruktur wieder. Zwei davon koordinieren die endständigen Lithiumkationen Li1 und Li3, wobei Li1 auf Grund des um etwa 2° größeren N–Li–N Winkels und der um etwa 0.7% kürzeren N–Li-Kontakte stärker koordiniert wird. Der dritte TMEDA-Ligand liegt in Folge einer Nebenreaktion gespalten in der Molekülstruktur von **270** vor. Dabei wurde durch eine Metallierung an der Ethylenbrücke eine β -Eliminierung ermöglicht, woraus sich die Dimethylamid-Gruppe mit dem ladungstragenden Zentrum N2 und das Enamin **42** bildet. Letzteres wurde im Laufe der Kristallisation erneut deprotoniert, was zur Bildung der deprotonierten Enamin-Struktur mit dem carbanionischen Zentrum C9 führt. Letztendlich wurde C9 somit während des gesamten Prozesses zweifach deprotoniert, wie es in Schema 4.44 gezeigt ist.



Schema 4.44: Mechanismus zur Darstellung der anionischen Strukturen in der Molekülstruktur von **270**. Gezeigt sind N1, N2, C7, C8, C9, C10, C23 und C24 aus der Molekülstruktur von **270** in Schema 4.43.

Insgesamt werden die drei Lithiumkationen durch sechs verschiedene Koordinationsarten abgesättigt. Dabei liegen Li1 und Li3 koordinativ abgesättigt vor, während Li2 eine voraussichtlich vakante Koordinationsstelle aufweist. Li1 wird neben dem TMEDA-Liganden durch eine *side-on*- η^2 -Koordination der C=C-Doppelbindung der deprotonierten Enamineinheit und einer *end-on*- η^1 -Koordination des entständigen Kohlenstoffzentrums C3 des Allylsilans abgesättigt. Dabei weisen diese Koordinationen mit C–Li-Kontakten von jeweils mindestens 2.27 Å eher einen schwachen Ladungsausgleich auf, was die vergleichsweise starke Koordination des TMEDA-Liganden an Li1 erklärt. Der C3–Li1-Kontakt spricht dafür, dass die Ladung im Allylsystem über dieses delokalisiert vorliegt und nicht an dem carbanionischen Zentrum C1 neben dem Silicium festgehalten wird (s. Schema 4.45). Für diese Beobachtung spricht zudem, dass die C1–C2 Bindung mit etwa 1.39 Å kürzer ist als die vorherige Doppelbindung zwischen C2 und C3 mit etwa 1.40 Å. Dennoch spielt das Siliciumzentrum Si1 eine Rolle in der Stabilisierung der negativen Ladung an C1, was sich durch die kürzere Si–C-Bindung zum Allylrest von 1.82 Å im Vergleich zu den Si–Me-Bindungen zeigt, welche im Durchschnitt eine Länge von 1.88 Å aufweisen. Erneut zeigt sich bei der Betrachtung eines Trimethylsilylsubstituenten, dass keine der Methylgruppen eine antiperiplanare Stellung zum

ladungstragenden Orbital des carbanionischen Zentrums aufweist, welches in diesem Fall durch den C1–Li2-Kontakt repräsentiert wird. Somit zeigt sich erneut eine Laugungsstabilisierung des Siliciums durch Polarisierungseffekte.



Schema 4.45: Stabilisierung der negativen Ladung im Allyltrimethylsilananion **272**. Gezeigt sind Si1, C1, C2, C3, C4, C5 und C6 aus der Molekülstruktur **270** in Schema 4.43.

Das Lithiumkation Li2 wird ebenfalls durch das Allylanion koordiniert. Dabei handelt es sich jedoch um eine η^3 -Koordination des delokalisierten Systems. Auf Grund der Struktur dieser Koordinationen weist meist das zentrale Kohlenstoffzentrum den geringsten Abstand zum Kation auf. Dies ist mit einem Abstand von C2–Li2 2.2736(13) Å auch in dieser Molekülstruktur der Fall. Von den beiden möglichen ladungstragenden Kohlenstoffzentren weist C1 einen um etwa 0.03 Å kürzeren Kontakt auf. Dies kann zum einen an der Stabilisierung des Siliciumzentrums liegen, welches einen größeren Teil der Ladung am α -Kohlenstoffzentrum stabilisiert, oder an der bereits beschriebenen Koordination des endständigen Kohlenstoffzentrums C3 an ein weiteres Lithiumkation, wodurch weniger Elektronendichte für die Koordination an Li2 zur Verfügung steht und somit ein schwächerer und längerer Li–C-Kontakt die Folge wäre. Vermutlich spielen beide genannten Gründe in diesem Fall eine Rolle. Außerdem wird das Lithiumkation Li2 durch die deprotonierte Enaminstruktur in einer *end-on- η^1* -Koordination ausgehend vom vermutlich ladungstragenden Kohlenstoffzentrum C9 und durch das Dimethylamid in klassischer Form koordiniert. Diese Koordinationen weisen dabei Abstände von etwa C9–Li2 2.23 Å und N2–Li2 2.00 Å, womit der Abstand des Lithiumkations Li2 zum zentralen Kohlenstoffzentrum C9 der kürzeste aller drei Lithiumkationen ist.

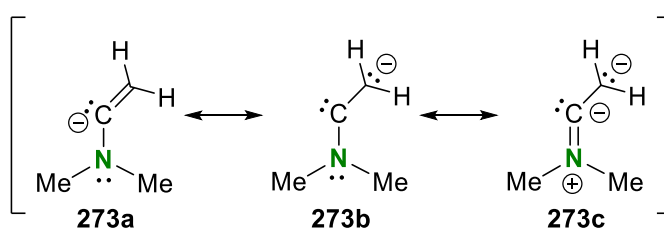
Wie schon angedeutet weist auch Lithiumkation Li3 einen *side-on- η^2* -Koordinationskontakt ausgehend von der C=C-Doppelbindung der deprotonierten Enamineinheit auf. Dabei ist der Abstand zu C9 mit 2.5194(13) Å länger als der C10–Li3-Koordinationskontakt mit 2.4134(13) Å. Dies zeigt sich als ungewöhnlich und deutet auf eine partiell negative Ladung am Kohlenstoffatom C10 hin. Zudem wird Lithiumkation Li3 durch einen TMEDA-Liganden und das Dimethylamid koordinativ abgesättigt. Dabei weist das Amid mit N2–Li3 1.98 Å einen sehr kurzen Kontakt auf, was darauf hindeutet, dass sich Li3 diesem Anion zuordnen lassen könnte.

Durch die Anordnung der anionischen und kationischen Zentren werden zwei Rauten aufgespannt. Sowohl die Li1–C9–Li2–C3-Raute mit einer Winkelsumme von 356.7° als auch die Li3–N2–Li2–C9-Raute mit 354.5° zeigen sich dabei weitestgehend planar, wobei die jeweils aufgespannten Ebenen der Rauten zueinander in einem Winkel von etwas über 115° stehen, was sich an dem C3–Li2–N2- und dem Li1–C9–Li3-Winkel erkennen lässt.

Zuletzt wird bei der Diskussion der Molekülstruktur von **270** auf die Struktur der deprotonierten Enamineinheit eingegangen. Wie bereits angedeutet scheint ein Teil der negativen Ladung auf C10 lokalisiert zu sein. Anhand der C9=C10-Bindungslänge von 1.3683(9) Å und der Winkelsumme um C10 von 359.7° zeigt sich jedoch eine starke Tendenz des Kohlenstoffzentrums C10 hin zu einer sp^2 -Hybridisierung. Folglich könnte angenommen werden, dass die negative Ladung im Wesentlichen an C9 lokalisiert ist und durch die Kontakte zu allen drei Lithiumkationen stabilisiert wird. Dabei kommt es zu einer leichten Polarisierung der C=C-Doppelbindung, was den partiellen Teil der negativen Ladung erklären könnte.

Jedoch zeigt sich ebenfalls ein sehr kurzer N1–C9-Abstand von 1.3824(8) Å und eine Winkelsumme um N1 von etwa 359.5°, wodurch sich ebenfalls eine hohe Tendenz des Stickstoffzentrums N1 zu

einer sp^2 -Hybridisierung zeigt. Auch hier könnte somit eine $N1=C9$ -Doppelbindung vorliegen, da im Vergleich die $N-C$ -Bindungen zu den Methylgruppen an allen Stickstoffzentren eine durchschnittliche Bindungslänge von 1.46 \AA beobachtet werden konnte. Folglich scheint das Stickstoffzentrum $N1$ sein freies Elektronenpaar zur Stabilisierung der Ladung oder auch zur Erhöhung der Ladungskonzentration ebenfalls zur Verfügung zu stellen. Daraus ergibt sich eine Carbenartige Struktur für die deprotonierte Enamineinheit, welche äußerst untypisch ist und im Grenzfall drei Elektronenpaare am formal carbanionischen Zentrum $C9$ lokalisiert. Diese Grenzstruktur **273b** ist höchst unwahrscheinlich, passt jedoch als einzige vollständig zu den beobachteten Bindungslängen und -winkeln. In diesem Fall würde das freie Elektronenpaar am Stickstoff das freie p -Orbital an $C9$ stabilisieren. Wahrscheinlicher ist dennoch, dass ein ständiger Austausch der in Schema 4.46 gezeigten Grenzstrukturen **273a** und **273c** auftritt, welche die jeweiligen Beobachtungen zu Teilen beschreiben. Denkbar ist, dass durch die vielen $Li-C$ -Kontakte der deprotonierten Enamineinheit ein hoher Elektronenbedarf in der $C9=C10$ Doppelbindung entsteht, welcher nur durch die Stabilisierung des Stickstoffzentrums ausgeglichen werden kann.



Schema 4.46: Versuch der Erklärung der Bindungssituation rund um $N1$ und $C9$. Gezeigt sind $N1$, $C7$, $C8$, $C9$ und $C10$ aus der Molekülstruktur von **270** in Schema 4.43.

Die Molekülstruktur von **270** weist somit nicht nur das lithiierte Intermediat der Umsetzung des Allyltrimethylsilans (**154**) auf, sondern zeigt zudem erstmalig beide Zersetzungsprodukte der Nebenreaktion des TMEDA-Liganden mit *tert*-Butyllithium in einem Aggregat. Der Grund für die Beobachtung dieser Nebenproduktbildung könnte in der sehr langen Lagerungszeit liegen, da beide entsprechenden Intermediate nicht in den GC/EI-MS-Analysen zu beobachten waren, wobei aus der eigenen Masterarbeit bekannt ist, dass diese mit Hilfe dieser Methode nachweisbar gewesen wären.^[16]

Nach Umsetzung der ungesättigten Verbindung **154** handelt das folgende Kapitel von den Siloxan-basierten Substraten Hexamethyldisiloxan und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und ihrer Tendenz zu Spaltungsreaktionen. Erneut wird sich eine Konkurrenz zweier möglicher Reaktionsverläufe zeigen.

4.3.3.4.2 Disiloxane **264** und **265**

Aus Studien der Arbeitsgruppe SEYFERTH ist bekannt, dass sich cyclische Polysiloxane und Polysilazane in Ringöffnungspolymerisationsreaktionen spalten lassen können. Dabei bildet sich die entsprechende $Si-O-Li$ - bzw. $Si-N-Li$ -Verbindung, die anschließend der anionischen Polymerisation als Kettenträgendes Molekül zur Verfügung steht.^[87a] Bei der Umsetzung von Hexamethyldisiloxan (**264**) und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**265**) wurden diese jeweils in *n*-Pentan aufgenommen und mit den reaktiven Mischungen für drei Stunden versetzt. Nach elektrophiler Aufarbeitung konnten die in Abbildung 4.62 gezeigten Verbindung mittels GC/EI-MS-Analyse identifiziert werden.

Im Fall des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans (**265**) zeichnet sich unabhängig von dem verwendeten Liganden ein quantitativer Umsatz hin zur Bildung des Substitutionsproduktes **274** ab. Dabei müsste es ebenfalls zur Bildung des Koppelproduktes *tert*-Butyldimethylsilan kommen, welches auf Grund seines sehr geringen Siedepunktes jedoch nicht in den GC/EI-MS-Spektren nachgewiesen werden konnte. Grundsätzlich passen diese Ergebnisse sehr gut zu den Studien zur Ringöffnungspolymerisation von SEYFERTH *et al.* und zeigen überraschenderweise keine Spuren der Nebenprodukte

159 und **161**, welche sich auf die Deprotonierung des Tetrahydrofurans zurückführen lassen. Dies deutet darauf hin, dass Siloxane starke Liganden für das Lithium sind und es folglich schnell zur Öffnung einer Koordinationssphäre ausgehend von der überbrückten Dimerstruktur **15** kommt.^[87a]

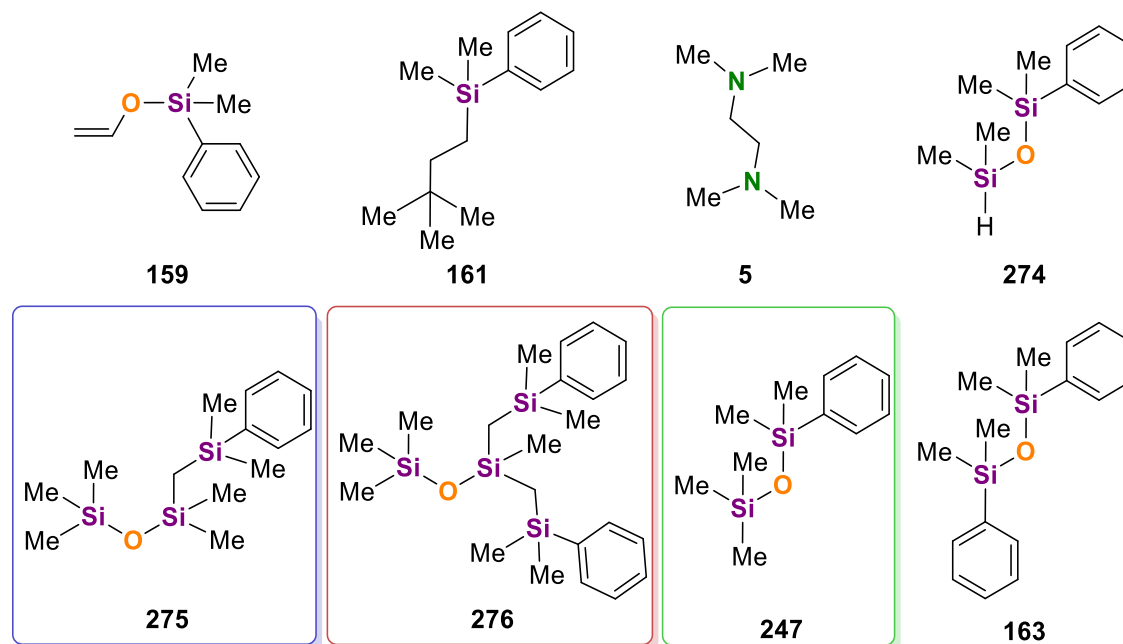


Abbildung 4.62: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen der Disiloxane **264** und **265** mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF oder einem Äquivalent TMEDA. Die Positionsselektivität der zweiten Substitution in **276** ist unklar.

Die Umsetzung des Hexamethyldisiloxans (**264**) zeigte eine wesentlich andere Selektivität. In diesem Fall wurde hauptsächlich eine Deprotonierung des Substrates beobachtet. Dabei sei besonders anzumerken, dass es bereits beim Einsatz von einem Äquivalent TMEDA mit einem Äquivalent *t*-BuLi zur Bildung einer nicht zu vernachlässigenden Menge an disubstituiertem Produkt **276** kommt. Um diese zweite Lithiierung besser zu untersuchen, wurde **264** ebenfalls mit der doppelten Menge an TMEDA und *tert*-Butyllithium umgesetzt. Ein grafischer Vergleich der Umsätze ist in Abbildung 4.63 gezeigt.

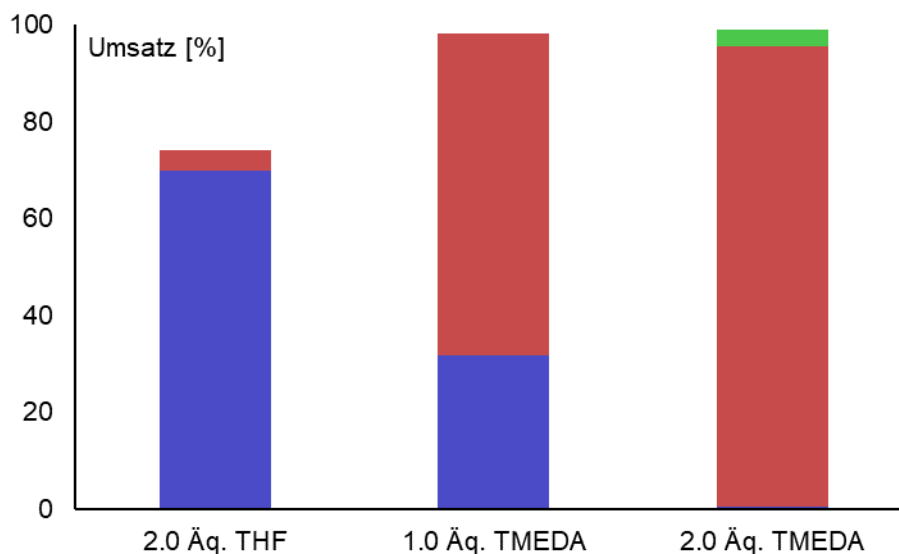


Abbildung 4.63: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Hexamethyldisiloxan (**264**) mit *tert*-Butyllithium und der angegebenen Menge an Ligand. Im Fall

der zwei Äquivalente TMEDA wurden auch zwei Äquivalente *t*-BuLi verwendet. Die Blaue Säulen repräsentieren das erwartete Hauptprodukt **275**, die rote Säulen das zweifach substituierte Produkt **276** und der grüne Säulen das Substitutionsprodukt **247**. Dabei wurden die Umsätze hinsichtlich der Anzahl der Lithiumatome im lithiierten Intermediat bestimmt.

Aus den in Abbildung 4.63 gezeigten Umsätzen geht hervor, dass die Bildung des disubstituierten Produktes **276** sehr bevorzugt abläuft, da bereits bei der Verwendung von einem Äquivalent TMEDA und einem Äquivalent *tert*-Butyllithium zum Großteil das disubstituierte Produkt gebildet wird. Dies lässt den Schluss zu, dass die zweite Reaktionsbarriere der zweiten Lithiierung unterhalb der ersten zu liegen scheint. Bereits bei der Verwendung des Liganden THF konnte die Bildung von **276** beobachtet werden. Durch die Verdopplung der Menge an TMEDA und *t*-BuLi lassen sich nur noch Spuren des monosubstituierten Produktes **275** nachweisen. Zudem findet zu kleinen Teilen eine Substitutionsreaktion an der TMS-Gruppe statt, welche erst bei einem Überschuss an Lithiumalkyl abläuft. Um Rückschlüsse auf die Positionselektivität der zweiten Deprotonierung des Hexamethyldisiloxans (**264**) führen zu können, wurde die Umsetzung von **264** mit zwei Äquivalenten TMEDA und zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium erneut durchgeführt und mit dem Elektrophil Methanol-*d*₄ umgesetzt. Jedoch konnte aus den erhaltenen GC/EI-MS-Spektren keine eindeutige Zuordnung abgeleitet werden. Auf Grund der Tatsache, dass sowohl eine einfach deuterierte Trimethylsilyl- ($m/z = 74$) und eine nicht deuterierte Trimethylsilylgruppe ($m/z = 73$) zu gleichen Teilen in den entsprechenden Fragmentierungsmustern nachgewiesen werden konnten, ist damit eine eindeutige Zuordnung nicht möglich (s. Abbildung 4.64).

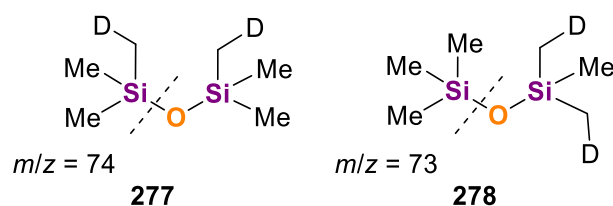
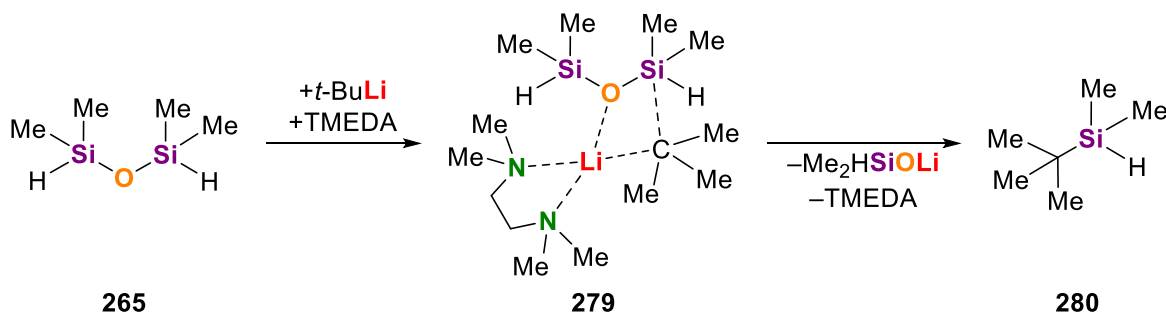


Abbildung 4.64: Bildung der jeweiligen Fragmentierung zur Validierung der Positionselektivität der Zweitsubstitution an **264**.

Das Fragmentation der doppelt deuterierten Spezies konnte in den GC/EI-MS-Analysen nicht nachgewiesen werden. Zur Klärung der Substitution wurden zudem Kristallisationsversuche der entsprechenden, lithiierten Intermediate durchgeführt, welche jedoch mit beiden Substraten **264** und **265** und beiden reaktiven Spezies **15** und **198** erfolglos blieben. Ein Grund für das schlechte Kristallisationsverhalten könnte der flexible Charakter der Si–O-Bindung sein, welcher sich aus dem hohen ionischen Anteil dieser Bindung ergibt.



Schema 4.47: Verlauf der nucleophilen Substitution am 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**265**) unter Angabe der Vorordination **279**.

Ein Erklärungsversuch, weshalb sich die beiden Siloxane **264** und **265** deutlich in ihren Reaktionsselektivitäten unterscheiden, könnte die elektronische Situation am Siliciumzentrum sein. Durch den Austausch je einer der Methylgruppen gegen einen hydridischen Wasserstoff sollte die

Elektronendichte am Siliciumzentrum sinken. Dies hätte wiederum zur Folge, dass der ohnehin hohe ionische Anteil der Si–O-Bindung im Disiloxan **265** weiter ansteigt. Die höhere Polarität der Ladung sollte zum einen die Si–O-Bindungen in **265** stabilisieren, zum anderen wird das Siliciumzentrum allerdings auch anfälliger für einen nucleophilen Angriff des *tert*-Butylanions, welcher zudem sterisch durch das hydridische Wasserstoffzentrum weniger abgeschirmt sein sollte. Somit kommt es zur Substitution am Silicium unter Bildung des entsprechenden Lithiumsiloxids. Die nucleophile Substitution ist in Schema 4.47 grafisch dargestellt.

Analog zu den Disiloxanen **264** und **265** wurde auch das entsprechende Heptamethyldisilazan untersucht auf das im folgenden Unterkapitel eingegangen werden soll.

4.3.3.4.3 Heptamethyldisilazan (266)

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, eignen sich cyclische Polysilazane zur anionischen Ringöffnungspolymerisation.^[87a] Der einfachste Vertreter **266** der acyclischen Silazane, welcher keine N–H-Funktion beinhaltet, wurde ebenfalls mit den reaktiven Mischungen bestehend aus *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran sowie *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent TMEDA umgesetzt. Dazu wurde Heptamethyldisilazan in *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt und die lithiierten Spezies nach drei Stunden der Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan abgefangen. In den anschließenden GC/EI-MS-Untersuchungen ließen sich die folgenden Verbindungen identifizieren (s. Abbildung 4.65).

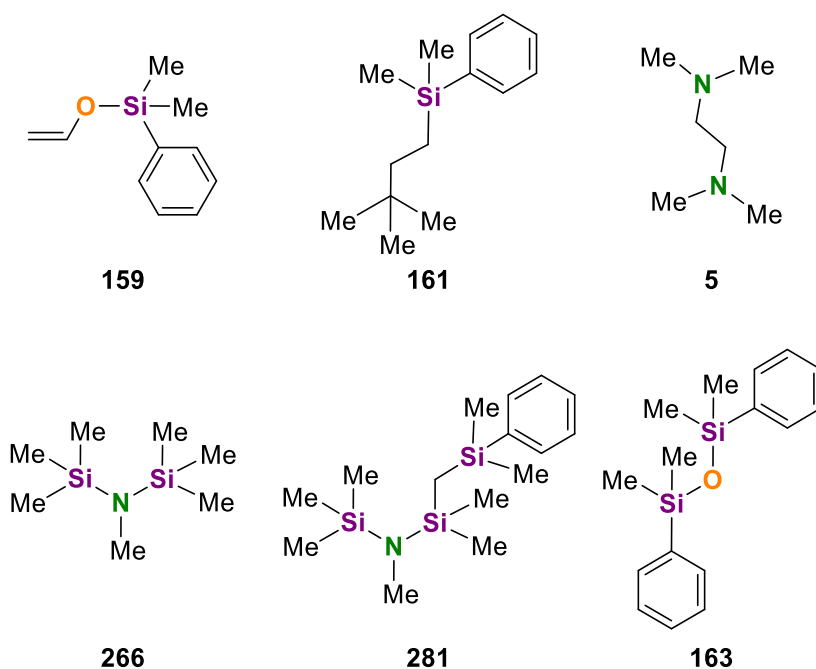


Abbildung 4.65: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des Heptamethyldisilazans (**266**) mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF oder einem Äquivalent TMEDA.

Bei der Verwendung der überbrückten Dimerstruktur **15** des *tert*-Butyllithiums mit dem Liganden THF konnte kein Umsatz des Silazans **266** beobachtet werden. Durch den Wechsel des Liganden auf ein Äquivalent TMEDA konnte das Produkt **281** mit einem Umsatz von 35% bestimmt werden. Dies deutet darauf hin, dass das sterisch recht anspruchsvolle Silazan, welches vermutlich über das zentrale Stickstoffzentrum an die Lithiumkationen koordinieren sollte, nicht in der Lage ist eine adäquate Vorkoordination mit der überbrückten Dimerstruktur **15** aufzubauen. Dabei ist denkbar, dass die Öffnung der Koordinationsstelle durch einfaches Umklappen des überbrückenden Liganden nicht ausreichend ist, um eine Vorkoordination von **266** zu ermöglichen. Im Fall der vermutlichen monomeren reaktiven Spezies **198** ist die Koordinationsstelle am Lithiumkation bereits frei, wodurch

die Bildung der Vorkoordination erleichtert werden sollte. Dennoch zeigt sich das Disilazan **266** als ein eher reaktionsträges Substrat.

Zuletzt wurde die Umsetzung eines häufig als Elektrophil eingesetzten Methylsilans mit den beiden reaktiven Mischungen untersucht. Das Trimethylmethoxysilan sollte durch die gute Methoxy-Abgangsgruppe im Wesentlichen eine Substitution an der Trimethylsilylgruppe zeigen. Jedoch könnte durch die hohe Reaktivität der reaktiven Spezies **15** und **198** auch eine Deprotonierung an einer der Methylgruppen möglich sein.

4.3.3.4.4 Trimethylmethoxysilan (155)

Zunächst wurde auch Trimethylmethoxysilan (**155**) nach der in Schema 4.43 gezeigten allgemeinen Vorgehensweise mit den reaktiven Mischungen umgesetzt. Aus dem GC/EI-MS-Spektrum der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran ging hervor, dass in diesem Fall die unerwartete Deprotonierung einer der Methylgruppen am Silicium auftrat, weshalb die Umsetzung von **155** mit unterschiedlichen Mengen an THF wiederholt wurde. Dazu fiel die Wahl auf vier Äquivalente Tetrahydrofuran in *n*-Pentan und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. In den GC/EI-MS-Untersuchungen der Umsetzungen konnten die in Abbildung 4.66 gezeigten Verbindungen identifiziert werden.

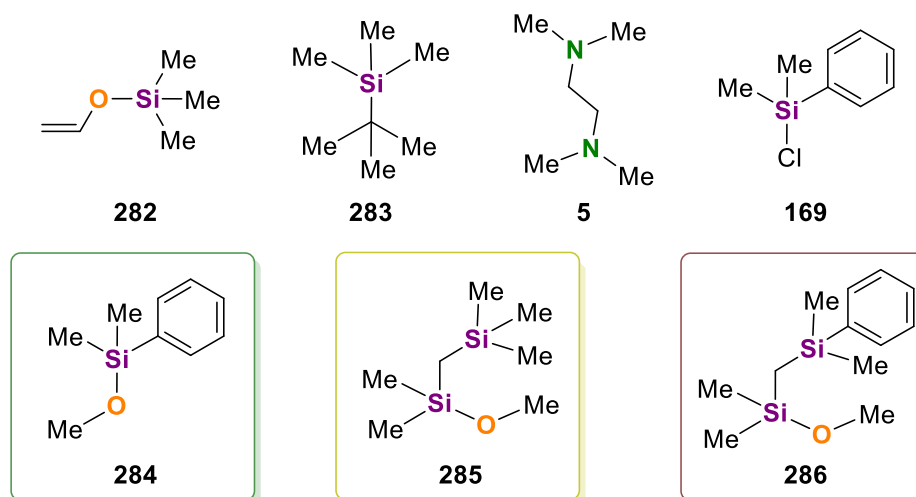


Abbildung 4.66: Identifizierte Verbindungen aus den GC/EI-MS-Analysen der Umsetzungen des Trimethylmethoxysilans (**155**) mit *tert*-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen an THF oder einem Äquivalent TMEDA.

Wie bereits beschrieben konnte bei Verwendung von zwei Äquivalenten THF als Ligand für das *tert*-Butyllithium erstaunlich große Mengen des Deprotonierungsproduktes **286** beobachtet werden. Zudem waren keine Spuren von Nebenprodukten beobachtbar. Ein grafischer Vergleich der Umsätze und Produktverhältnisse der Umsetzungen von **155** ist in Abbildung 4.67 gezeigt. Bei Betrachtung des Säulendiagramms fällt vor allem ins Auge, dass bei der Verwendung des Liganden TMEDA im Wesentlichen das erwartete Substitutionsprodukt **284** gebildet wird, welches sich aus dem abgefangenen Lithiummethanolat ergibt. Durch die Verwendung von zwei Äquivalenten des Liganden THF dreht sich diese Selektivität um und **286** wird nur noch in Spuren erhalten. Ein naheliegender Grund für diese unterschiedliche Selektivität könnte der Aggregationsgrad der jeweiligen, reaktiven Spezies sein.

Diese Annahme wird durch die Ergebnisse nach Erhöhung der Menge an Tetrahydrofuran verstärkt. Zwar steigt mit der Menge an THF auch die Menge an Nebenprodukten leicht an, jedoch kann zudem ein signifikanter Anstieg des Umsatzes des Trimethylmethoxysilans hin zu einer Substitution erkannt werden. Herauszustellen ist zudem, dass **155** durch seinen elektrophilen Charakter in der Lage ist, selbst als Elektrophil für das an der Methylgruppe des Siliciums deprotonierte, lithiierte Intermediat zu reagieren. Diese Bildung des selbst abgefangenen Produktes **285** ist vor allem bei der

Verwendung von vier Äquivalenten THF in *n*-Pentan zu beobachten und lässt in diesem Fall vermutlich auf die Stabilisierung des lithiierten Intermediates schließen, welches unter Verwendung geringerer Mengen an THF anders vorliegen könnte.

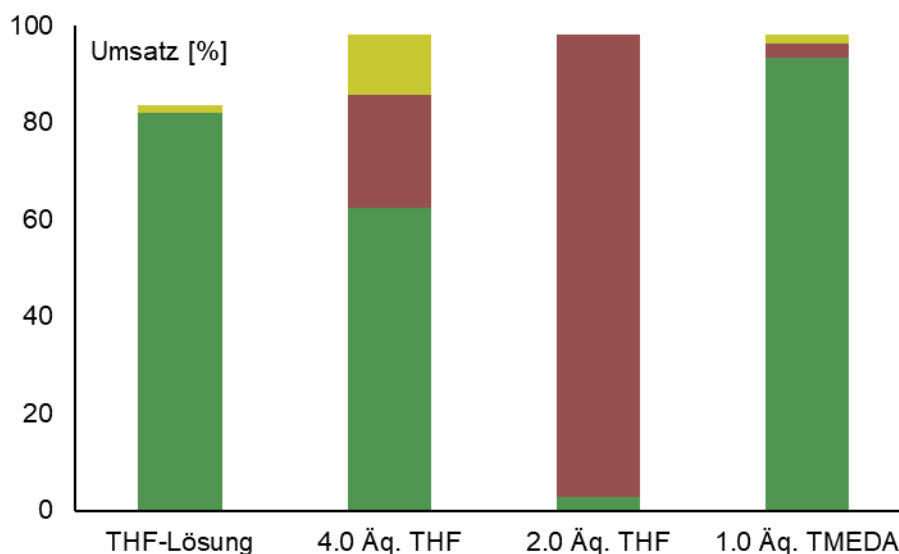
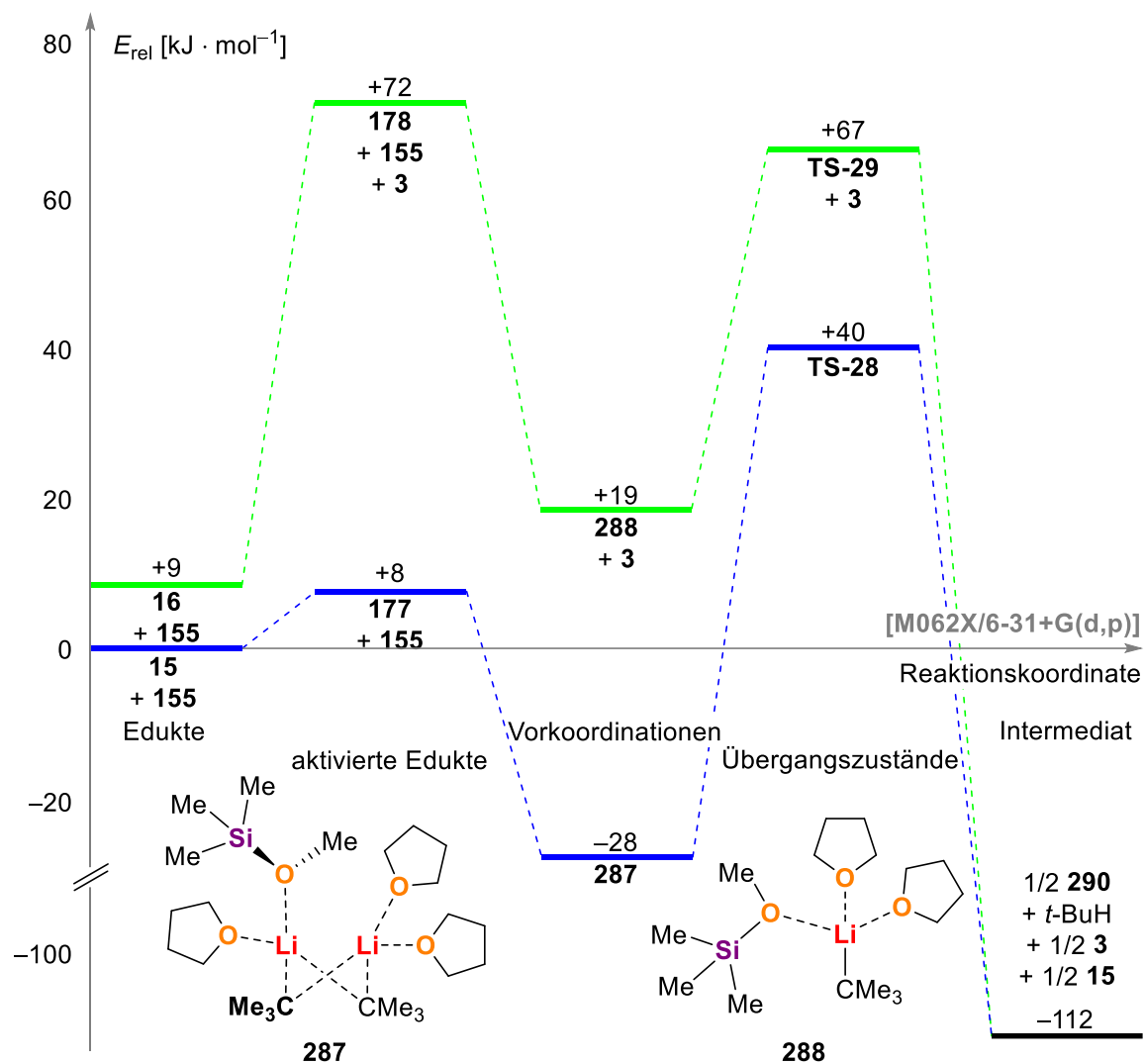


Abbildung 4.67: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Reaktion von Trimethylmethoxysilan (**155**) mit *t*-BuLi und unterschiedlichen Mengen an THF sowie der Verwendung des Liganden TMEDA. Grüne Säulen repräsentieren das erwartete Hauptprodukt **284** der Substitution an der Trimethylsilylgruppe, gelbe Säulen das unerwartete an der Methylgruppe substituierte Produkt **285**, welches sich selbst abgefangen hat. Die rot-braune Säulen repräsentieren das unerwartete an der Methylgruppe substituierte Produkt **286**, welches mit dem Chlordimethylphenylsilan abgefangen wurde.

Um diese Hypothese zu stützen wurden Kristallisationsversuche der lithiierten Intermediate von **155** mit unterschiedlichen Mengen an Tetrahydrofuran und *tert*-Butyllithium durchgeführt, welche jedoch alle erfolglos blieben. Der einzige übrige Anhaltspunkt zum Verständnis der Selektivitäten bleiben quantenchemische Berechnungen, wobei diese im Fall der Stabilisierung der lithiierten Intermediate ohne Anhaltspunkt aus den Kristallisationsstudien schwierig zu interpretieren sind.

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wurde der entsprechende Reaktionsverlauf der Deprotonierung von **155** zur Überprüfung der Reaktion mit zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran berechnet. Um dennoch einen Vergleich zwischen der Verwendung von wenig und viel THF zu erhalten, wurden die Energien der Umsetzung von **155** mit der monomeren Spezies **16** des *tert*-Butyllithiums unter Berücksichtigung der Stöchiometrie um ein Viertel der Energie des tetrameren Aggregates erweitert. Somit lässt sich ebenfalls eine vergleichbare Aussage für diesen Fall treffen.

Bei der Berechnung der Vorkoordinationen wurde deutlich, dass zur Bildung dieser unter Annahme der monomeren Spezies **16** ein koordinierendes THF-Molekül abgespalten werden muss. Somit muss zunächst eine Aktivierung der Eduktstruktur erfolgen, welche mit einer sehr hohen Energiebarriere von $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbunden ist (s. Schema 4.48). Im Fall der überbrückten Dimerstruktur **15** kommt es zum Umklappen des überbrückenden THF, wodurch die entsprechende Koordinationstelle für das Edukt frei wird und der gesamte Prozess mit einem Energiegewinn von $-28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbunden ist. Auch bei der Besetzung der freien Koordinationstelle am monomeren *tert*-Butyllithium werden $-53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an Energie frei, wodurch für die Ausbildung der Vorkoordination insgesamt jedoch $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt werden. Das beschriebene Reaktionsschema sowie die gebildeten Vorkoordinationen **287** und **288** sind in Schema 4.48 dargestellt.



Schema 4.48: Reaktionsschema zur Umsetzung von Trimethylmethoxysilan (**155**) ausgehend von verschiedenen *tert*-Butyllithium Aggregaten **16** (hellgrün) und **15** (dunkelblau) mit zwei Äquivalenten an THF als Ligand sowie schematische Darstellung der Vorkoordinationen. Alle angegebenen Energien sind Enthalpien und relativ zur Summe der Energien des überbrückten Dimers **15** und **155** sowie einem freien THF Molekül **3** gesetzt. Damit diese Referenz aufgeht wurden zu den gezeigten Energien in grün, welche auf der Annahme einer monomeren *tert*-Butyllithiumspezies beruhen, ein Viertel der Energie des *t*-BuLi-Tetramers **12** addiert. Allen in Farbe gezeigten relativen Energiewerten wurde zudem die Energie eines freien THF-Moleküls hinzugefügt, um die angenommene Stöchiometrie beizubehalten. Alle gezeigten Berechnungen wurden auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells durchgeführt.

Bei Betrachtung der Reaktionsverläufe in Schema 4.48 fällt auf, dass die Abspaltung eines THF-Liganden aus der monomeren Struktur **16** mehr Energie benötigt, als der Ablauf des Übergangszustandes **TS-29**. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der Bildung der Vorkoordination bei der Verwendung von viel Tetrahydrofuran insgesamt um den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt handeln könnte. Auch wenn die relative Reaktionsbarriere bezogen auf die jeweilige Vorkoordination des Übergangszustandes **TS-28** mit etwa $68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ um $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher ist, als es für die relative Reaktionsbarriere über den Übergangszustand **TS-29** der Fall ist, zeigt der Reaktionsverlauf ausgehend von der überbrückten Dimerstruktur den wesentlich flacheren Energiekurvenverlauf. Somit sollte der Übergangszustand **TS-28** gegenüber **TS-29** dennoch bevorzugt ablaufen, was die experimentellen Ergebnisse gut widerspiegelt. Ein struktureller Vergleich der geometrieoptimierten Strukturen der Übergangszustände erfolgt in Abbildung 4.68.

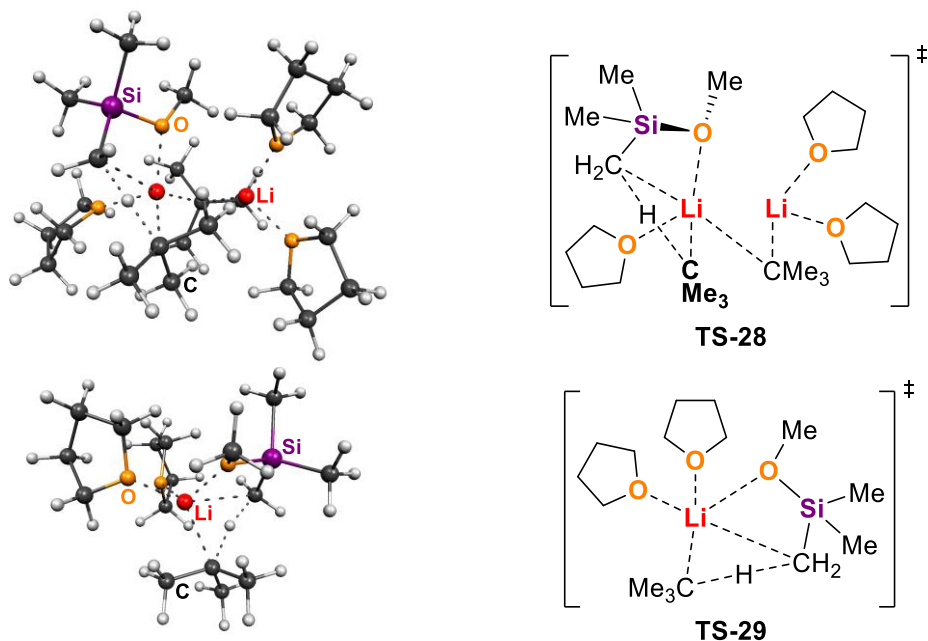
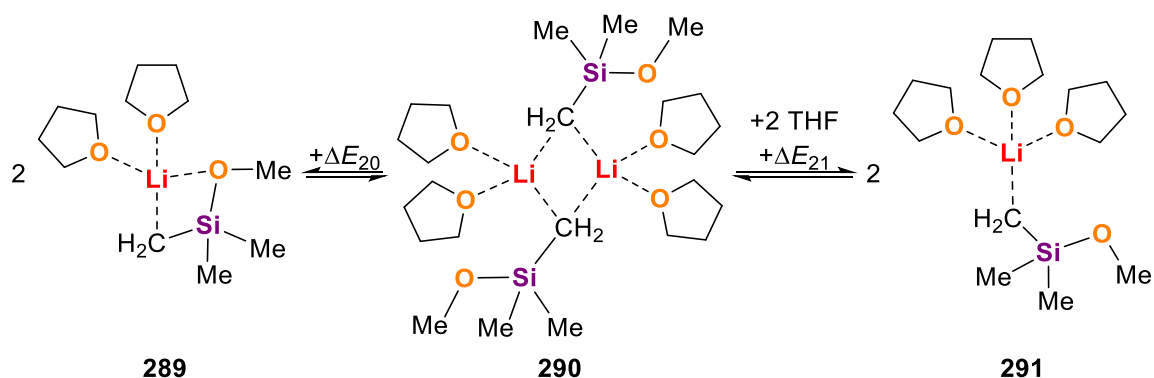


Abbildung 4.68: Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände **TS-28** und **TS-29** aus der Umsetzung von Trimethylmethoxysilan (**155**) mit den *tert*-Butyllithium Spezies **15** und **16** unter Verwendung des Liganden THF. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) ohne Verwendung eines Lösungsmittelmodells.

In den geometrieoptimierten Strukturen beider Übergangszustände ist deutlich die starke Koordination des Methoxysubstituenten am Silicium zu erkennen. Diese Koordinationsbindung sorgt zum einen für die günstige, energetische Lage der Vorkoordinationen und führt zum anderen zur Ausbildung eines fünfgliedrigen C–Li–O–Si–C-Rings im Übergangszustand. Diese Ringgröße ist für den Ablauf von Reaktionen besonders günstig, wie es bereits BALDWIN in seinen Trends zu Ringschlussadditionsreaktionen feststellen konnte.^[65a] Die einzige, weitere, strukturelle Besonderheit der Übergangszustände zeigt sich bei genauerer Betrachtung der Struktur von **TS-28**. In diesem wird eines der Lithiumkationen im Übergangszustand durch den Wechsel der Orientierung des Carbanions, welches direkt an der Deprotonierung beteiligt ist, deutlich schwächer abgesättigt. Auf diese Weise ließe sich die vergleichsweise hohe, relative Reaktionsbarriere des Übergangszustandes **TS-28** erklären.



Schema 4.49: Gleichgewicht der möglichen lithiierten Intermediate **289**, **290** und **291** aus der Umsetzung des Trimethylmethoxysilans (**155**).

Zuletzt sollte in der quantenchemischen Betrachtung die Stabilisierung des lithiierten Intermediate berücksichtigt werden. Dazu wurde in Analogie zu den einfachen Methylsilanen eine dimere Struktur angenommen und diese mit einer monomeren Struktur unter Berücksichtigung der Methoxykoordination sowie einer weiteren ohne Berücksichtigung der Methoxykoordination verglichen. Aus

dem in Schema 4.49 gezeigten Gleichgewicht ließen sich die nachfolgenden Energiebarrieren bestimmen, welche in Tabelle 4.18 angegeben sind.

Tabelle 4.18: Vergleich der Gleichgewichtsenergien und -enthalpien zu den Gleichgewichten der lithiierten Intermediate aus der Umsetzung des Trimethylmethoxysilans (**155**). Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p). Alle angegebenen relativen Energien beziehen sich auf die Seite der im Schema 4.49 gezeigten Gleichgewichte auf denen die dimere Struktur **290** steht. Im Fall von ΔE_{21} wurde der Energie der Dimerstruktur **290** die Energie von zwei freien THF-Molekülen hinzugefügt.

Energiedifferenz	ΔSCF [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	ΔH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$\Delta G_{298.15 \text{ K}}$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
ΔE_{20}	+54	+47	-12
ΔE_{21}	-40	-34	+7

Aus den Lagen der Gleichgewichte geht hervor, dass unter der Verwendung von zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran die Bildung der dimeren Struktur **290** bevorzugt ablaufen sollte. Eine Auftrennung des Dimers unter Berücksichtigung einer Methoxykoordination scheint auf Grund der dabei entstehenden Ringspannung ungünstig zu sein. Dies spiegelt sich auch in der entsprechenden Gleichgewichtsenergie von $+47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wieder, welche eine deutliche Bevorzugung des Dimers **290** zeigt. Durch die Erhöhung der THF-Menge sollte eher die monomere Struktur **291** ausgebildet werden, in der das Lithiumkation durch drei THF-Liganden koordinativ abgesättigt wird. In dieser Struktur **291** zeigt die Methoxygruppe keine Koordination an das Lithiumkation. Jedoch sollte die Deprotonierung durch eine Erhöhung der THF-Menge, wie in Schema 4.48 gezeigt, nur bedingt ablaufen.

Nach Betrachtung einer Reihe an weiterführenden Substraten werden die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse zur Bildung und zum Erhalt stabilisierter Lithiumalkylstrukturen auf Basis Heteroatom-funktionalisierter Substrate im abschließenden Unterkapitel dieses Kapitels zusammengetragen.

4.3.4 Fazit zu den stabilisierten Lithiumalkylstrukturen

Anschließend an die eigene Masterarbeit wurden die zu den Sauerstoff-basierenden Heterocyclen analogen Schwefelheterocyclen Thiophen und Tetrahydrothiopyran unter Verwendung von tert-Butyllithium und dem Liganden TMEDA deprotoniert und kristallisiert. Dabei zeigte sich auch bei der Stabilität der jeweils α -lithiierten Heterocyclen eine hohe Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel, welche zu der Bildung des Lithiummethenthioats führte. Anhand der Struktur des α -lithiierten Tetrahydrothiopyrans konnte die in der eigenen Arbeitsgruppe bereits formulierte Tendenz des Schwefels, eine negative Ladung in α -Position durch Polarisierungseffekte zu stabilisieren, bestätigt werden.^[16,151]

Der Vergleich der in Kapitel 4.1 und 4.2 jeweils vorgestellten reaktiven Mischungen bestehend aus tert-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran bzw. tert-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA wurde im weiteren Verlauf des Kapitels intensiviert. So zeigte sich bei Betrachtung des Tetramethylgermans (**218**), dass lediglich die Verwendung des Liganden TMEDA zu einer Deprotonierung des Substrates führte.

Im Fokus standen jedoch erneut Silicium-basierende Substrate. Bei der Untersuchung des Benzyltrimethylsilans (**118**) konnte eine **Abhängigkeit der Regioselektivität von dem Aggregationsgrad** der reaktiven Spezies abgeleitet werden. Diese ließ sich auf die **statistische Verteilung der Vorkoordinationen** zurückführen. Für die vermutete, monomere, reaktive Spezies **198** bei Verwendung des Liganden TMEDA konnte ein ausgeglichenes Produktverhältnis zwischen einer **Deprotonierung an einer der Methyl- wie der Benzyl-Funktionalität** beobachtet werden, während die Umsetzung von **118** mit der überbrückten Dimerstruktur **15** bei Verwendung des Liganden THF größtenteils zur Bildung des Benzylproduktes führte.

Dabei war es möglich die lithiierten Intermediate der beschriebenen Hauptprodukte im Festkörper zu erhalten. Die Stabilisierung der negativen Ladung zeigte einen **großen Einfluss der Delokalisierung der Ladung** über den Benzylring, wobei das lithiierte Intermediat der Methyl-Deprotonierung eine **antiperiplanare Anordnung der Benzylgruppe** zeigte, welche auf einen starken stabilisierenden Effekt des Siliciums über negative Hyperkonjugation rückschließen ließ.

Abschließende, quantenchemische Berechnungen zeigten, dass ein Übergangszustand ohne zusätzliche LEWIS-Donor-Funktionalitäten ausgehend von dem koordinierenden Molekülteil in der Vorkoordination ablaufen muss, wodurch sich der Einfluss der Statistik bei der Bildung dieser bestätigen ließ. Zudem zeigte sich, dass eine **Koordination des Benzyl-Substituenten** am Silicium in diesen Fällen um mindestens $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stärker als die der Methylgruppen ist. Im Fall des Liganden TMEDA wurden für die Übergangszustände der Deprotonierungen in Methyl- wie Benzylposition mit $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vergleichbare relative Reaktionsbarrieren in Bezug auf ihre jeweiligen Vorkoordinationen erhalten. Bei den Berechnungen unter Verwendung von THF als Ligand wurde für die Methyl-Deprotonierung eine relative Reaktionsbarriere von $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten, wohingegen die Deprotonierung in Benzyl-Position mit einer relativen Reaktionsbarriere von $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch deutlich höher lag. Diese Diskrepanz ließ sich bei Betrachtung der geometrieoptimierten Strukturen der **Übergangszustände** auf stark **unterschiedliche Polaritäten** in diesen zurückführen, welche dazu führen, dass der polarere Übergangszustand energetisch stark überschätzt werden kann. In diesem Fall zeigte sich die Übergangsstruktur der Deprotonierung der CH_2 -Einheit der Benzylgruppe als deutlich polarer.^[143,155]

Bei der Untersuchung des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins (**151**) wurde die Konkurrenzsituation einer Additionsreaktion an eine der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen und einer Deprotonierung einer der Methylgruppen betrachtet. Dabei zeigte sich eine **klare Bevorzugung der Additionsreaktion**. Nur unter Verwendung des Liganden TMEDA war es möglich das Produkt der Deprotonierung zu beobachten. Zudem konnte bei der Verwendung des Liganden Tetrahydrofuran eine Abspaltung einer Trimethylsilylendgruppe identifiziert werden. Durch Wechsel des Elektrophils von

Chlordimethylphenylsilan auf Methanol- d_4 konnte erkannt werden, dass es bei den Additionsreaktionen sowohl zu einer **α -Lithium- β -Alkyl-Addition** als auch zu einer **β -Lithium- α -Alkyl-Addition** jeweils ausgehend vom Silicium kommen kann. Wobei eine der Orientierungen gegenüber der anderen etwa in einem Verhältnis von fünf zu eins bevorzugt gebildet wird.

In Kristallisationsversuchen mit dem Liganden TMEDA konnten Einkristalle beider lithiierten Intermediate nebeneinander erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Anhand der Menge der Kristalle zeigte sich, dass das α -Lithium- β -Alkyl-Additionsintermediat **252** bevorzugt sein sollte, obwohl die negative Ladung im Intermediat der β -Lithium- α -Alkyl-Additionsreaktion durch die **mögliche Delokalisierung** besser stabilisiert sein sollte. Dabei zeigte sich durch die Delokalisation ein Anionen-Strukturmotiv, welches in ähnlicher Form in der Arbeitsgruppe HANSMANN an der eigenen Universität in mesoionischen Verbindungen untersucht wurde.^[157] Durch den Wechsel des Liganden auf (R,R)-TMEDA, ein weiteres Diamin, wurde erneut das **α -Lithium- β -Alkyl-Intermediat** erhalten, woraus sich erneut dessen Bevorzugung abzeichnen sollte, die im folgenden anhand quantenchemischer Berechnungen überprüft wurde.

Thermodynamisch betrachtet zeigt sich das erwartete Bild. Dabei wurde für das stabilere β -Lithium- α -Alkyl-Intermediat eine um $-27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugte Struktur erhalten. Zudem wurde der Einfluss des Lithiumkations auf die Stabilisierung der Ladung überprüft und als schwach bewertet, da bei dem Vergleich der freien Anionen und der Intermediate sowohl strukturell als auch energetisch kaum Unterschiede zu beobachten waren. Die Bildung der Vorkoordinationen bei der Betrachtung des Reaktionsverlaufes zeigte erneut eine Bevorzugung von $-17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Koordination eines ungesättigten Molekülteils an das Lithium gegenüber einer Methylgruppe. Diese Vorkoordination an einer Methylgruppe scheint jedoch auf Grund der hantelförmigen Struktur einfacher ausgebildet zu werden. Im Vergleich der Übergangszustände zeigte sich der Ablauf einer β -Lithium- α -Alkyl-Addition als besonders günstig, wobei diese Reaktion nur aus einer Vorkoordination ausgehend von der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffkette in **151** ablaufen kann. Die Bildung des α -Lithium- β -Alkyl-Additionsintermediates **252** verläuft über einen energetisch um $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher liegenden Übergangszustand, kann jedoch aus **beiden möglichen Vorkoordinationen** ablaufen, was die Wahrscheinlichkeit der Reaktion um einiges steigert und die experimentell beobachtete Selektivität erklärt.

Anschließend wurde die direkte **Konkurrenzsituation** der Deprotonierung einfacher Methyl- und Phenylsilane mit den beiden reaktiven Mischungen bestehend aus tert-Butyllithium und zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran bzw. tert-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA untersucht. Im Vergleich der Substrate wurden für beide reaktiven Spezies **15** und **198** jeweils analoge Ergebnisse erhalten. Dabei wurde Hexamethyldisilan im Vergleich mit Tetramethylsilan zu größeren Teilen umgesetzt. Im anschließenden Vergleich zeigte sich Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan gegenüber Hexamethyldisilan als deutlich reaktiver. Dabei zeigte sich erneut die stärkere Ausbildung einer **Vorkoordination durch die Phenylsubstituenten**. Eine Erweiterung dieses Trends auf das Substrat Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan konnte nicht erfolgreich bestätigt werden, da es an dieser Stelle zu **Löslichkeitsproblemen** des Substrates in n-Pentan kam. Beim Versuch einer Co-Kristallisation der jeweiligen metallierten Intermediate der Methylsilane wurden die bereits vorgestellten Molekülstrukturen von **16** und **208** erhalten. Dabei handelte es sich um die Monomerstruktur **16** des tert-Butyllithiums mit drei koordinierenden THF-Liganden und dem lithiierten Hexamethyldisilan, welches mit dem Liganden TMEDA die dimere Struktur **208** ausbildet.

Die Umsetzung des Allyltrimethylsilans (**154**) zeigte wie schon die Untersuchung des Benzyltrimethylsilans bei der Verwendung des Liganden TMEDA eine Deprotonierung an einer der Methylgruppen. Dabei wurde das erwartete Produkt einer Deprotonierung an der Allylfunktion im Verhältnis von etwa drei zu eins bevorzugt gebildet. Die Verwendung des Liganden Tetrahydrofuran zeigte nur Spuren des unerwarteten Methyl-substituierten Produkts. Bei dem Versuch der Kristallisation des lithiierten Intermediates unter Verwendung von zwei Äquivalenten der reaktiven Spezies **15** wurde die **unerwartet komplexe Molekülstruktur** von **270** erhalten. Diese bestand aus

beiden Zersetzungsprodukten der Nebenreaktion von tert-Butyllithium mit TMEDA und dem gewünschten lithiierten Intermediat nach der Deprotonierung von **154** in der allylischen Position. Besonders auffällig war die **Koordinationsvielfalt** in **270**, wobei die drei Lithiumzentren auf insgesamt sechs verschiedene Arten koordiniert wurden. Eine weitere Besonderheit ist die Struktur der deprotonierten Enamineinheit, welche bei der Zersetzung des TMEDA-Liganden gebildet wird. Das C=C–N-Fragment, welches formal eine negative Ladung auf dem zentralen Kohlenstoffzentrum trägt, zeichnet sich durch drei sp²-hybridisierte Bindungspartner aus, woraus sich eine Ladungsverschiebung vom Stickstoff hin zu den Kohlenstoffzentren zeigt. Auf diese Weise wird ein Doppelbindungscharakter in der C–C und der C–N-Bindung deutlich, welcher die Darstellung einer eindeutigen LEWIS-Struktur für dieses Anion erschwert.

Bei der Erweiterung des Substratspektrums auf weitere Heteroatom-funktionalisierte Methylsilane zeigte sich im Fall des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans (**265**) eine Substitution an einem der Siliciumzentren, während mit Hexamethyldisiloxan (**264**) und Heptamethyldisilazan (**266**) im Wesentlichen die Deprotonierung einer der Si–Methylgruppen beobachtet werden konnte. Im Fall des Siloxans **264** war es mit der reaktiven Mischung bestehend aus t-BuLi und TMEDA möglich eine zweifache Lithiierung durchzuführen. Allerdings konnte deren Regioselektivität auch durch den Wechsel des Elektrophils und durch Kristallisation nicht geklärt werden. Silazan **266** zeigte mit der reaktiven Mischung bestehend aus t-BuLi und THF keinen Umsatz, was auf den höheren Aggregationsgrad der überbrückten Dimerstruktur **15** zurückgeführt wurde.

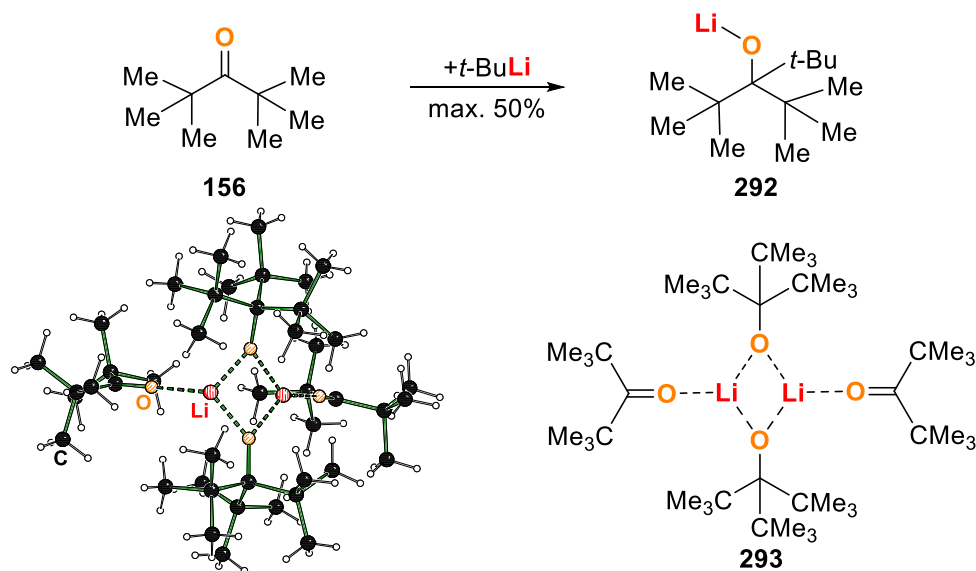
Zuletzt wurde das Trimethylmethoxysilan (**155**) betrachtet. Dieses zeigte bei Verwendung des Liganden TMEDA für das tert-Butyllithium eine Substitution am Silicium, während der gezielte Einsatz von stöchiometrischen Mengen an Tetrahydrofuran zur **Deprotonierung an einer der Methylgruppen** führte. Durch eine **Erhöhung der Ligandmenge** konnte die Selektivität hin zur **Substitution** verschoben werden. Zudem zeigte sich hauptsächlich bei der Verwendung von vier Äquivalenten THF in n-Pentan, dass Trimethylmethoxysilan als Elektrophil für das deprotonierte **155** reagiert, woraus sich die Vermutung ergab, dass auch an dieser Stelle die Aggregation des lithiierten Intermediates eine zentrale Rolle spielt. Da die Kristallisationsversuche der lithiierten Intermediate erfolglos blieben, wurden quantenchemische Berechnungen zur Deprotonierung des Trimethylmethoxysilans (**155**) mit tert-Butyllithium und unterschiedlichen Mengen an THF durchgeführt. Diese ergaben, dass der Ablauf der Deprotonierung mit zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran ausgehend von der überbrückten Dimerstruktur **15** über eine um 32 kJ · mol⁻¹ flachere Energiekurve verläuft, woraus sich die **unterschiedlichen Selektivitäten in Abhängigkeit der Menge an THF** ergeben.

Insgesamt kann als Fazit des Vergleiches der reaktiven Mischungen festgehalten werden, dass es sich bei der **monomeren, reaktiven Spezies 198** aus einem Äquivalent tert-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA **vermutlich um die reaktivere Verbindung** handelt. Jedoch ist auch der Aggregationsgrad für den Ablauf und die Selektivität von Reaktionen entscheidend. So zeigt sich im Fall der **überbrückten Dimerstruktur 15** aus tert-Butyllithium und Tetrahydrofuran, dass der **Einfluss der Statistik** bei der Ausbildung von Vorkoordinationen **geringer** ist und somit die Reaktionen mit Benzyl- und Allyltrimethylsilan selektiver ablaufen. Zudem bietet der erhöhte **Aggregationsgrad** die Möglichkeit das Trimethylmethoxysilan (**155**) zu deprotonieren. Auf der anderen Seite kann durch die Nutzung der Statistik und Verwendung des Liganden TMEDA auch eine Deprotonierung an der jeweiligen Methylposition des Benzyl- bzw. Allyltrimethylsilans durchgeführt werden. Zudem zeigt dieser Ligand insgesamt eine geringere Tendenz zur **Nebenproduktbildung**, woraus sich zumeist höhere Umsätze der untersuchten Substrate ergeben.

Nachdem das Augenmerk für die vergangenen drei Kapitel auf der möglichst reaktivsten Spezies zur Deprotonierung wenig C–H-acider Verbindungen lag. Wird im folgenden Kapitel die Additionsreaktion an eine C=O-Doppelbindung in den Fokus gestellt. Dabei soll versucht werden, die Koordinationsumgebung des Lithiumalkyls so zu manipulieren, dass auch der Ablauf anderer Konkurrenzreaktionen ermöglicht wird, welche zuvor selten in Betracht gezogen wurden.

4.4 Hexamethylaceton (156)

Aus Vorarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe von Herrn KLAUS LEHMEN aus dem Jahre 2001 ist bekannt, dass das Keton Hexamethylaceton (**156**, kurz: HMA) nur eingeschränkt mit einer maximalen Ausbeute von 50% mit *tert*-Butyllithium zum entsprechenden Lithiumtri-*tert*-butylmethanol (**292**) reagiert. Dieser verringerte Umsatz konnte durch die Beobachtung einer Co-Aggregation **293** von lithiiertem Intermediat und Edukt erklärt werden (s. Schema 4.50).^[158]



Schema 4.50: Umsetzung von Hexamethylaceton (**156**) mit *tert*-Butyllithium zum Lithiumtri-*tert*-butylmethanolat (**292**) und dessen Co-Kristallisation **293** im Kristall. Gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Ketonkoordinationen in **293**: Li–O 2.01, C–O 1.22, Li–O–C 174.^[16,158]

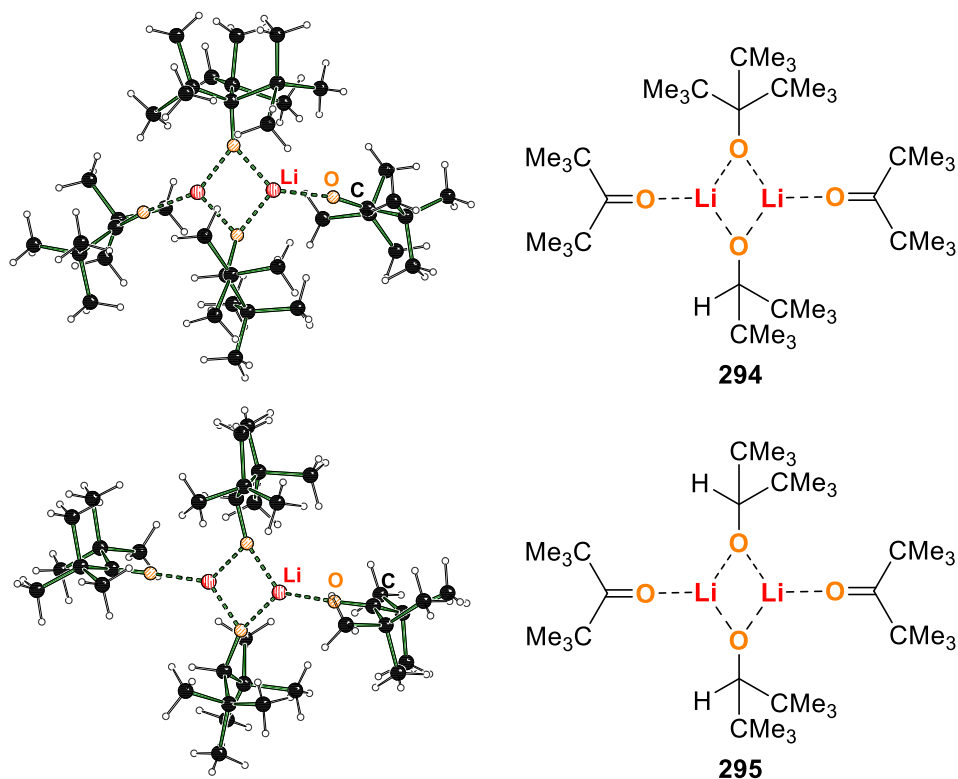
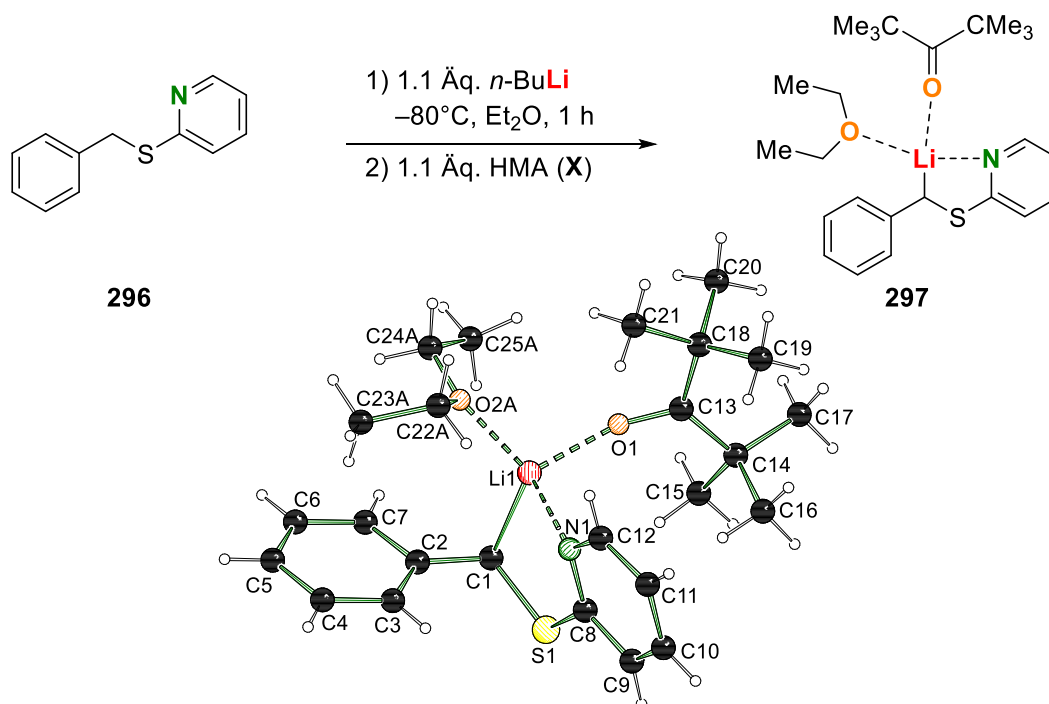


Abbildung 4.69: Molekülstrukturen im Festkörper der Co-Aggregationen **294** und **295** von Lithiumtri-*tert*-butylmethanolat, Lithiumdi-*tert*-butylmethanolat und Hexamethylaceton aus der eigenen Masterarbeit. Gemittelte

Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Ketonkoordinationen in **294**: Li–O 1.93, C–O 1.22, Li–O–C 165. Die Angabe der gemittelten Bindungslängen und -winkel der Ketonkoordinationen in **295** war auf Grund der geringen Qualität der Messung nicht möglich.^[16]

In der eigenen Masterarbeit wurde an diese Beobachtungen angeknüpft und die Stabilität des gebildeten Aggregates **293** und der entstehenden Ketonkoordination untersucht. Dabei zeigte sich, dass **293** bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil ist. Zudem konnten zwei weitere Molekülstrukturen verwandter Aggregate erhalten werden, bei denen sich Lithiumdi-*tert*-butylmethanolat anstelle des Lithiumalkoxids **292** in das dimere Aggregationsmuster einbaut. (s. Abbildung 4.69) Die Bildung des weiteren Lithiumalkoholats wurde dabei auf das Alter des verwendeten Lithiumalkyls sowie eine potentielle Verunreinigung im Substrat zurückgeführt und nicht weiter beachtet,^[16] bis im Rahmen der Dissertation die Stärke der Koordination des Hexamethylacetons (**156**) untersucht werden sollte.

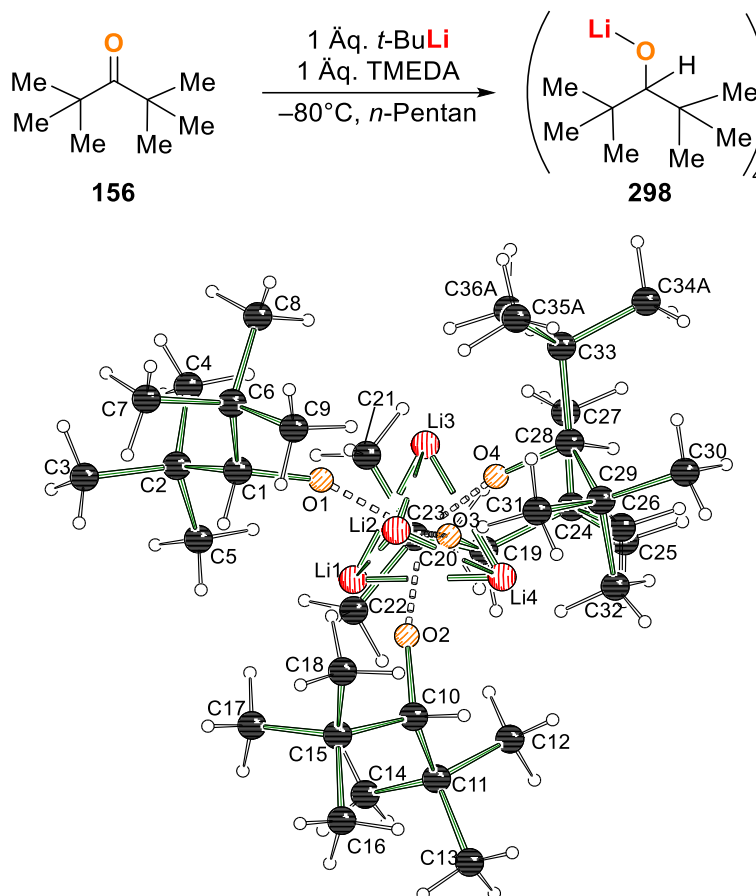
Dabei wurde ein Äquivalent TMEDA bei der Umsetzung von **156** mit *tert*-Butyllithium und somit die reaktive Spezies **198** eingesetzt. Ziel dieser Untersuchung war es den Liganden Hexamethylaceton in einer Vorkoordination an der reaktiven Spezies **198** zu isolieren. Dass dieses Vorhaben durchaus vielversprechend sein könnte, kann auf Grund einer Molekülstruktur von **297** von Frau R. SEYMEN aus der eigenen Arbeitsgruppe angenommen werden. Diese konnte bereits eine Vorkoordination des Hexamethylacetons im Rahmen der elektrophilen Umsetzung eines lithiierten Benzylthiopyridins erhalten (s. Schema 4.51).^[151]



Schema 4.51: Darstellung einer Vorkoordination **297** des Hexamethylacetons an eine lithiierte Spezies des Benzylthiopyridins (**296**) von Frau RANA SEYMEN aus der eigenen Arbeitsgruppe sowie deren Molekülstruktur und das entsprechende Nummerierungsschema im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **297**: Li1–O1 1.937(3), Li1–O2A 1.919(6), O1–C13 1.2195(17), C13–O1–Li1 159.81(12). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): Et₂O [O2, C22, C23, C24, C25; A : B = 0.625(4) : 0.375(4)].^[151]

Mit dem Ziel eine weitere, isolierte Koordination des Hexamethylacetons (**156**) zu erhalten, wurde **156** auf -80 °C mit je einem Äquivalent TMEDA und *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan vermischt und die entstehende rote Lösung zur Kristallisation auf -80 °C gelagert. Nach etwa einer Woche waren farblose, dünne Nadeln zu beobachten, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Dabei konnte die bereits literaturbekannte Molekülstruktur des Lithiumdi-*tert*-butylmethanols **298** erhalten werden. Jedoch stellten MULVEY *et al.* das Lithiumdi-*tert*-butyl-

methanol über eine Zersetzung eines lithiierten N-CH₂-Amids dar, bei der Lithiumhydrid entstand, welches durch Hexamethylaceton abgefangen wurde. Verbindung **298** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von -80 °C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*n* in Form von farblosen Nadeln. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Schema 4.52).^[159]



Schema 4.52: Darstellung des Lithiumdi-*tert*-butylmethanols aus Hexamethylaceton bei der Verwendung der reaktiven Mischung aus *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA sowie die Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **298** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **298**: O1–Li1 1.945(2), O1–Li2 1.948(2), O1–Li3 1.897(2), O1–C1 1.4091(13), O2–Li1 1.895(2), O2–Li2 1.907(2), O2–Li4 1.957(2), O2–C10 1.4092(14), O3–Li1 1.941(2), O3–Li3 1.947(2), O3–Li4 1.944(2), O3–C19 1.4145(13), O4–Li2 1.894(2), O4–Li3 1.931(2), O4–Li4 1.955(2), O4–C28 1.4095(14), Li2–Li1–Li3 60.07(8), Li2–Li1–Li4 59.44(7), Li3–Li1–Li4 60.62(8), Li1–Li2–Li3 59.71(6), Li1–Li2–Li4 59.67(6), Li3–Li2–Li4 60.58(8), Li1–Li3–Li2 60.22(7), Li1–Li3–Li4 59.34(6), Li2–Li3–Li4 59.07(7), Li1–Li4–Li2 60.04(8), Li1–Li4–Li3 60.90(7), Li2–Li4–Li3 60.35(6). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): *t*-Bu [C34, C35, C36; A : B = 0.719(14) : 0.281(14)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.30.

Strukturell weist **298** keine Besonderheiten auf. Die zentralen Lithiumkationen bauen einen weitestgehend symmetrischen Tetraeder auf, der keine sonderliche Verzerrung aufweist, was an den Li–Li–Li-Winkeln von jeweils nahezu exakt 60° zu erkennen ist. Auch die anionischen Zentren sind gleichmäßig auf den Flächen angeordnet und bilden O–Li-Ionenkontakte von durchschnittlich 1.93 Å aus, wobei diese in einem Bereich von 1.894(2) Å bis 1.957(2) Å wenig schwanken.

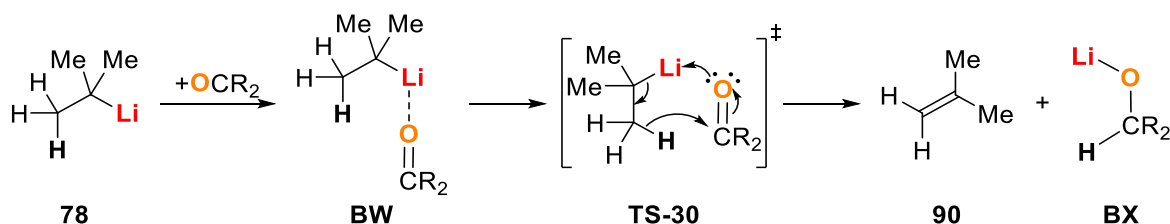
Die Besonderheit dieser Struktur ist, dass weder der Ligand TMEDA noch das Hexamethylaceton, wie in **298** in die Struktur des Lithiumalkoholates eingebaut ist. Alle Lithiumkationen weisen zwar jeweils eine prinzipiell freie Koordinationsstelle auf, dennoch wird diese nicht durch einen der Liganden besetzt. Der Grund dafür findet sich vermutlich in dem hohen sterischen Anspruch des 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-ylrestes am anionischen Sauerstoffzentrum. Zudem liegt nahe, dass bei Ausbildung dieser Molekülstruktur von **298** eine geringe Menge an Hexamethylaceton in der

Reaktionslösung vorliegt, da sonst voraussichtlich die dimere Molekülstruktur von **295** gebildet werden würde. Somit lässt sich festhalten, dass die Verwendung des Liganden TMEDA einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die zwischenzeitliche Stabilisierung der lithiierten Intermediate hat, welcher nach Ablauf der Reaktion jedoch wieder schwindet.

Zudem wurde an dieser Stelle die Qualität des verwendeten Lithiumalkyls und des Hexamethylacetons in Frage gestellt, da für die Bildung des Alkoholats **298** bisher angenommen wurde, dass eines dieser beiden Reagenzien verunreinigt vorliegen müsse. Nachdem die Qualität beider Reagenzien überprüft und für gut befunden wurde, wurde die Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) mit einem Äquivalent TMEDA und frischem *tert*-Butyllithium wiederholt und kam zu dem exakt selben Ergebnis. Somit zeigt sich durch die Verwendung des Liganden TMEDA nun ein weiterer Effekt. Neben der vermuteten Umsatzsteigerung, schien sich auch die Selektivität der Reaktion zu verändern. Aus diesen Beobachtungen wurde abgeleitet, dass es sich bei der Bildung des Alkoholats **298** aus HMA mit *t*-BuLi und TMEDA um eine Lithiumhydrid-Transferreaktion handeln muss, welche im folgenden Kapitel vorgestellt und genauer untersucht wird.

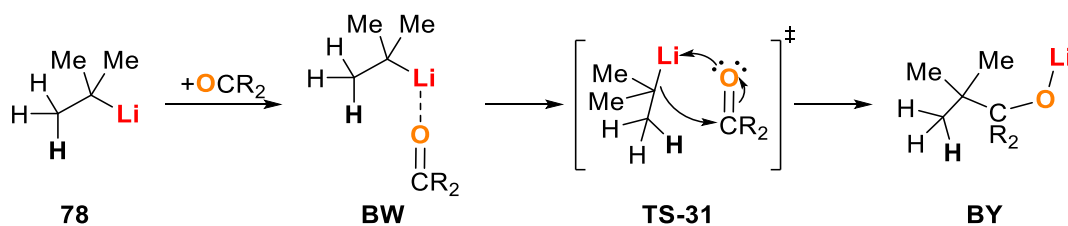
4.4.1 Die Li–H-Transferreaktion

Die Lithiumhydrid-Transferreaktion wird als eine konzertierte Reaktion angenommen, die aus einer Lithiumhydrid-Spaltung ausgehend von einem Lithiumalkyl und einer gleichzeitig ablaufenden Lithiumhydrid-Addition an ein Substrat besteht. Da dieser Reaktionstyp abgesehen von der Darstellung von sterisch anspruchsvollen Lithiumtriorganoborhydriden weitestgehend unbekannt ist, wird der hypothetische Reaktionsmechanismus in Schema 4.53 schematisch dargestellt.^[80,81]



Schema 4.53: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zum konzertierten Ablauf der Lithiumhydrid-Transferreaktion ausgehend von *tert*-Butyllithium mit einem Keton. R = Alkyl.

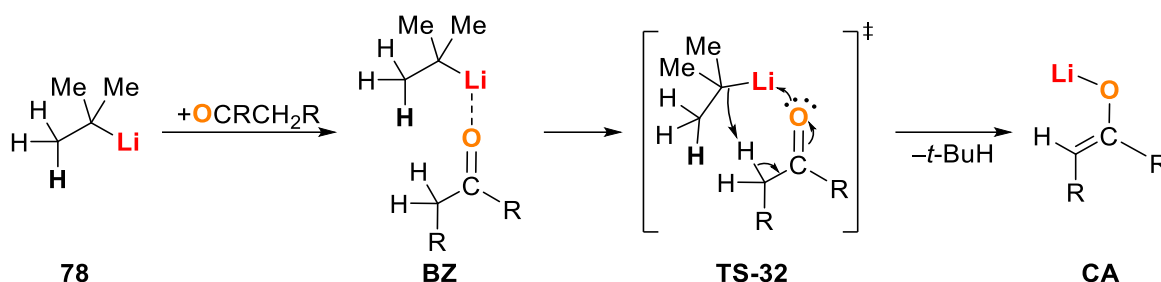
Der Reaktionsmechanismus der Li–H-Transferreaktion verläuft zunächst über eine Vorkoordination **BW** gemäß dem CIP-Effekt. Ausgehend von **BW** bildet sich in einem konzertierten Reaktionsschritt über einen fünfgliedrigen Übergangszustand **TS-30** bzw. einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Berücksichtigung des hydridischen Wasserstoffes das Lithiumhydrid-Transferprodukt, welches in diesem Fall ein Lithiumalkoxid **BX** darstellt. Gleichzeitig entsteht aus dem vorherigen carbanionischen Rest die entsprechende ungesättigte Alkenverbindung **90**. Dieses Koppelprodukt konnte im Fall der Darstellung der Lithiumtriorganoborhydride von BROWN *et al.* nachgewiesen werden.^[81]



Schema 4.54: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zum konzertierten Ablauf der Additionsreaktion ausgehend von *tert*-Butyllithium an eine Carbonylverbindung **BY**. R = H, Alkyl.

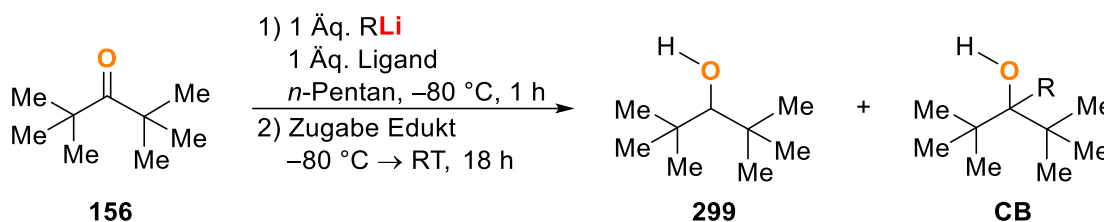
Auf Basis dieses Reaktionsmechanismus sollte der Ablauf der Li–H-Transferreaktion bevorzugt ablaufen, wenn sich der carbanionische Rest und die Carbonylfunktion in der Vorkoordination möglichst nahe sind, ohne dass dabei ein passender Winkel für eine Additionsreaktion entsteht. Diese Reaktion läuft prinzipiell über einen analogen Reaktionsmechanismus, wobei im Übergangszustand **TS-31** ein viergliedriger Ring ausgebildet wird (s. Schema 4.54).

Zusätzlich zu den beiden gezeigten Reaktionstypen der Additionsreaktion und der Li–H-Transferreaktion ist auch die Deprotonierung am α -Kohlenstoffzentrum zur Carbonylfunktion möglich bei der über einen fünf- bzw. sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-32** das entsprechende Enolat **CA** gebildet wird. Da dieser Reaktionstyp im Fall des Hexamethylacetons auf Grund des fehlenden Protons an beiden α -Kohlenstoffzentren nicht möglich ist, muss dieser Reaktionsweg zunächst nicht in Betracht gezogen werden, wird allerdings der Vollständigkeit halber in Schema 4.55 dargestellt.



Schema 4.55: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zum konzertierten Ablauf der Deprotonierung einer Carbonylverbindung mit *tert*-Butyllithium zur Bildung des Enolats **CA**. R = H, Alkyl.

Da bereits einer der möglichen Reaktionswege durch die Verwendung des Hexamethylacetons (**156**) als Substrat unterdrückt werden konnte, wurde die Konkurrenzsituation zwischen der Li–H-Transferreaktion und der Additionsreaktion experimentell untersucht. Dazu wurden unterschiedliche Lithiumalkyle sowie unterschiedliche, chelatisierende Liganden in *n*-Pentan bei -80°C vorgelegt und nach einer Stunde mit **156** versetzt. Bei der Zugabe des Hexamethylacetons (**156**) färbte sich die Lösung deutlich rot. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut wurde, wurde die nun farblose Rohproduktmischung unter atmosphärischen Bedingungen in ungetrocknetem Ether aufgenommen und ohne weitere Aufreinigung per GC/EI-MS-Analyse untersucht. (s. Schema 4.56)



Schema 4.56: Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) mit unterschiedlichen Lithiumalkylen und chelatisierenden Liganden. R = *t*-Bu, *sec*-Bu, *i*-Pr, *n*-Bu; Ligand = ohne, TMEDA, *N,N,N,N*-Tetraäthylethyldiamin (kurz: TEEDA), (*R,R*)-TMEDA, PMDTA, [12]-Krone-4.

Durch die Aufnahme im ungetrockneten Ether wurden alle vorliegenden lithiierten Intermediate hydrolysiert, sodass anstatt der entstandenen Lithiumalkoxide die entsprechenden Carbinole nachgewiesen werden konnten. Insgesamt wurden vier Lithiumalkyle mit unterschiedlich starkem sterischem Anspruch verwendet. Diese waren, nach abnehmendem sterischem Anspruch sortiert, *tert*-Butyllithium > *sec*-Butyllithium > *iso*-Propyllithium > *n*-Butyllithium. Die verwendeten Liganden TMEDA (**5**), TEEDA (**302**), (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**7**], PMDTA (**301**) und [12]-Krone-4 (**300**) ergeben nach abnehmendem sterischem Anspruch sortiert die in Abbildung 4.70 gezeigte Reihenfolge. Zudem erfolgte ebenfalls die Umsetzung ohne die Verwendung eines Liganden.

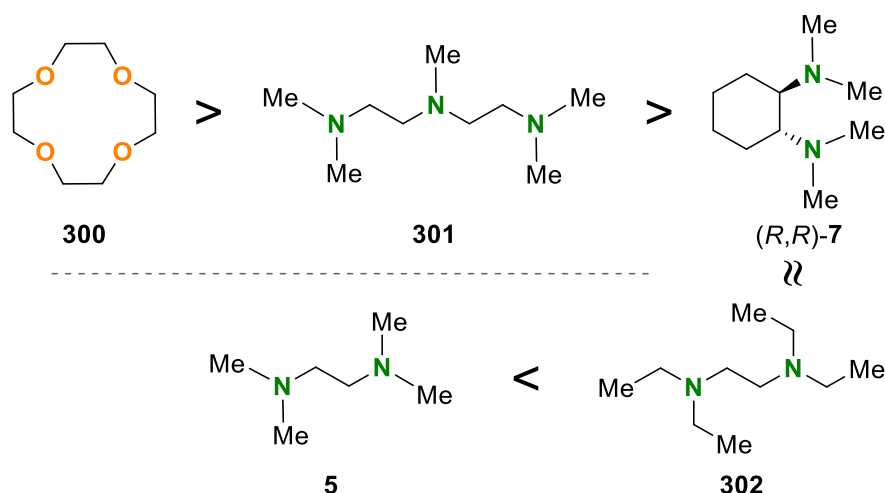


Abbildung 4.70: Verwendete Liganden TMEDA (**5**), TEEDA (**302**), (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**7**], PMDTA (**301**) und [12]-Krone-4 (**300**) in der Reihenfolge ihres sterischen Anspruchs sortiert.

In den GC/EI-MS-Analysen konnten jeweils maximal vier Verbindungen identifiziert werden. Dabei handelte es sich um die Liganden, das Edukt **156**, das Di-*tert*-butylmethanol (**299**) und das entsprechende Additionsprodukt **CA**. Alle möglichen Additionsprodukte sind in Abbildung 4.71 gezeigt.

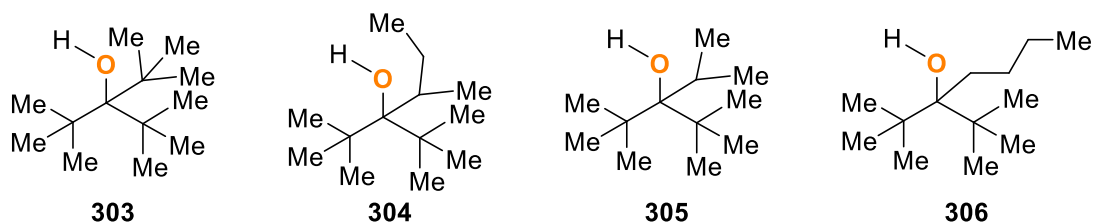


Abbildung 4.71: In den GC/EI-MS-Analysen identifizierte Additionsprodukte der Lithiumalkyle *tert*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium und *n*-Butyllithium.

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen nach den Textblöcken 4.1 und 4.2 ergab die in Tabelle 4.19 gezeigten Verhältnisse von **299** zu **CA** und die entsprechenden Umsätze bezogen auf das Edukt.

Tabelle 4.19: Verhältnisse des Di-*tert*-butylmethanols (**299**) zum entsprechenden Additionsprodukt **CA** aus den Umsätzen von HMA mit unterschiedlichen Lithiumalkylen und Liganden in *n*-Pentan. Die Umsätze der Reaktionen sind in Klammern angegeben. Die Lithiumalkyle sind nach steigendem sterischem Anspruch des Alkylansions von links nach rechts sortiert. Die Abfolge der Liganden erfolgt ebenfalls nach steigendem sterischem Anspruch von oben nach unten.

Ligand \ RLi	<i>n</i> -BuLi	<i>i</i> -PrLi	<i>sec</i> -BuLi	<i>t</i> -BuLi
–	– ^a	<5 : 95 ^b (80%)	<5 : 95 ^b (90%)	50 : 50 (60%)
TMEDA (5)	– ^a	30 : 70 (70%)	40 : 60 (90%)	45 : 55 (60%)
TEEDA (302)	– ^a	30 : 70 (60%)	25 : 75 (85%)	65 : 35 (60%)
(<i>R,R</i>)-TMCDA [(<i>R,R</i>)-7]	– ^a	35 : 65 (75%)	45 : 55 (>95%)	65 : 35 (75%)
PMDTA (301)	<5 : 95 ^b (70%)	65 : 35 (50%)	90 : 10 (70%)	95 : 5 (60%)
[12]-Krone-4 (300)	<5 : 95 ^b (85%)	<5 : 95 ^b (75%)	<5 : 95 ^b (85%)	50 : 50 (60%)

^a Versuche wurden auf Grund der Ergebnisse mit dem Liganden PMDTA nicht durchgeführt. ^b Es waren keine Spuren des Di-*tert*-butylmethanols (**299**) zu beobachten.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der GC/EI-MS-Analysen in Tabelle 4.19 fällt auf, dass durch die Kombination eines sterisch anspruchsvollen Liganden mit einem sterisch anspruchsvollem Alkylanion des eingesetzten Lithiumalkyls die Lithiumhydrid-Transferreaktion bevorzugt wird. Dabei

zeigt sich die höchste Selektivität des Li–H-Transfers bei der Verwendung des Liganden PMDTA und dem *tert*-Butyllithium. Da selbst mit PMDTA als Ligand *n*-Butyllithium keine Spuren des Li–H-Transferproduktes **299** bilden konnte, wurden die Additionsreaktionen unter Verwendung der weniger sterisch anspruchsvollen Liganden nicht durchgeführt.

Bei der Verwendung des *iso*-Propyllithiums konnte ein ähnlich starker Effekt der drei Diamine **5**, (*R,R*)-**7** und **302** auf die Veränderung der Selektivität beobachtet werden. Dabei konnte die Bildung von Di-*tert*-butylmethanol (**299**) jeweils zu etwa 30% beobachtet werden. Durch den Wechsel des Liganden auf das Triamin **301** stieg der Anteil von **299** in der Produktverteilung auf gut das Doppelte an. Das sterisch etwas anspruchsvollere *sec*-Butylanion zeigt einen stärkeren Einfluss der Liganden auf die Selektivitäten. Während ohne Verwendung eines Liganden keine Spuren von **299** zu detektieren waren, zeigt *sec*-Butyllithium mit dem Liganden PMDTA eine Selektivität von gut 90% zugunsten der Bildung des Li–H-Transferproduktes **299**. Die Verwendung des *sec*-Butyllithiums zeigt zudem mit durchschnittlich 85% den höchsten Umsatz. Erstaunlich ist, dass bei der Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) mit TEEDA und *sec*-Butyllithium die Selektivität stärker zu Gunsten der Additionsreaktion als bei der Verwendung des Liganden TMEDA ausgeprägt ist. Das einzige Lithiumalkyl, welches bereits ohne die Verwendung eines Liganden in der Lage ist, eine Lithiumhydrid-Transferreaktion mit Hexamethylacetone (**156**) einzugehen, ist *tert*-Butyllithium, welches gleichzeitig das sterisch anspruchsvollste Carbanion aufweist. Mit jedem Liganden zeigt *t*-BuLi die höchste Tendenz zur Bildung des Carbinols **299**, woraus sich die Abhängigkeit der Reaktionsselektivität aus der sterischen Situation in der Vorkoordination ableiten lässt.

Entgegen der Erwartungen führt der Einsatz des Liganden [12]-Krone-4, welcher auf Grund seiner vier Koordinationsstellen den höchsten sterischen Anspruch an die Koordinationsumgebung des Lithiums stellen sollte, zu nahezu keiner Veränderung der Produktverhältnisse oder der Umsätze. Dies deutet darauf hin, dass der Kronenether entweder nicht zu einer Deaggregation der Lithiumalkyle führt oder das Lithium so stark koordiniert, dass dieses teilweise abgelöst ist und separate Ionenpaare angenommen werden können. Für den zweiten Erklärungsansatz spricht, dass etwa 62% aller Molekülstrukturen der CSD (*Cambridge Structural Database*) welche ein von [12]-Krone-4 koordiniertes Lithiumkation enthalten, dieses in der Form des C₁₆H₃₂O₈Li⁺-Strukturmotivs **308** abgelöst vom jeweiligen Anion aufweisen (s. Abbildung 4.72).^[160]

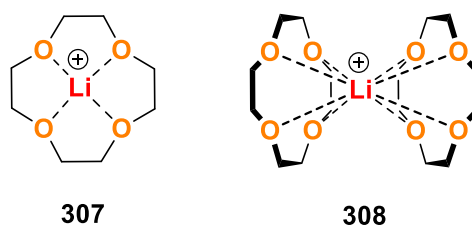


Abbildung 4.72: Strukturmodelle zur Suche von Molekülstrukturen in der CSD. Die Suche am 03.08.2023 um 14.20 Uhr ergab 320 Treffer für Strukturmotiv **307** und 199 Treffer für Strukturmotiv **308**.^[160]

Jedoch ist anzumerken, dass für das Ablösen jedes Lithiumkations zwei Äquivalente des Kronenethers **300** nötig sind, welche in den experimentellen Studien nicht zur Verfügung standen. Zudem wäre davon auszugehen, dass „freie Anionen“ in der Reaktionslösung eine andere Selektivität als die Lithiumalkylaggregate ohne Verwendung eines Liganden aufweisen müssten. Folglich liegt nahe, dass der große Ligand [12]-Krone-4 ohne den Zusatz anderer Liganden nicht in der Lage ist die parentalen Aggregate der Lithiumalkylreagenzien aufzubrechen, woraus sich die Analogie der experimentellen Ergebnisse ergibt.

Nachdem bereits die Abhängigkeit der Reaktionsselektivität von der sterischen Situation in der Vorkoordination abgeleitet wurde, soll diese anhand von quantenchemischen Berechnungen bestätigt und quantifiziert werden. Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen zur Li–H-Transferreaktion sind im folgenden Kapitel zusammengetragen.

4.4.1.1 Quantenchemische Berechnungen

Für eine ausgiebige, quantenchemische Betrachtung der konkurrierenden Reaktionspfade bei der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Lithiumalkylen in Gegenwart von chelatisierenden Liganden wurden Hexamethylaceton und Aceton als zu untersuchende Substrate verwendet. Zudem wurde der sterische Anspruch des Liganden durch die Verwendung von TMEDA und PMDTA variiert. Zuletzt erfolgte auch eine Variation des Lithiumalkyls. Dabei wurden *tert*-Butyllithium, *iso*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, *n*-Propyllithium und Ethyllithium verwendet, welche in Abbildung 4.73 dargestellt sind.

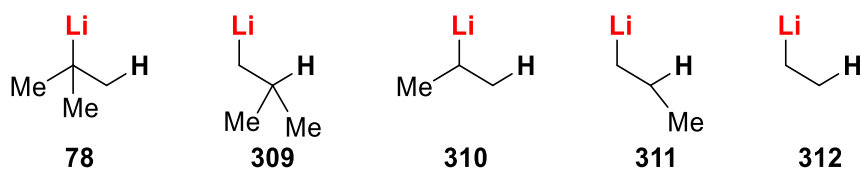
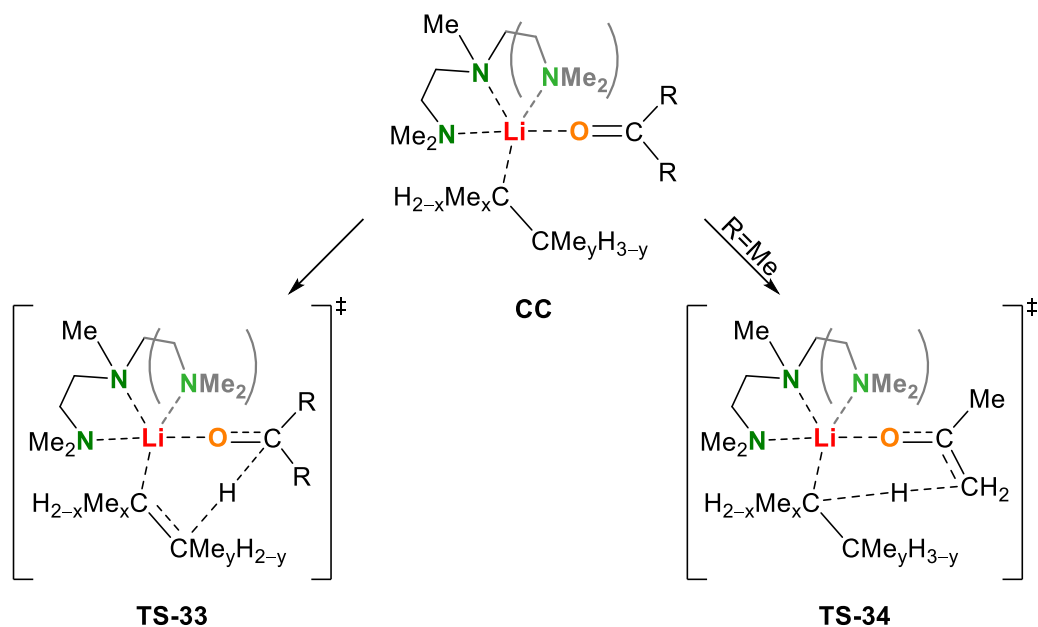


Abbildung 4.73: Eingesetzte Lithiumalkyle für die quantenchemischen Berechnungen der konkurrierenden Reaktionspfade an den Carbonylverbindungen HMA und Aceton.

Wie in den schematischen Reaktionsmechanismen angenommen, wird für den Ablauf der unterschiedlichen Reaktionen stets eine Vorkoordination durch die Carbonylfunktion verwendet. Ausgehend von der monomeren, reaktiven Spezies **198** aus *tert*-Butyllithium und TMEDA wurde für die Vorkoordination mit den jeweiligen Carbonylverbindungen ebenfalls eine monomere Spezies angenommen. Selbiges gilt für die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren PMDTA-Liganden. Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu erreichen, erfolgten die Bildungen der Vorkoordinationen der übrigen Lithiumalkyle analog zum *tert*-Butyllithium. Die allgemeine Vorkoordination **CC** und die daraus resultierenden Übergangszustände der Lithiumhydrid-Transferreaktion und der Enolatbildung sind in Schema 4.57 dargestellt.



Schema 4.57: Berechnete Übergangszustände der Li-H-Transferreaktion **TS-33** und der Enolatbildung **TS-34** am Aceton ausgehend von derselben Vorkoordination **CC**. $2 \leq x \leq 0$; $2 \leq y \leq 0$; R = Me, *t*-Bu.

Der Ablauf der Additionsreaktionen sollte ebenfalls untersucht werden. Allerdings war der Erhalt einer Übergangsstruktur auch durch den Einsatz von geometrischen Einschränkungen während der Optimierungen nicht möglich und jegliche Berechnung ergab eine produktähnliche Struktur. Auch der Wechsel auf das, quantenchemisch einfacher zu beschreibende, Methylithium brachte nicht den

gewünschten Erfolg des Erhalts einer Übergangsstruktur. Aus diesem Grund wird die Barriere für diese Reaktion ausgehend von einer zuverigen Rotation des Alkylrestes, welcher ebenfalls nicht bestimmbar war, äußerst gering sein. Zudem liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Übergangszustand der Additionsreaktion um einen produktnahen Übergangszustand handelt, woraus sich eine Einschätzung der energetischen Lage aus einem Vergleich der jeweiligen, lithiierten Intermediate ergeben könnte.

Zur Stabilisierung der lithiierten Intermediate wurden diese als monomere Spezies mit dem jeweiligen Polyaminliganden angenommen. Diese Struktur passt nicht zu den im Festkörper vorgefundenen Aggregaten, stellt jedoch einen übergangszustandsnahen Zustand dar, welcher zumindest kurzzeitig in der Reaktionslösung vorliegen sollte. Zudem lassen sich stärker Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse schließen, wenn alle lithiierten Intermediate in gleicher Form stabilisiert werden. Da es das klare Ziel war, einen übergangszustandsnahen Zustand zu erhalten, wurden im Fall der Li–H-Transferreaktionen und der Deprotonierungen zum Enolat die jeweiligen Koppelprodukte in räumlicher Nähe zum lithiierten Intermediat gehalten und mit diesem gemeinsam geometrieoptimiert. Somit ergeben sich die in Abbildung 4.74 angegebenen lithiierten Intermediate.

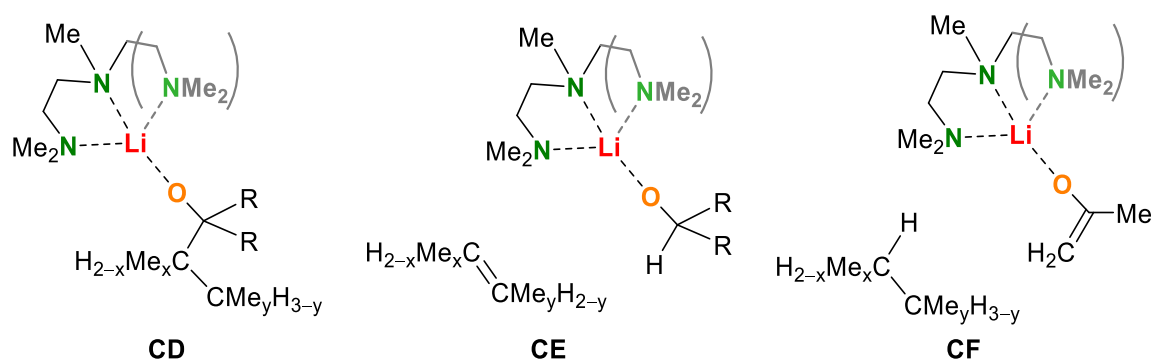


Abbildung 4.74: Lithiierte Intermediate der Additionsreaktion **CD**, des Lithiumhydrid-Transfers **CE** und der Enolatbildung **CF** jeweils in räumlicher Nähe zum entsprechenden Koppelprodukt. $2 \leq x \leq 0$; $2 \leq y \leq 0$; R = Me, *t*-Bu.

Die erhaltenen Geometrien der lithiierten Intermediate und auch der entsprechenden Übergangsstrukturen und Vorkoordinationen zeigten allesamt keine strukturellen Auffälligkeiten und lassen sich gut durch die entsprechenden Strukturen in Schema 4.57 und Abbildung 4.74 beschreiben. Bei den Intermediaten, welche in räumlicher Nähe zu den jeweiligen Koppelprodukten modelliert und optimiert wurden, konnte eine Orientierung des Koppelproduktes beobachtet werden, welche in starker Analogie zum entsprechenden Übergangszustand steht. Da die konkurrierenden Reaktionsverläufe über die gleichen Vorkoordination **CC** ablaufen, wurden die Enthalpien der Übergangszustände **TS-33** und **TS-34** und der lithiierten Intermediate **CD**, **CE** und **CF** für den in Tabelle 4.20 gezeigten Vergleich auf die Energie der Vorkoordination bezogen.

Insgesamt zeigt sich bei dem Vergleich der Energiebarrieren der Übergangszustände, dass die Bildung eines Enolats ausgehend von Aceton in jedem Fall bevorzugt ablaufen sollte. Dabei zeigte sich eine durchschnittliche Bevorzugung des Übergangszustandes **TS-34** von $-25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ unabhängig vom verwendeten Liganden oder Lithiumalkyl. Dementsprechend sollte eine Li–H-Transferreaktion in Gegenwart eines gut zugänglichen Protons in α -Position zur Carbonylfunktion nicht ablaufen. Im weiteren Vergleich der lithiierten Intermediate **CE** und **CF** zeigte sich die Bildung des Enolats **CF** gegenüber dem Li–H-Transfer ebenfalls um $-34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $-84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Grundsätzlich kann hier der Trend beobachtet werden, dass der energetische Unterschied der Intermediate mit abnehmender Sterik des Lithiumalkyls steigt. Zudem stabilisiert PMDTA das entstehende Enolat deutlich stärker als TMEDA. Für die Lithiumhydrid-Transferreaktion an Aceton lässt sich der Trend erkennen, dass eine hohe Sterik am

α -Kohlenstoffzentrum, an welchem das Hydrid abgespalten wird, die Energiebarriere senkt. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass im Übergangszustand eine partiell positive Ladung an diesem α -Kohlenstoffzentrum gebildet wird, welche durch die benachbarten Methylgruppen stärker stabilisiert werden kann.

Tabelle 4.20: Relative Enthalpien der konkurrierenden Reaktionsabläufe der Lithiumhydrid-Transferreaktion, der Enolatbildung und der Additionsreaktion an Hexamethylaceton und Aceton unter Verwendung verschiedener Lithiumalkyle und der Liganden TMEDA sowie PMDTA. Alle Energien beziehen sich auf die entsprechende Vorkoordination **CC**. Der Li-H-Transfer verläuft über **TS-33** zu **CE**. Die Enolatbildung kann nur mit dem Substrat Aceton durchgeführt werden und beinhaltet **TS-34** und das Intermediat **CF**. Im Fall der Additionsreaktion wird nur das entsprechende Intermediat **CD** angegeben. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p).

Reaktionsschritt	TMEDA		PMDTA	
	HMA	Aceton	HMA	Aceton
RLi = <i>t</i>-BuLi / x = 2, y = 0				
TS-33	45 kJ · mol ⁻¹	43 kJ · mol ⁻¹	45 kJ · mol ⁻¹	53 kJ · mol ⁻¹
TS-34	–	15 kJ · mol ⁻¹	–	17 kJ · mol ⁻¹
CD	–54 kJ · mol ⁻¹	–175 kJ · mol ⁻¹	–85 kJ · mol ⁻¹	–206 kJ · mol ⁻¹
CE	–118 kJ · mol ⁻¹	–113 kJ · mol ⁻¹	–130 kJ · mol ⁻¹	–121 kJ · mol ⁻¹
CF	–	–154 kJ · mol ⁻¹	–	–189 kJ · mol ⁻¹
RLi = <i>i</i>-PrLi / x = 1, y = 0				
TS-33	35 kJ · mol ⁻¹	36 kJ · mol ⁻¹	26 kJ · mol ⁻¹	38 kJ · mol ⁻¹
TS-34	–	17 kJ · mol ⁻¹	–	18 kJ · mol ⁻¹
CD	–106 kJ · mol ⁻¹	–177 kJ · mol ⁻¹	–146 kJ · mol ⁻¹	–208 kJ · mol ⁻¹
CE	–103 kJ · mol ⁻¹	–104 kJ · mol ⁻¹	–119 kJ · mol ⁻¹	–111 kJ · mol ⁻¹
CF	–	–153 kJ · mol ⁻¹	–	–181 kJ · mol ⁻¹
RLi = EtLi / x = 0, y = 0				
TS-33	27 kJ · mol ⁻¹	34 kJ · mol ⁻¹	19 kJ · mol ⁻¹	28 kJ · mol ⁻¹
TS-34	–	6 kJ · mol ⁻¹	–	3 kJ · mol ⁻¹
CD	–120 kJ · mol ⁻¹	–166 kJ · mol ⁻¹	–153 kJ · mol ⁻¹	–190 kJ · mol ⁻¹
CE	–86 kJ · mol ⁻¹	–74 kJ · mol ⁻¹	–98 kJ · mol ⁻¹	–86 kJ · mol ⁻¹
CF	–	–143 kJ · mol ⁻¹	–	–170 kJ · mol ⁻¹
RLi = <i>n</i>-PrLi / x = 0, y = 1				
TS-33	30 kJ · mol ⁻¹	32 kJ · mol ⁻¹	25 kJ · mol ⁻¹	26 kJ · mol ⁻¹
TS-34	–	9 kJ · mol ⁻¹	–	–5 kJ · mol ⁻¹
CD	–114 kJ · mol ⁻¹	–160 kJ · mol ⁻¹	–145 kJ · mol ⁻¹	–191 kJ · mol ⁻¹
CE	–94 kJ · mol ⁻¹	–95 kJ · mol ⁻¹	–101 kJ · mol ⁻¹	–103 kJ · mol ⁻¹
CF	–	–138 kJ · mol ⁻¹	–	–173 kJ · mol ⁻¹
RLi = <i>i</i>-BuLi / x = 0, y = 2				
TS-33	53 kJ · mol ⁻¹	29 kJ · mol ⁻¹	37 kJ · mol ⁻¹	24 kJ · mol ⁻¹
TS-34	–	12 kJ · mol ⁻¹	–	3 kJ · mol ⁻¹
CD	–90 kJ · mol ⁻¹	–144 kJ · mol ⁻¹	–126 kJ · mol ⁻¹	–179 kJ · mol ⁻¹
CE	–100 kJ · mol ⁻¹	–104 kJ · mol ⁻¹	–111 kJ · mol ⁻¹	–118 kJ · mol ⁻¹
CF	–	–138 kJ · mol ⁻¹	–	–170 kJ · mol ⁻¹

Ein weiterer Trend ist, dass bei Verringerung der Sterik am carbanionischen Zentrum ebenfalls die Energiebarriere des Übergangszustandes **TS-34** sinkt. Auch hier lässt sich der Trend anhand der Polaritätsveränderung im Übergangszustand erklären. Durch den Transfer des Lithiumkations auf das Carbonylsauerstoff verringert sich die Stabilisierung der negativen Ladung am carbanionischen Zentrum, welches im tertiären Fall die geringste Stabilität aufweist und so mit einer höheren Energiebarriere für die Ausbildung des Übergangszustands verbunden ist.

Auch bei der Betrachtung des Li–H-Transfers an das Hexamethylaceton kann der zweite Trend beobachtet werden. Jedoch steigt die Energiebarriere des Übergangszustandes **TS-33** mit dem zunehmenden sterischen Anspruch am α -Kohlenstoffzentrum ebenfalls an. Dies kann auf den sterischen Einfluss der *tert*-Butylgruppen zurückgeführt werden. Durch den Vergleich der Abstände des α -Kohlenstoffzentrums zum Carbonylkohlenstoffzentrum, was den Reaktionspfad des übertragenden Hydridwasserstoffes darstellt, wird deutlich, dass im Fall des *iso*-Butyllithiums eine signifikante Verlängerung dieses Abstandes auf etwa 2.83 Å zu beobachten ist. Bei der Verwendung der übrigen Lithiumalkyle werden α -C \cdots C=O Abstände im Bereich von 2.70 Å bis 2.76 Å beobachtet, wobei die höheren Werte für *n*-PrLi und *t*-BuLi beobachtet wurden. Zudem fällt auf, dass der Wechsel des Liganden von TMEDA zu PMDTA in der Regel zu einer Verringerung der Reaktionsbarriere des Übergangszustandes **TS-33** führt. Dies kann auf eine stärkere Absättigung der positiven Ladung des Lithiumkations zurückgeführt werden, welches im Übergangszustand einen seiner Koordinationskontakte löst.

Die Betrachtung der lithiierten Intermediate zeigt für nahezu jede Kombination an Carbonylverbindung, Ligand und Lithiumalkyl eine Bevorzugung des Intermediates **CD** der Additionsreaktion. Dabei ist der energetische Unterschied zum Enolat **CF** mit durchschnittlich $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vergleichsweise gering. Bezüglich des Acetons zeigt sich **CD** gegenüber dem Lithiumhydrid-Transferintermediat **CE** um durchschnittlich $-77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch bevorzugt. Dieser energetische Unterschied sinkt deutlich bei dem Wechsel der Carbonylverbindung auf das Hexamethylaceton. Zudem zeigt sich im Fall des *tert*-Butyllithiums eine deutliche Bevorzugung des Li–H-Transferintermediates **CE** im Vergleich zum Intermediat **CD** der Additionsreaktion. Auch bei Verwendung des *iso*-Butyllithiums und des *iso*-Propyllithiums jeweils mit dem Liganden TMEDA sind die erhaltenen Intermediate **CD** und **CE** energetisch recht nah beieinander. Durch die Verwendung des Liganden PMDTA steigt die energetische Bevorzugung von **CD** jedoch wieder.

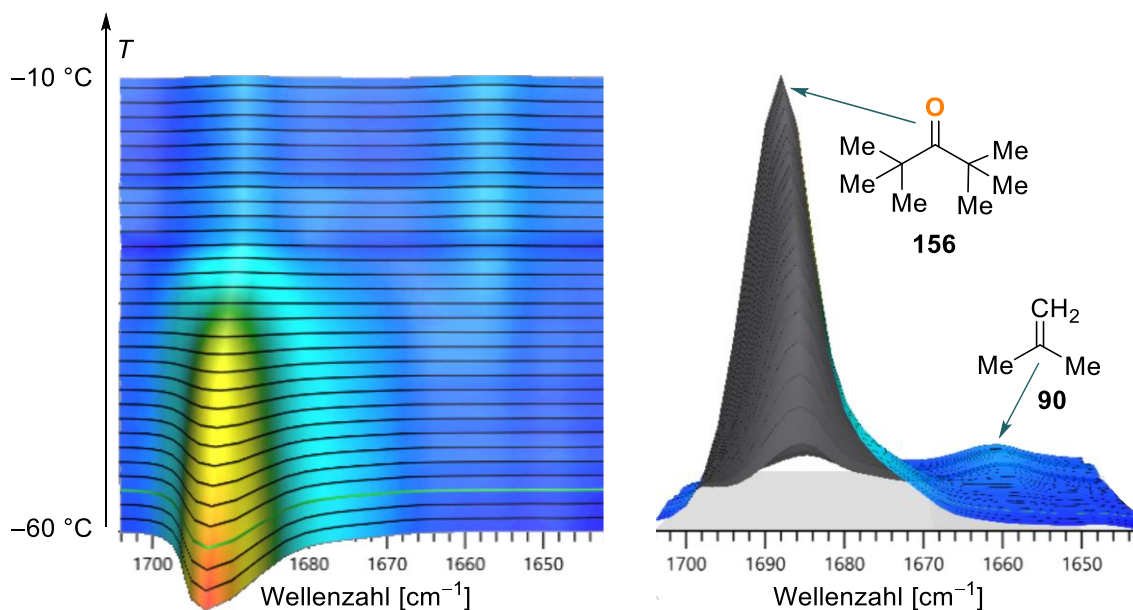
Beim Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse fällt auf, dass der Trend der höheren Sterik am carbanionischen Zentrum gegenläufig ist. Im experimentellen Fall ist zumindest ein sekundäres Carbanion nötig um eine Li–H-Transferreaktion zu ermöglichen. In den quantenchemischen Berechnungen weisen die primären Carbanionen jedoch die geringsten Reaktionsbarrieren für diese Reaktion auf. Eine Erklärung für diese Diskrepanz lässt sich aus dem Vergleich der lithiierten Intermediate **CD** der Additionsreaktion und **CE** der Li–H-Transferreaktion ableiten, welche in den Fällen der primären und sterisch wenig anspruchsvollen Carbanionen stark auf der Seite des Intermediates **CD** liegen. Daraus müssten sich nach der Annahme eines intermediatnahen Übergangszustandes deutlich geringere Reaktionsbarrieren ergeben, welche den experimentell beobachteten Reaktionsverlauf erklären könnten. Die Verwendung sterisch deutlich weniger anspruchsvoller Carbonylverbindungen sollte im Regelfall nicht zu einer Li–H-Transferreaktion führen, da ein gut zugängliches Proton in α -Position zur Carbonylfunktion zu einer schnellen Bildung des entsprechenden Enolates ohne eine sonderlich hohe Reaktionsbarriere von maximal $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ führen sollte. Durch die Verwendung des Triaminliganden PMDTA wurde experimentell der Anteil der Li–H-Transferreaktion deutlich erhöht. In den quantenchemischen Berechnungen spiegelt sich dies unter Verwendung von HMA als Substrat in einer durchschnittlichen Verringerung der Reaktionsbarriere des Übergangszustandes **TS-33** von etwa $-8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wieder.

Um die Untersuchungen der Lithiumhydrid-Transferreaktion abzuschließen sollte zuletzt ein experimenteller Nachweis für den Reaktionsverlauf erfolgen. Auch nachdem alle Umsetzungen und die quantenchemische Studie bereits eindeutig zu dem Ergebnis kamen, dass das eingesetzte Lithiumalkyl die Quelle des Lithiumhydrids sein müsste, sollte dies über eine *in situ* Reaktionsverfolgung mittels FTIR-Spektroskopie untersucht werden. Durch die Echtzeitmessungen sollte es möglich sein das flüchtige Koppelprodukt *iso*-Buten in der Reaktionslösung nachzuweisen. Zudem kann über den Temperatursensor der FTIR-Sonde ebenfalls die genaue Reaktions-temperatur ermittelt werden.

4.4.1.2 *In situ* FTIR-Untersuchungen

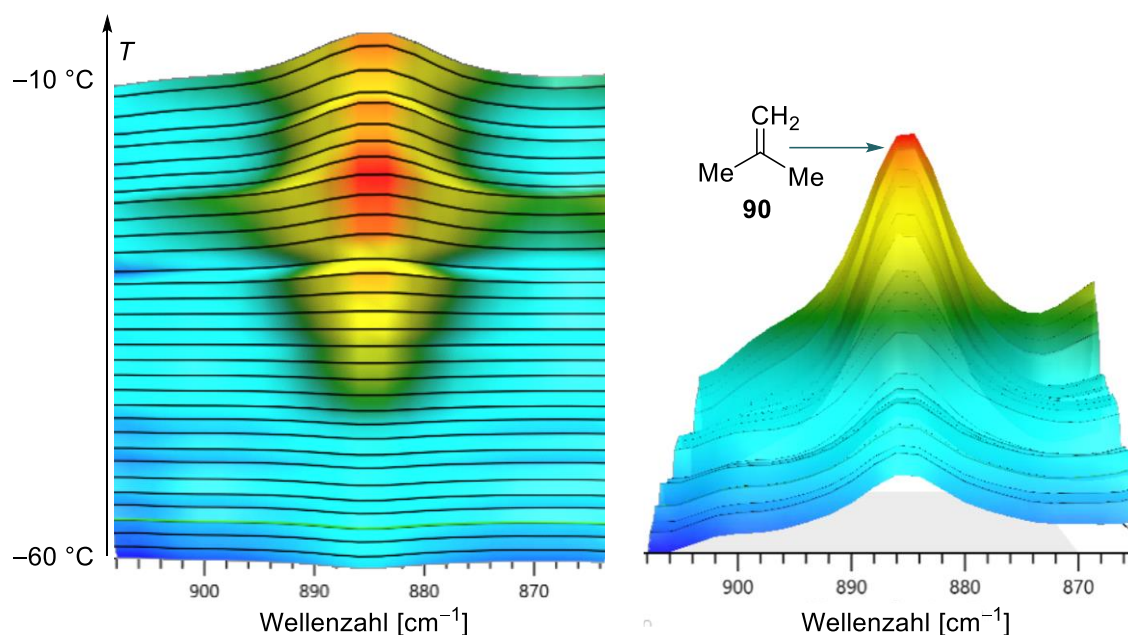
Für den Nachweis des beschriebenen Reaktionsverlaufes der Lithiumhydrid-Transferreaktion sollte diese *in situ* verfolgt werden. Um die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Nachweises möglichst zu erhöhen, wurden für die Umsetzung des Hexamethylacetons *tert*-Butyllithium als Lithiumalkyl und PMDTA als Ligand verwendet. Dazu wurde die Reaktion ausgehend von jeder eingesetzten Komponente mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie verfolgt. Ziel dieser Vorgehensweise war der Erhalt von isolierten Spektren der drei Reaktionspartnern, um Veränderungen während des Reaktionsverlaufes besser detektieren zu können. Die Umsetzungen wurden jeweils in *n*-Pentan durchgeführt und auf einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ begonnen. Nach drei Stunden auf dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktanden wurden in den folgenden drei Reihenfolgen eingesetzt: 1) *t*-BuLi, PMDTA, HMA; 2) PMDTA, *t*-BuLi, HMA; 3) HMA, PMDTA, *t*-BuLi. Bei der Auswahl der Reihenfolgen war wichtig, dass zu keinem Zeitpunkt die Carbonylverbindung und das Lithiumalkyl gleichzeitig ohne den Liganden vorliegen. Auf diese Weise sollte vermieden werden, dass ein Teil der Reaktion ohne die Induktion des Liganden verläuft. In dem Reaktionsintervall der ersten drei Stunden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde keine große Veränderung der aufgenommenen FTIR-Spektren beobachtet. Erst ab der langsamen Auftauphase konnte ein Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

Aus den Messungen der Einzelkomponenten in *n*-Pentan konnte die Bande der C=O-Streckschwingung des Hexamethylacetons (**156**) bei $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1689\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden, welche sich damit am unteren Rand des charakteristischen Bereiches einer C=O-Streckschwingung von 1690 cm^{-1} bis 1760 cm^{-1} Wellenzahlen befindet. Simultan zur Abnahme dieser Bande konnten zwei entstehende Banden bei $\tilde{\nu} = 1658\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 885\text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen identifiziert werden. Beide Banden befinden sich damit im charakteristischen Bereich der Valenz- und Deformationschwingungen einer terminalen C=C-Doppelbindung, welche in dem erwarteten Koppelprodukt *iso*-Buten vorhanden ist. Um dennoch Gewissheit zu haben, dass die entsprechenden Banden dem erwarteten Koppelprodukt zugeordnet werden können, wurde *iso*-Buten in *n*-Pentan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingeleitet und ein Einzelkomponentenspektrum vermessen, welches dieselben charakteristischen Banden aufwies. Die entsprechenden Bandenverläufe aus den FTIR-Spektren sind in Schema 4.58 und Schema 4.59 gezeigt. Ersteres zeigt den Wellenzahlenbereich von 1640 cm^{-1} bis 1705 cm^{-1} .



Schema 4.58: Veränderung des Wellenzahlenbereiches von etwa 1640 cm^{-1} bis 1705 cm^{-1} während der Auftauphase der Umsetzung von Hexamethylacetone (**156**) mit *tert*-Butyllithium und PMDTA zu Lithiumdi-*tert*-butylmethanol und *iso*-Buten (**90**) über eine Lithiumhydrid-Transferreaktion.

In dem zweiten Verlaufsschema ist der Wellenzahlenbereich von 865 cm^{-1} bis 910 cm^{-1} dargestellt.



Schema 4.59: Veränderung des Wellenzahlenbereiches von etwa 865 cm^{-1} bis 910 cm^{-1} während der Auftauphase der Umsetzung von Hexamethylaceton (**156**) mit *tert*-Butyllithium und PMDTA zu Lithiumdi-*tert*-butylmethanol und *iso*-Buten (**90**) über eine Lithiumhydrid-Transferreaktion.

Aus den gezeigten Spektrenausschnitten der FTIR-Untersuchungen geht die deutliche Abnahme der Bande bei $\tilde{\nu} = 1689\text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen hervor, woraus sich der Fortschritt der Reaktion durch die Abnahme des Eduktes **156** ableiten lässt. Zudem wird deutlich, dass der Anstieg der beiden entstehenden Banden bei $\tilde{\nu} = 1658\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 885\text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen in einem direkten Zusammenhang miteinander zu stehen scheint. Um eine genauere Aussage über die Beobachtungen zu treffen, wurden die entsprechenden Banden in den FTIR-Untersuchungen aller vermessenen Zugabereihenfolgen der Reaktanden integriert. Zudem wurde bei der genaueren Auswertung der Messreihen eine weitere Bande bei $\tilde{\nu} = 976\text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen beobachtet, welche sich ebenfalls analog zu der Carbonylbande verhält. Somit liegt nahe, dass es sich bei der Bande ebenfalls um ein Signal des Hexamethylacetons handelt.

Nach der Integration aller, relevanten Banden wurde deren Integrationsverlauf jeweils einzeln normalisiert, sodass sich für den jeweils höchsten Integrationswert ein Wert von 100% und für den niedrigsten Integrationswert der Wert von 0% ergibt. Im Anschluss wurden die Messungen entsprechend ihres Temperaturverlaufes einander angegeglichen. Da bereits aus den vorangegangenen Beobachtungen hervorgegangen war, dass die Reaktion erst während des Auftauvorgangs abläuft, wurden die Ergebnisse der Messreihen entsprechend ihrer Temperaturverläufe übereinandergelegt. Aus den erhaltenen, normalisierten Integralwerten der jeweiligen Banden wurde für jede Verbindung ein Mittelwert samt Standardabweichung der Integration bestimmt. Zudem wurden für die Temperaturwerte ebenfalls entsprechende Mittelwerte samt Standardabweichung bestimmt. Die Auftragung der jeweils erhaltenen Mittelwerte gegeneinander ist in Abbildung 4.75 dargestellt.

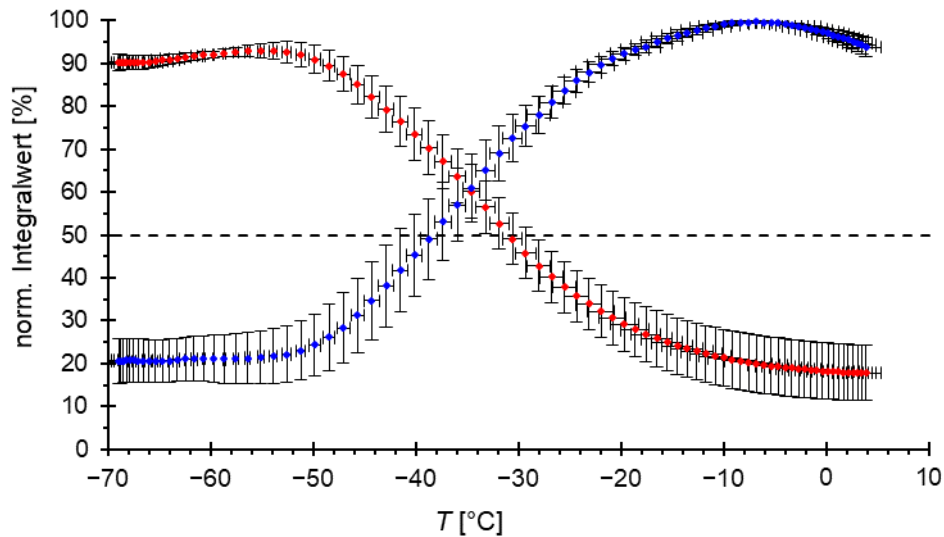


Abbildung 4.75: Auftragung der Mittelwerte der normalisierten Integrationswerte der charakteristischen Banden von Hexamethylacetone (rote Rauten) und *iso*-Buten (blaue Rauten) gegen die mittlere Temperatur. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt fünf Minuten. Die Angabe der jeweiligen Standardabweichungen erfolgt durch die Fehlerindikatoren.

Auch wenn sich der Kurvenverlauf der beiden in Abbildung 4.75 gezeigten Graphen sehr ähnelt kann aus dieser Auftragung noch kein direkter Zusammenhang der beiden Verläufe erkannt werden. Daher wurden die erhaltenen Mittelwerte der normalisierten Integrationswerte im dargestellten relevanten Zeitfenster für die Reaktion erneut auf ihre jeweiligen, lokalen Maxima und Minima normalisiert und die Auftragung, wie in Abbildung 4.76 gezeigt wiederholt.

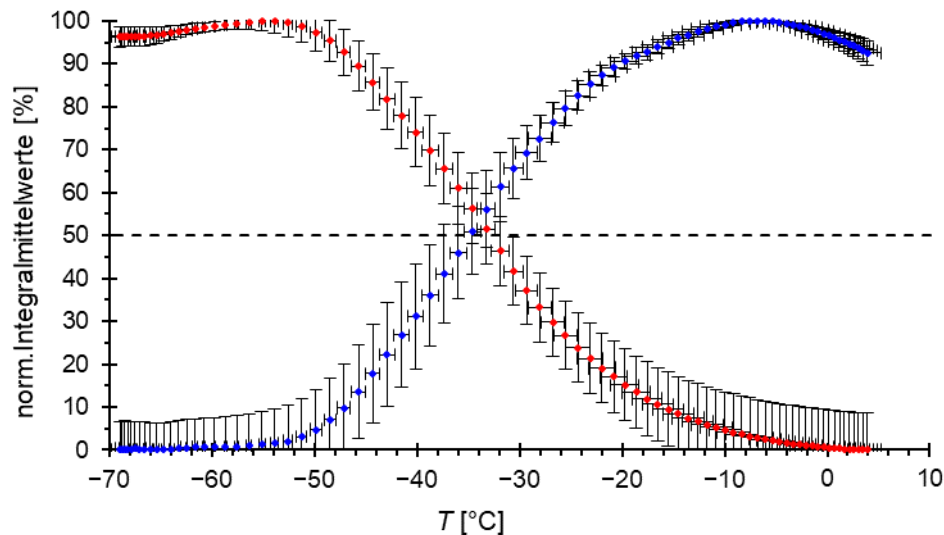


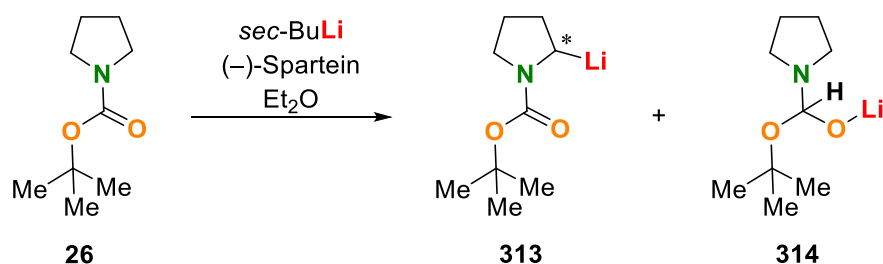
Abbildung 4.76: Auftragung der normalisierten Mittelwerte Integrationswerte der charakteristischen Banden von Hexamethylacetone (rote Rauten) und *iso*-Buten (blaue Rauten) gegen die mittlere Temperatur. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt fünf Minuten. Die Angabe der jeweiligen Standardabweichungen erfolgt durch die Fehlerindikatoren.

Neben den Integrationswerten wurden auch deren Fehler entsprechend der Normalisierung angepasst. Anhand der Kurvenverläufe lässt sich eine Abhängigkeit der jeweiligen Signalsätze zueinander erkennen, welche sich durch den Schnittpunkt der Graphen bei einem Wert von circa 53.7% ableiten lässt. Zudem passen auch die Wendepunkte der Kurvenverläufe optisch zueinander, weshalb der Rückschluss, dass eine ablaufende Li-H-Transferreaktion in allen Fällen erfolgreich

beobachtet werden konnte, zulässig ist. Die Diskrepanz von knapp 4% zu dem idealen Wert von 50% ergibt sich vermutlich aus dem Anteil des Eduktes, welches laut GC/EI-MS-Analyse zum Additionsprodukt reagiert und somit nicht an der Bildung des Koppelproduktes *iso*-Buten beteiligt ist. Zudem geht die flüchtige Verbindung ab einer Temperatur von etwa $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Lösung aus, wodurch sich zum einen der in Abbildung 4.75 und Abbildung 4.76 beobachtete Abfall des Integrals gegen Ende des angegebenen Messfensters erklären lässt, zum anderen könnte aus diesem Grund das normalisierte Maximum verfälscht worden sein.^[161]

Durch den *in situ* Nachweis der ablaufenden Lithiumhydrid-Transferreaktion und den passenden, experimentellen wie theoretischen Daten kann ein Trend zur Vorhersage dieser Reaktion abgegeben werden. Zum einen geht aus den quantenchemischen Daten hervor, dass die Li-H-Transferreaktion nur an sterisch anspruchsvollen Carbonylverbindungen durchführbar ist. Dazu ist die Zugänglichkeit des Carbonylkohlenstoffzentrums sowie vorhandener Protonen in α -Position zu diesem entscheidend. Zum anderen ist zumindest ein sekundäres Carbanion nötig, um eine ausreichende Destabilisierung der negativen Ladung am carbanionischen Zentrum erreichen zu können. Zuletzt wird ein starker, chelatisierender Ligand benötigt, welcher den Ionenkontakt zwischen Lithiumkation und Carbanion jedoch nicht aufbrechen kann. Durch diese drei Faktoren wird die Vorkoordination sterisch so anspruchsvoll, dass eine Additionsreaktion oder Deprotonierung weitestgehend unterbunden wird.

Im Bereich der eigenen Arbeitsgruppe wurde bereits eine Reaktion gefunden, bei der dieser meist unbeachtete Reaktionstyp voraussichtlich auch eine Rolle spielt. Bei der stereoselektiven Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin wird das verwendete Lithiumalkyl *sec*-Butyllithium mit dem chiralen Diaminliganden (–)-Sparteinein zusammen eingesetzt. Dabei dient die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe am Stickstoffzentrum als koordinierender Henkel, welcher in der Vorkoordination eine Deprotonierung am α -Kohlenstoff zum Stickstoffzentrum im Ring dirigieren soll. Bei genauer Betrachtung erfüllt diese Reaktion alle genannten Kriterien und in den experimentellen Studien konnte häufig kaum Umsatz zu dem gewünschten Produkt beobachtet werden. Eine weitere Analogie zu der vorgestellten Untersuchung des Li-H-Transfers ist, dass diese gescheiterten Ansätze ebenfalls auf das Alter des verwendeten Lithiumalkyls zurückgeführt wurden (s. Schema 4.60).

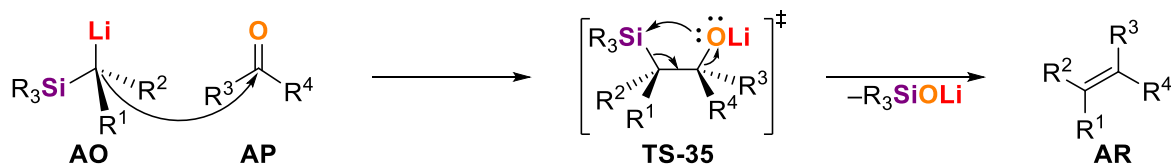


Schema 4.60: Umsetzung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**26**) mit *sec*-Butyllithium und (–)-Sparteinein zur stereoselektiven Deprotonierung am Pyrrolidinring unter Angabe des vermuteten, ungewünschten Lithiumhydrid-Transferreaktionsintermediates (**314**).

Zum aktuellen Zeitpunkt fehlt jedoch ein Nachweis, dass die Lithiumhydrid-Transferreaktion tatsächlich der störende Faktor bei der gewünschten, stereoselektiven Umsetzung des *N*-Boc-Pyrrolidins (**26**) ist. Anhand der Untersuchungen zur Li-H-Transferreaktion und der erhaltenen Molekülstruktur einer Koordination von **297** durch Frau R. SEYMEN ließ sich bereits eine gewisse Reaktionsträgheit gegenüber der Additionsreaktion erkennen, welche im Folgenden weiter ausgenutzt werden sollte.

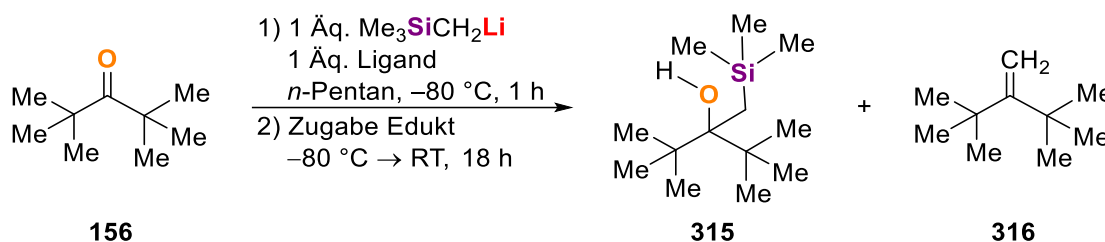
4.4.2 Eine PETERSON-Olefinierungsvorstufe

Die PETERSON-Olefinierung stellt eine wichtige Anwendung der vielen, in dieser Dissertation dargestellten, α -lithiierten Organosilane dar. Dabei wird eine Carbonylverbindung mit dem entsprechenden α -Lithioorganosilan umgesetzt, um eine C=C-Doppelbindung zu knüpfen. Im Fall der α -lithiierten Organosilane verläuft die Reaktion über ihren basischen Mechanismus, welcher eine *cis*-Stellung des vorherigen Carbonylsauerstoffes und des Silylrestes bedingt (s. Schema 4.62).^[94]



Schema 4.61: Der Ablauf einer Peterson-Olefinierung im basischen Milieu. R, R¹, R², R³, R⁴ = H, Organyl.^[94]

Neben den klassischen Lithiumalkylen, welche zur Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) eingesetzt wurden, wurde **156** ebenfalls mit Trimethylsilylmethylithium umgesetzt. Dazu wurde TMSCH₂Li mit dem gewählten Liganden in *n*-Pentan für eine Stunde auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und anschließend HMA hinzugegeben und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen (s. Schema 4.62).



Schema 4.62: Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) mit Trimethylsilylmethylithium und chelatisierenden Liganden. Ligand = ohne, TMEDA, TEEDA, (*R,R*)-TMEDA, PMDTA, [12]-Krone-4.

Da Trimethylsilylmethylithium nicht über einen α -Kohlenstoff verfügt, welcher für eine Li-H-Transferreaktion nötig wäre, musste dieser Reaktionsweg nicht in Betracht gezogen werden. Wie erwartet kam es zur Bildung des Additionsproduktes **315**, welches jedoch in keinem der Umsetzungen mit oder ohne die Verwendung eines Liganden zum entsprechenden Alken in Form einer PETERSON-Olefinierung zu **316** weiterreagierte. Die verwendeten Liganden und der erhaltene Umsatz des Additionsproduktes **315** sind in r 4.21 zusammengefasst.

Tabelle 4.21: Erhaltene Umsätze nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bei der Umsetzung von HMA (**156**) mit Trimethylsilylmethylithium und unterschiedlichen Liganden in *n*-Pentan.

Eintrag	Ligand	Umsatz von 315 [%]
1	–	90
2	TMEDA	75
3	TEEDA	80
4	(<i>R,R</i>)-TMEDA	85
5	PMDTA	65
6	[12]-Krone-4	65

Bei Betrachtung der Umsätze fällt zunächst auf, dass diese durch die Zugabe stärkerer Liganden sinken. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur klassischen Annahme der Alkyllithiumchemie. Aus diesem Grund und auf Grund des Ausbleibens des erwarteten PETERSON-Olefinierungsproduktes **316** wurde die Kristallisation des lithiierten Intermediates unter Verwendung der jeweiligen Liganden angestrebt. Dazu wurden die Kristallisationsansätze analog zu denen der Umsetzung

durchgeführt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert (vgl. Schema 4.62). Unter Verwendung der Liganden TMEDA, (*R,R*)-TMCDA und [12]-Krone-4 konnte die Bildung von Einkristallen beobachtet werden. Jedoch waren die beobachteten Einkristalle unter Verwendung des TMEDA-Liganden von äußerst geringer Qualität, weshalb sich aus den Reflexionsdaten keine Strukturen akzeptabler Qualität verfeinern ließen.

Mit dem Liganden [12]-Krone-4 konnte eine Molekülstruktur des lithiierten Intermediates **317** erhalten werden, welche eine Ketonkoordination des Hexamethylacetons aufweist, wie sie schon in den lithiierten Intermediaten des *tert*-Butyllithiums zu beobachten war. Verbindung **317** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Blöcken (s. Abbildung 4.77). Die asymmetrische Einheit enthält drei ganze Aggregate.

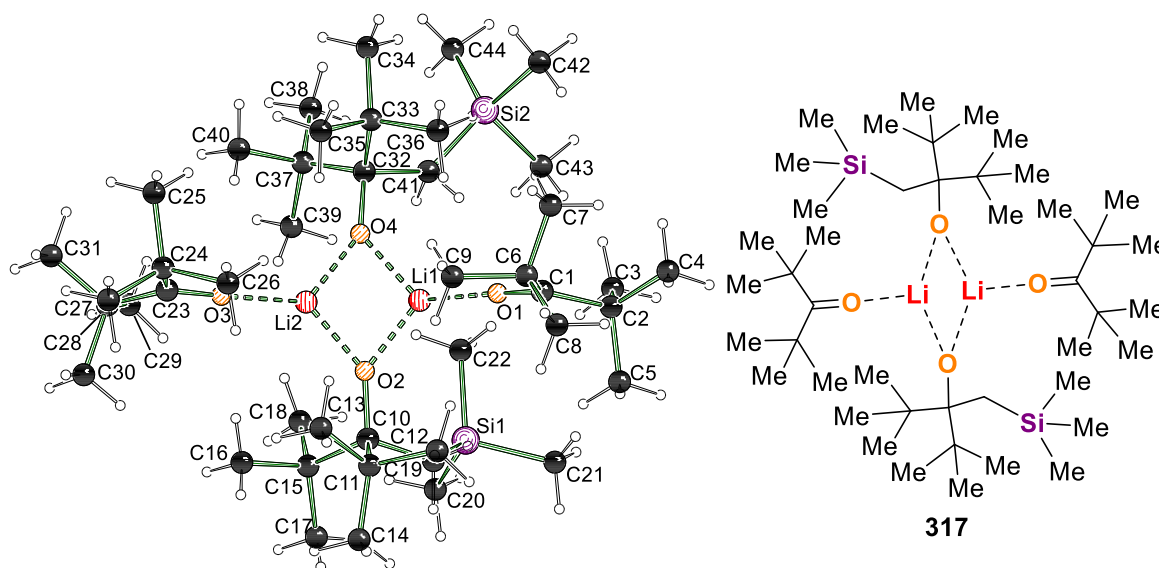


Abbildung 4.77: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **317** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eines der dimeren Aggregate der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **317**: O1–Li1 1.9440(19), O3–Li2 1.9432(19), O2–Li1 1.8280(19), O2–Li2 1.8539(19), O4–Li1 1.8446(19), O4–Li2 1.8305(19), C1–O1 1.2222(12), C23–O3 1.2219(12), C10–O2 1.3890(11), Si1–C19 1.8787(11), Si1–C20 1.8762(14), Si1–C21 1.8837(14), Si1–C22 1.8773(14), C10–C19 1.5705(14), C10–C11 1.6206(14), C10–C15 1.6036(14), C32–O4 1.3940(12), Si2–C41 1.8993(11), Si2–C42 1.8755(14), Si2–C43 1.8797(15), Si2–C44 1.8765(14), C32–C41 1.5849(14), C32–C33 1.5958(13), C32–C37 1.6019(13), O1–Li1–O2 123.48(10), O1–Li1–O4 124.73(10), O2–Li1–O4 100.06(9), Li1–O1–C1 172.88(9), Li1–O2–Li2 78.75(8), O3–Li2–O2 131.43(10), O3–Li2–O4 126.50(10), O2–Li2–O4 99.62(9), Li2–O3–C23 177.20(9), Li2–O4–Li1 78.93(8), O2–C10–C19–Si1 $-58.30(11)$, O4–C32–C41–Si2 $-163.38(9)$. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.32.

Erneut zeigt sich eine dimere Struktur, bei der beide Lithiumkationen jeweils durch einen HMA-Liganden und zwei Ladungskontakte zum Alkoholat abgesättigt sind. Dabei bilden die Lithiumkationen und die Sauerstoffanionen eine recht planare Li–O–Li–O-Raute mit einer Innenwinkelsumme von etwa 357.4° . Die Ketonkoordinationskontakte sind mit etwas über 1.94 Å etwas länger als in der Molekülstruktur des gemischten Lithiumalkoholats **294**, welche bei etwa 1.93 Å lagen. Dies lässt sich jedoch leicht auf den höheren sterischen Anspruch des Trimethylsilylmethylsubstituenten gegenüber einem Wasserstoffzentrum zurückführen. Erneut zeigt sich, dass der Ligand [12]-Krone-4 nicht an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt ist, woraus sich erneut schließen lässt, dass für eine erfolgreiche Koordination des Kronenethers die Aggregation des Lithiumalkyls anscheinend zunächst durch andere Liganden aufgebrochen werden muss. Anhand der Anordnungen der Silylsubstituenten lässt sich jedoch keine, für die PETERSON-Olefinierung im

basischen Milieu typische, *syn*-Stellung zum ladungstragenden Sauerstoffzentrum erkennen. Somit sollte es sich bei Verbindung **317** nicht um eine direkte Vorstufe der PETERSON-Olefinierung handeln.

Anders sieht dieser Sachverhalt bei der im Kristall erhaltenen Molekülstruktur unter Verwendung des Liganden (*R,R*)-TMCDa aus. Anhand der in Abbildung 4.78 gezeigten Struktur lässt sich deutlich eine *syn*-Stellung des Silylrestes zum ladungstragenden Sauerstoffzentrum erkennen. Verbindung **318** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form von farblosen Platten. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat.

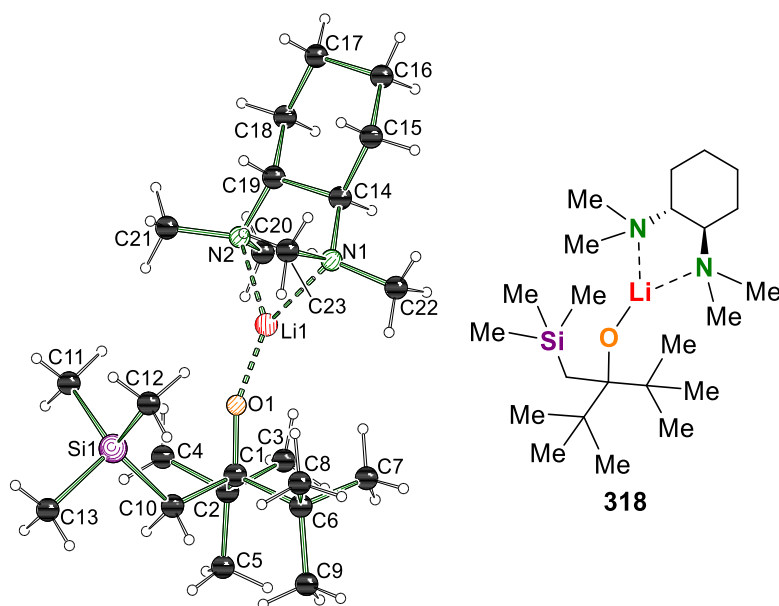


Abbildung 4.78: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **318** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **318**: N1–Li1 2.084(3), N2–Li1 2.105(3), O1–Li1 1.701(3), C1–O1 1.3812(18), Si1–C10 1.8673(16), Si1–C11 1.8742(19), Si1–C12 1.8721(19), Si1–C13 1.8842(18), C1–C10 1.568(2), C1–C2 1.609(2), C1–C6 1.611(2), N1–Li1–N2 85.09(11), N1–Li1–O1 136.30(18), N2–Li1–O1 137.23(18), Li1–O1–C1 156.15(15), O1–C1–C10 110.27(12), C1–C10–Si1 119.64(10), O1–C1–C10–Si1 0.10(19), C1–C10–Si1–C13 178.61(14). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.32.

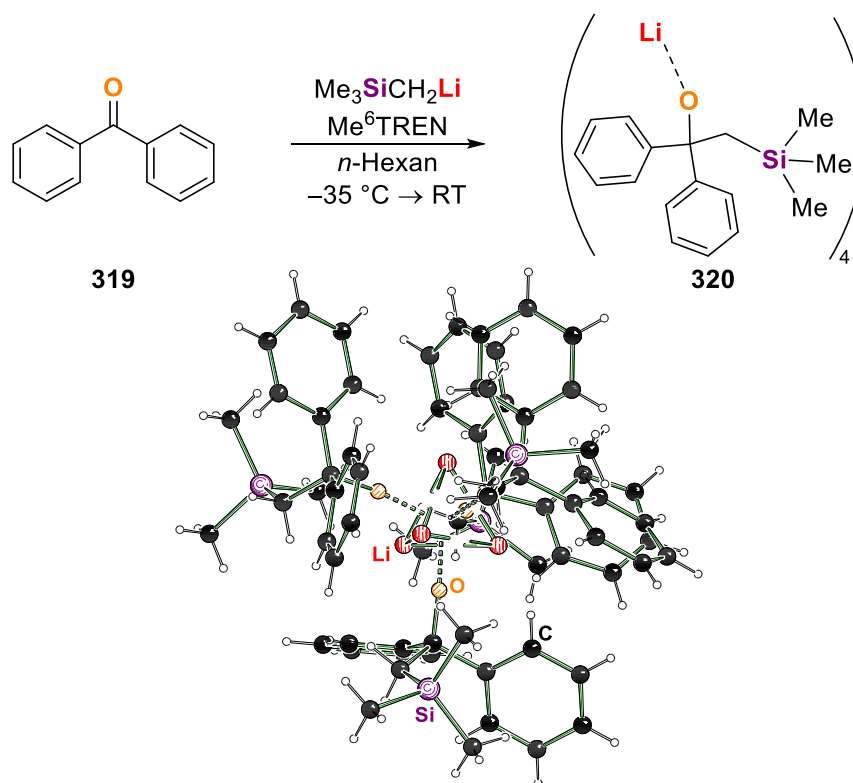
In der monomeren Molekülstruktur von **318** weist das Lithiumkation zwei Koordinationskontakte ausgehend vom Diaminliganden (*R,R*)-TMCDa auf, welche im erwartbaren Bereich von etwa 2.1 Å liegen. Zudem bildet das anionische Sauerstoffzentrum einen Ionenkontakt mit einer Länge von $1.701(3)\text{ Å}$ aus, welcher wesentlich kürzer ist als alle Li–O-Kontakte in der dimeren Molekülstruktur von **317**, welche eine durchschnittliche Länge von 1.84 Å aufweisen. Somit deutet sich eine höhere Ladungskonzentration im Sauerstoffzentrum oder zeitgleich eine schwächere Absättigung der positiven Ladung des Lithiumkations an. Auf Grund der vergleichbaren O–C-Bindungen der jeweiligen Alkoholate in **317** und **318** lässt sich eher auf die schwächere Absättigung des Lithiums schließen.

Besonders an der in Abbildung 4.78 gezeigten Molekülstruktur von **318** ist die Orientierung des Silylrestes. Dieser steht, wie an dem O1–C1–C10–Si1-Diederwinkel von etwa 0° deutlich zu erkennen in einer *syn*-Ausrichtung zum ladungstragenden Sauerstoffzentrum und weist einen Abstand von 2.99 Å zu diesem auf. Somit zeichnet sich die Vororientierung für den Angriff des Sauerstoffzentrums an das Siliciumzentrum ab. Dies wird besonders deutlich bei Betrachtung der organischen Reste des Siliciums. Bei einem axialen Angriff eines Nucleophils auf ein tetraedrisch angeordnetes Siliciumzentrum bildet sich zunächst ein pentavalentes Intermediat aus, welches in Form einer trigonalen Bipyramide angeordnet ist. Damit es zu dieser Anordnung kommen kann, werden die Bindungen zu beiden axialen Bindungspartnern des Siliciums geschwächt. Diese

Bindungsschwächung lässt sich beim Vergleich der Si–Me-Bindungen in **318** an der Si–C13-Bindung erkennen, welche im Vergleich zu den anderen Bindungen des Siliciumzentrums zu den Methylgruppen um etwa 0.01 Å und somit um 0.6% verlängert vorliegt. Zudem ist C13, wie erneut am Diederwinkel C13–Si1–C10–C1 von etwa 179° zu erkennen, dem ladungstragenden Sauerstoffatom vom Silicium aus gesehen direkt gegenüber angeordnet, woraus sich ableiten lässt, dass es sich bei **318** tatsächlich um die vermutlich erstmalige, kristalline Vorstufe einer basischen PETERSON-Olefinierung mit dem Metall Lithium handelt.

Um eine Verifizierung dieser Behauptung vorzunehmen, wurde in der CSD nach dem Strukturmotiv Si–C–C–O–Li ohne weitere Einschränkungen gesucht. Dabei konnten drei Treffer der Datenbank erhalten werden, wobei nur eine davon eine monometallische Spezies darstellte.^[160,162]

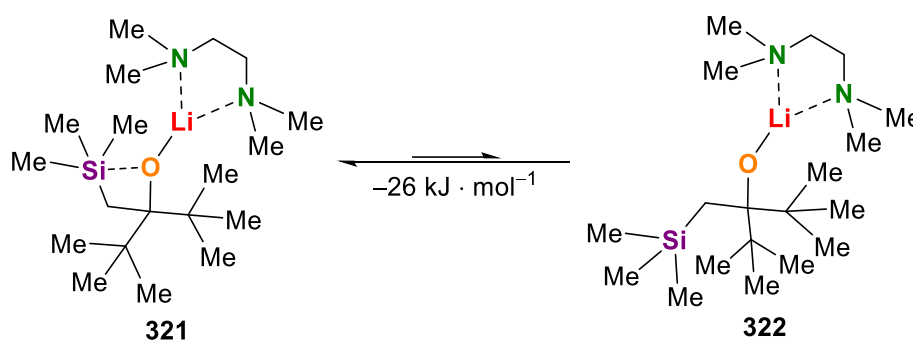
Die erwähnte lithiierte Spezies **320** (s. Schema 4.63) weist hohe Ähnlichkeiten zu dem untersuchten Lithium-1,1-di-*tert*-butyl-2-trimethylsilylethan-1-olat auf, wobei anstatt der *tert*-Butylgruppen Phenylsubstituenten am ursprünglichen Carbonylkohlenstoffzentrum gebunden sind. Somit handelt es sich bei der parentalen Carbonylverbindung um das Benzophenon (**319**), welches die Autoren mit einer monomeren Trimethylsilylmethylolithium Spezies umsetzten. Dazu verwendeten sie den Liganden *N,N,N,N,N',N'*-Hexamethyltris(2-aminoethyl)amin (kurz: Me⁶TREN), welcher den Liganden TMEDA und PMDTA sehr ähnelt. Im Festkörper weist **320** ein tetrameres Aggregat auf, welches auf einem Li₄-Tetraeder basiert, dessen Li₃-Dreiecksflächen durch die Carbinolat-anionen überkappt sind. Ansonsten weist die Struktur wenige Besonderheiten auf, wobei hervorzuheben wäre, dass keiner der Silylsubstituenten in einer passenden Orientierung für eine PETERSON-Olefinierung angeordnet ist, woraus sich der Schluss, dass **318** die voraussichtlich erstmalig erhaltene, kristalline Vorstufe einer basischen PETERSON-Olefinierung mit dem Metall Lithium darstellt, aufrechterhalten lässt. Die Darstellung der lithiierten Spezies sowie ihre Molekülstruktur im Kristall sind in Schema 4.63 dargestellt.^[162a]



Schema 4.63: Darstellung der bisher einzig bekannten Molekülstruktur im Stil einer PETERSON-Olefinierungsvorstufe. Me⁶TREN = *N,N,N,N,N',N'*-Hexamethyltris(2-aminoethyl)amin.^[162a]

Zum Ausbau des Verständnisses der Stabilität der PETERSON-Olefinierungsvorstufe wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Diese sollten zum einen die Stabilität der *syn*-Stellung des Silylsubstituenten gegenüber der *anti*-Konformation untersuchen, woraus sich die Tendenz hin zum Ablauf der PETERSON-Olefinierung ablesen lassen sollte. Zudem war es Ziel den Ablauf dieser Reaktion zu untersuchen, wobei an dieser Stelle schon gesagt sei, dass eine Berechnung des Übergangszustandes nicht möglich war, da die Reaktion über mehrere Übergangszustände hinweg abzulaufen scheint, welche im Einzelnen jedoch nicht bestimmt werden konnten.

Beim Vergleich der möglichen Konformationen der PETERSON-Olefinierungsvorstufe wurde eine energetische Bevorzugung der *syn*-Anordnung von $-26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber der *anti*-Konformation beobachtet. Dazu wurde der Ligand (*R,R*)-TMEDA durch das kleinere Analogon TMEDA ersetzt. Die berechneten Konformere sind in Schema 4.64 gezeigt.



Schema 4.64: Gleichgewicht der möglichen Konformere der PETERSON-Olefinierungsvorstufe **321** vereinfacht durch die Verwendung des Liganden TMEDA. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p).

Bereits aus den Strukturen geht hervor, dass neben der möglichen Begünstigung einer Si-O-Wechselwirkung, wie sie in Schema 4.64 eingezeichnet ist, auch sterische Gründe für die Bildung des *syn*-Konformers sprechen, weshalb der energetische Unterschied der beiden Konformere **321** und **322** vergleichsweise groß ausfällt.

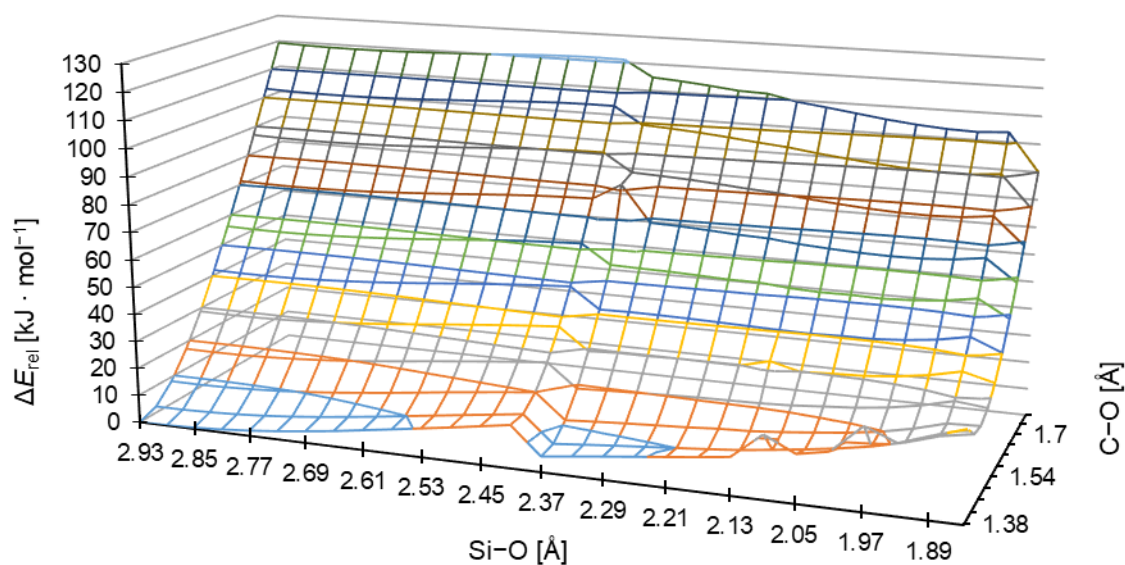


Abbildung 4.79: Potentialhyperfläche zur Bestimmung des Reaktionspfades der PETERSON-Olefinierung ausgehend von der durch den Liganden TMEDA vereinfachten Vorstufe **321**. Die Berechnungen erfolgten über

das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p). Alle angegebenen Energiewerte sind relativ zur Energie der optimierten Struktur von **321** bezogen und sind SCF-Energien.

In einem nächsten Schritt wurde der Prozess der PETERSON-Olefinierung ausgehend von der *syn*-Stellung der Substituenten berechnet. Da dazu, wie bereits erwähnt, keine Übergangszustände erfolgreich berechnet werden konnten, wurde ein mehrdimensionaler Scan durchgeführt. In diesem wurden die Abstände des ladungstragenden Sauerstoffzentrums zum Silicium sukzessive verkürzt, während die Bindung zum ehemaligen Carbonylkohlenstoffzentrum verlängert wurde. Die Si···O-Abstände wurden von 2.93 Å in **321** in Schritten von 0.04 Å auf 1.85 Å verkürzt. Gleichzeitig lag die C–O-Bindung in **321** mit 1.38 Å vor und wurde in derselben Schrittgröße auf 1.78 Å erhöht. Die erhaltene Potentialhyperfläche ist in Abbildung 4.79 gezeigt.

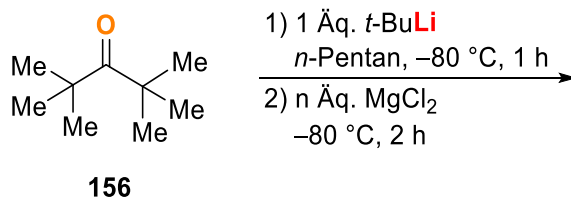
Anhand der Potentialhyperfläche fällt neben der Ausgangsgeometrie ein weiterer möglicher stationärer Punkt ins Auge. Dieser befindet sich bei einem Si···O-Abstand von 2.37 Å und einer C–O-Bindungslänge von 1.38 Å. An diesem Punkt beginnt die Bindungsknüpfung zwischen dem Siliciumzentrum und dem ladungstragenden Sauerstoffzentrum, jedoch war es nicht möglich die Struktur dieses lokalen Minimums in weiteren quantenchemischen Berechnungen zu erhalten. Erste Erkenntnisse lassen sich dennoch aus der berechneten Potentialhyperfläche ziehen, so scheint die PETERSON-Olefinierung zunächst über einen Angriff des Sauerstoffanions am Siliciumzentrum zu verlaufen. Während dieses Angriffes bleibt die C–O-Bindung weitestgehend unverändert. Erst wenn ein bisher unbekanntes Intermediat gebildet wurde, scheint es zur Abspaltung des Lithiumsiloxids kommen zu können, wodurch die C=C-Doppelbindung geknüpft wird. Für eine detailliertere Beschreibung dieser Reaktion sind umfangreichere Studien im Festkörper, in Lösung und in der Theorie nötig, für welche diese Untersuchungen den Grundstein legen könnten.

Um den Bogen dieses Kapitels zu schließen werden im nachfolgenden Unterkapitel erneut die Ligandeigenschaften des Hexamethylacetons untersucht, wobei das Ablösen und Ersetzen eines Liganden im Fokus des Interesses stand.

4.4.3 Hexamethylaceton (156) als Ligand

Ausgangspunkt für die Untersuchungen zu dem Liganden Hexamethylaceton war erneut die Molekülstruktur von **293** von Herrn KLAUS LEHMEN aus der eigenen Arbeitsgruppe.^[158] Auf Grund der hohen Stabilität dieser Verbindung selbst bei Raumtemperatur kam die Idee auf, einen oder beide der koordinierenden HMA-Liganden abzulösen und durch einen anderen Liganden zu ersetzen. Den Grundstein für diese Überlegungen legte der Versuch einer Transmetallierung. Dabei sollte das Lithiummetall in **292** durch die Zugabe verschiedener Magnesiumverbindungen ausgetauscht werden. Die Verwendung von Magnesiumchlorid zeigte dabei eine äußerst interessante Reaktivität.

Für die Umsetzung wurde Hexamethylaceton in *n*-Pentan auf –80 °C vorgelegt und mit *tert*-Butyllithium versetzt. Die entstandene rote Lösung wurde für eine Stunde auf –80 °C gerührt. Im Anschluss wurde Magnesiumchlorid zugegeben und die Reaktion für weitere zwei Stunden gerührt, bevor das Gemisch zur Kristallisation auf –80 °C gelagert wurde (s. Schema 4.65).



Schema 4.65: Umsetzung von Hexamethylaceton (**156**) mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart von Magnesiumchlorid. $n = 1, 0.25$.

Nach einem Tag der Lagerung konnten farblose einkristalline Blöcke beobachtet werden, welche im Anschluss einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten (s. Abbildung 4.80). Verbindung **323** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat.

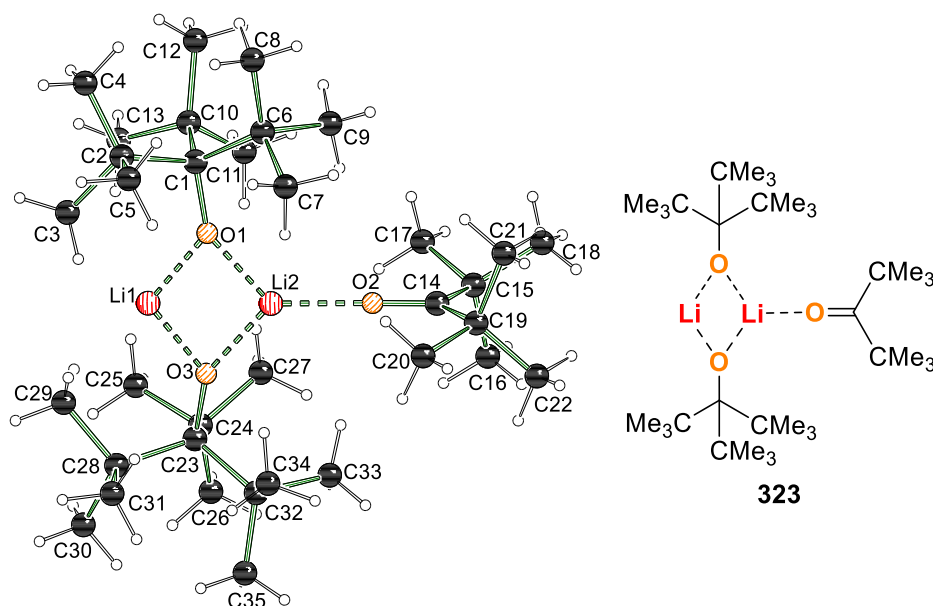


Abbildung 4.80: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **323** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **323**: O2–Li2 1.9226(10), O1–Li1 1.7812(11), O3–Li1 1.7774(12), O1–Li2 1.8444(10), O3–Li2 1.8503(10), C14–O2 1.2231(6), C1–O1 1.3829(5), C23–O3 1.3825(5), C1–C2 1.6338(6), C1–C6 1.6357(6), C1–C10 1.6464(7), C23–C24 1.6407(7), C23–C28 1.6263(6), C23–C32 1.6336(7), O2–Li2–O1 130.40(5), O2–Li2–O3 131.96(6), Li2–O2–C14 178.36(5), Li1–O1–Li2 79.83(5), O1–Li2–O3 97.64(5), Li2–O3–Li1 79.76(5), O3–Li1–O1 102.78(6), Li1–O1–C1 131.16(5), Li2–O1–C1 147.69(4), Li1–O3–C23 132.34(5), Li2–O3–C23 146.59(4). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.34.

In der Molekülstruktur von **323** zeigen sich zwei unterschiedlich, koordinierte Lithiumkationen. Dabei ist keines der Lithiumzentren koordinativ abgesättigt. Eines der Lithiumkationen weist lediglich die Li–O-Ionenkontakte zu den beiden Tri-*tert*-butylmethanolatanionen auf, welche mit einem Abstand von etwa 1.78 Å ungewöhnlich kurz vorliegen. Das andere Lithiumkation Li2 wird zusätzlich von einem Hexamethylaceton-Molekül koordiniert. Dabei liegt der bisher kürzeste Li–O-Ketonkoordinationskontakt von 1.9226(10) Å vor, verglichen mit den anderen vorgestellten Strukturen, in denen Hexamethylaceton als Ligand auftritt. Zudem sind die Li–O-Ionenkontakte mit durchschnittlich 1.85 Å wesentlich länger, als es beim schwächer abgesättigten Lithiumzentrum Li1 der Fall ist. Auch die Kohlenstoffreste der Carbinolatanionen sind um circa 7.5° in Richtung des schwächer abgesättigten Lithiumkations Li1 gekippt. Das zentrale Li–O–Li–O-Rautenmotiv ist somit durch die Unterschiede in den Bindungslängen leicht verzerrt, weist jedoch mit einer Innenwinkelsumme von exakt 360° eine stark planare Struktur auf.

Somit scheint der Einsatz des Magnesiumchlorids einen der HMA-Liganden aus der Molekülstruktur von **293** von KLAUS LEHMEN abgezogen zu haben. Ein Grund dafür könnte die sterische Situation an den Lithiumkationen sein, wodurch sich bei Zugabe einer LEWIS-Säure die jeweils stabileren Aggregate bilden. Die gebildete Struktur des Hexamethylacetons und des Magnesiumchlorids konnte jedoch nicht aufgeklärt werden, weshalb auf eine quantenchemische Betrachtung des Gleichgewichtes verzichtet wurde.^[158]

Bezogen auf die Koordination des Hexamethylacetons zeigt sich kein Einfluss der stärkeren Koordination auf die Länge der C=O-Doppelbindung, welche wie in den zuvorigen Strukturen bei

etwa 1.22 Å liegt. Auch der Li–O=C-Winkel der Koordination weist mit nahezu 180° eine stark lineare Struktur auf. Die bisher beobachteten Winkel der Koordination lagen in den vorgestellten Strukturen bei oder oberhalb von 160°. Dies deutet darauf hin, dass der Ketonsauerstoff nach der VB-Theorie eine sp -Hybridisierung aufweisen und die Koordination ausgehend von einem sp -Hybridorbital aus erfolgen könnte. Demnach bildet das andere sp -Hybridorbital die σ -Bindung zum Carbonylkohlenstoffzentrum aus (s. Abbildung 4.81).

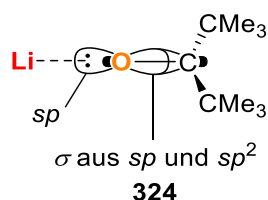


Abbildung 4.81: Vorstellung der Koordination des Hexamethylacetons an ein Lithiumkation.

Nachdem die Reproduzierbarkeit der Molekülstruktur von **323** sichergestellt werden konnte, wurde versucht die offene Koordinationsstelle am Lithiumkation Li1 durch die Zugabe eines anderen Liganden zu besetzen. Dabei galt es eine unsymmetrisch koordinierte Struktur zu erzeugen, welche durch den Vergleich der Abstände der Carbinolataneionen zu den jeweiligen Lithiumkationen Rückschlüsse auf die Koordinationsstärke des Ketons im Vergleich zum anderen, eingesetzten Liganden erlauben sollte.

Dazu wurden die etherischen LEWIS-Basen Tetrahydrofuran (12.5 Äq. und 0.5 Äq.), Diethylether (10.0 Äq. und 0.5 Äq.) und Methyl-*tert*-butylether (kurz: M*t*BE; 0.5 Äq.) sowie Chinuclidin (0.5 Äq.) und die einfachen Methylsilane Tetramethylsilan (1.1 Äq.) und Hexamethyldisilan (1.1 Äq.) eingesetzt. Die jeweiligen mehr oder weniger LEWIS-basischen Verbindungen wurden nach der Kristallisation von **323** bei einer Temperatur von –80 °C zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bis zur Lösung der Kristalle auf etwa –40 °C erwärmt und erneut langsam auf –80 °C abgekühlt und gelagert. Beim Lösungsvorgang blieb ein weißer mikrokristalliner Feststoff, welcher vermutlich der Magnesiumchlorid-Verbindung zuzuordnen ist, als Niederschlag bestehen.

Nach erneuter Lagerung bei –80 °C konnte unter Verwendung des Tetrahydrofurans erneut die Bildung klarer farbloser Blöcke beobachtet werden. Die einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung der Kristalle ergab ein bereits in der Literatur bekanntes Strukturmotiv, welches aus einem Dimer des Lithiumtri-*tert*-butyl-methanolats mit je einem koordinierenden THF-Molekül besteht. Bei der Verwendung von 12.5 Äquivalenten Tetrahydrofuran wurde eine Molekülstruktur erhalten, in der ein halbes zusätzliches THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit auskristallisierte, welches jedoch keine erkennbaren Wechselwirkungen zu dem von POWER *et al.* zuerst beobachteten Strukturmotiv aufwies.^[163] Verbindung **325** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbcn*. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Aggregat (s. Abbildung 4.82).

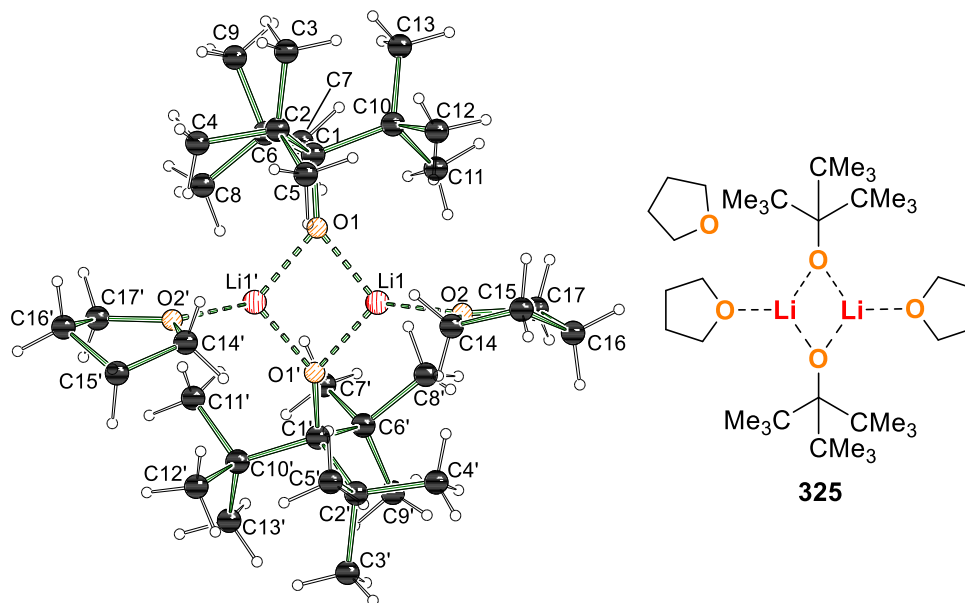


Abbildung 4.82: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **325** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurde ein Co-Kristallisiertes THF-Molekül weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **325**: O2–Li1 1.9829(19), O1–Li1 1.8329(18), O1–Li1' 1.8497(18), C1–O1 1.3849(10), C1–C2 1.6452(13), C1–C6 1.6332(13), C1–C10 1.6371(13), O2–Li1–O1 122.65(10), O2–Li1–O1' 126.83(10), Li1–O1–Li1' 79.06(9), O1–Li1–O1' 99.83(8), Li1–O1–C1 143.54(8), Li1'–O1–C1 136.39(8). Angewandte Symmetrieeoperationen: $1-x, +y, 1/2-z$; $1-x, +y, 3/2-z$ (nicht dargestelltes THF). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): nicht dargestelltes THF [C18; A : B = 0.57(2) : 0.43(2)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.34.

Bei Betrachtung der Molekülstrukturen von **323** und **325** fällt auf, dass der Versuch, lediglich die offene Koordinationsstelle in der Molekülstruktur von **323** mit einem THF-Liganden zu besetzen, fehlschlug. Durch die Koordination des THF-Liganden an das Lithiumcarbinolatdimer, scheint die Koordination des gegenüberliegenden HMA-Liganden geschwächt worden zu sein, sodass auch diese gebrochen werden konnte. Dabei weisen die THF-Liganden mit Koordinationsabständen von durchschnittlich 1.98 Å eine längere Koordination auf, was prinzipiell auf eine schwächere Wechselwirkung deuten sollte. Durch den erheblich geringeren sterischen Anspruch kann jedoch vermutet werden, dass die Li–O-Ionenkontakte, welche im Durchschnitt eine Länge von 1.84 Å aufweisen einen stärkeren Einfluss auf die Stabilisierung der positiven Ladung am Lithiumkation haben. Auf die gleiche Weise wäre auch die negative Ladung auf dem ladungstragenden Sauerstoffzentrum durch die Lithiumkationen besser stabilisiert, was insgesamt zu einer günstigeren Struktur führen könnte und den Austausch des verbliebenden HMA-Liganden in **293** erklären würde.

Die zweite erhaltene Molekülstruktur im Kristall ist analog zu der von POWER *et al.*, kristallisiert jedoch in einer anderen Raumgruppe.^[163] Verbindung **326** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von –80 °C im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.83).

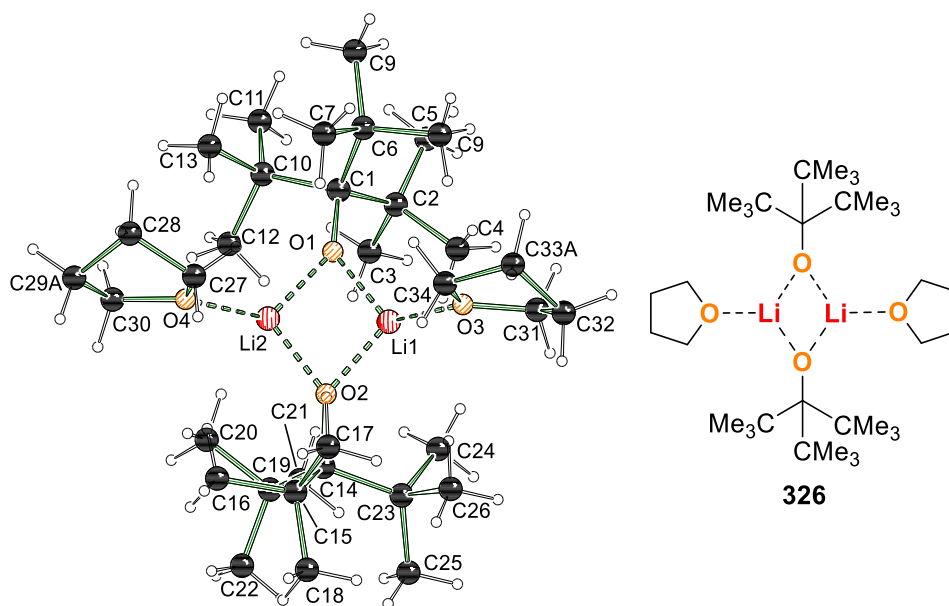


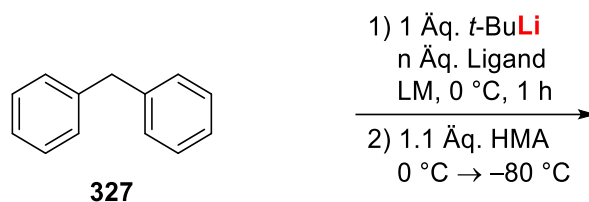
Abbildung 4.83: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **326** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **326**: O3–Li1 1.976(3), O4–Li2 1.992(2), O1–Li1 1.837(2), O2–Li1 1.840(3), O1–Li2 1.852(3), O2–Li2 1.844(2), C1–O1 1.3869(15), C14–O2 1.3837(15), C1–C2 1.6371(16), C1–C6 1.6402(17), C1–C10 1.6346(17), C14–C15 1.6493(18), C14–C19 1.6379(18), C14–C23 1.6384(18), O3–Li1–O1 122.62(13), O3–Li1–O2 125.10(13), O4–Li2–O1 124.31(13), O4–Li2–O2 124.02(13), Li1–O2–Li2 79.14(11), O2–Li2–O1 99.08(12), Li2–O1–Li1 79.01(11), O1–Li1–O2 99.80(12), Li1–O1–C1 138.76(11), Li2–O1–C1 140.53(11), Li1–O2–C14 140.78(11), Li2–O2–C14 139.39(11). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [C29; A : B = 0.857(15) : 0.143(15)], THF [C33; A : B = 0.893(5) : 0.107(5)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.34.

In einem detaillierten Vergleich der beiden Molekülstrukturen von **325** und **326** fällt neben der höheren Symmetrie von **325** auf, dass diese ein ähnlich planares, zentrales Li–O–Li–O-Rautenmotiv mit einer Innenwinkelsumme von 357.8° aufweist. Die Molekülstruktur von **326** ohne das cokrystallisierte THF-Molekül weist eine Innenwinkelsumme des Rautenmotivs von 357° auf. In beiden Molekülstrukturen zeigen die Kohlenwasserstoffreste der Carbinolat-anionen und die THF-Liganden in entgegengesetzte Richtungen, wobei der Kohlenwasserstoffrest in **325** um etwa 3.5° in Richtung eines der Lithiumkationen gekippt vorliegt. Dies führt dazu, dass der THF-Ligand an dem entsprechenden Lithiumkation um 2° in Richtung des gegenüberliegenden Alkoholatanions kippt. Ein ähnlicher Effekt ist in der Molekülstruktur von **326** nicht zu beobachten und lässt ein Stück weit auf eine stärkere Planarität von **326** schließen, welche zur Folge hat, dass sich die Anionen und Liganden sterisch ein kleines Stück näherkommen.

Da der Erhalt einer asymmetrisch koordinierten Molekülstruktur, welche den Liganden Hexamethylacetone aufwies, nicht erfolgreich war, wurde in Analogie an die bereits vorgestellte Molekülstruktur des lithiierten Benzylthiopyridins **297** von Frau RANA SEYMEN aus der eigenen Arbeitsgruppe ein anderer Ansatz gewählt. Dabei sollte zunächst eine sterisch anspruchsvolle und gleichzeitig stabilisierte Lithiumalkylverbindung dargestellt werden, welche im Anschluss mit HMA als Liganden umgesetzt und kristallisiert werden sollte. Bei dem zu lithierenden Substrat fiel die Wahl auf Diphenylmethan (**327**).^[151]

Diphenylmethan (**327**) wurde zur Lithierung jeweils in den Lösungsmitteln THF, Diethylether und *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt und mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium versetzt. Eine starke rote Färbung der Reaktionslösung, welche während der Reaktionszeit auftrat, gab den Indiz für die erfolgreiche Lithierung in der Benzylposition. Nach einer Stunde wurden 1.1 Äquivalente Hexamethylacetone der roten Reaktionslösung hinzugefügt und diese langsam auf –80 °C abgekühlt. Analog wurden die Ansätze unter Zugabe von einem Äquivalent TMEDA zu Beginn der Reaktion in

allen drei gewählten Lösungsmitteln wiederholt. Auch eine Umsetzung von **327** mit der überbrückten Dimerstruktur des *tert*-Butyllithiums unter Verwendung von anderthalb Äquivalenten Tetrahydrofuran in *n*-Pentan wurde durchgeführt. Das experimentelle Vorgehen war dabei stets analog und ist in Schema 4.66 zusammengefasst.



Schema 4.66: Umsetzung von Diphenylmethan (**327**) mit *tert*-Butyllithium zur Darstellung einer Ketonkoordination des Hexamethylacetons. LM = THF, Diethylether, *n*-Pentan; n Äq. Ligand = 1 Äq. TMEDA, 1.5 Äq. THF.

Bei den Umsetzungen des Diphenylmethans (**327**) mit den jeweiligen reaktiven Spezies **15** und **198** des *tert*-Butyllithiums mit äquivalenten Mengen an TMEDA bzw. THF in *n*-Pentan, welche bereits in den vorangegangenen Kapiteln ausgiebig vorgestellt wurden, konnte die Bildung von Einkristallen beobachtet werden, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Jedoch konnte in beiden erhaltenen Molekülstrukturen keine Koordination des Hexamethylacetons an das Lithiumkation beobachtet werden. Dies lässt drei mögliche Schlussfolgerungen zu. Zum einen könnte HMA ein schlechterer Ligand sein, als bisher angenommen, zum anderen kann die Bildung der lithiierten Intermediate mit den jeweiligen Liganden so stabil sein, dass ein Ablösen durch eine stöchiometrische Menge des Hexamethylacetons nicht möglich ist. Zuletzt könnte auch die Löslichkeit der lithiierten Intermediate eine Rolle spielen, da ein Ligandenaustausch dem Verständnis nach vor allem in Lösung ablaufen sollte. Denkbar ist auch, dass mehr als eine der Schlussfolgerungen in diesem Fall zutreffen.

Verbindung **328** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von -80 °C im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.84).

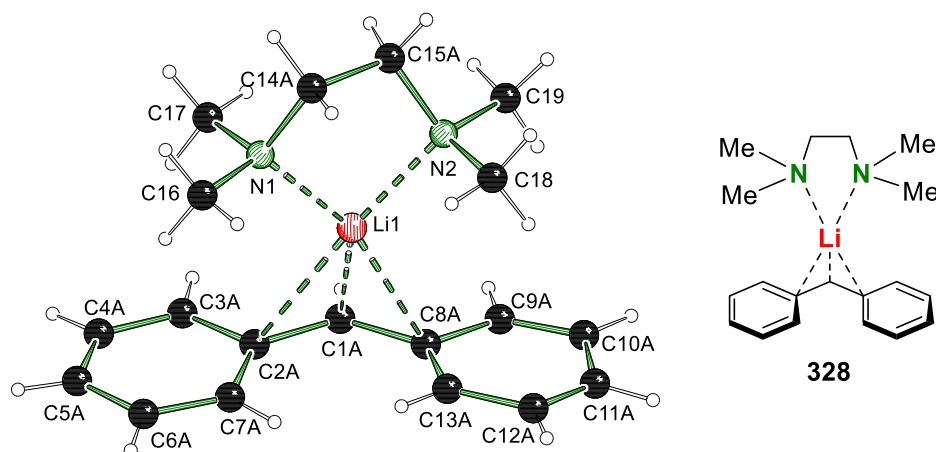


Abbildung 4.84: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **328** im Kristall. Auf Grund hoher Fehlerraten und der schlechten Datenqualität konnten keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden. Fehlerrate mit Splitmodell (Atome; Besetzung): Diphenylmethanid [C1–C13; A : B = 0.627(7) : 0.373(7)], TMEDA [C14, C15; A : B = 0.849(15) : 0.151(15)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.29.

Strukturell ähnelt die monomere Molekülstruktur von **328** der beobachteten Molekülstruktur des lithiierten Benzyltrimethylsilans **236** mit dem Liganden TMEDA, wobei in **328** wesentlich mehr Fehlerraten vorhanden sind (vgl. Abbildung 4.38 in Kapitel 4.3.3.1.2). Auf Grund der planaren

Struktur des Anions kann sich dieses im Kristall auch in engengesezter Ausrichtung packen, wodurch die starke Fehlordnung entsteht. Das Lithiumkation in **328** ist durch den Liganden TMEDA koordinativ gebunden und besitzt zudem eine η^3 -Koordination des Carbanions über das carbanionische Zentrum und die jeweiligen *ipso*-Kohlenstoffzentren. Zwar ist eine genauere Diskussion der Bindungssituationen auf Grund der geringen Datenqualität nicht möglich, dennoch zeigt sich, dass die negative Ladung vermutlich über beide Phenylringe delokalisiert vorliegt. Was folglich auch die Farbe der Kristalle erklärt.

Verbindung **329** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.85).

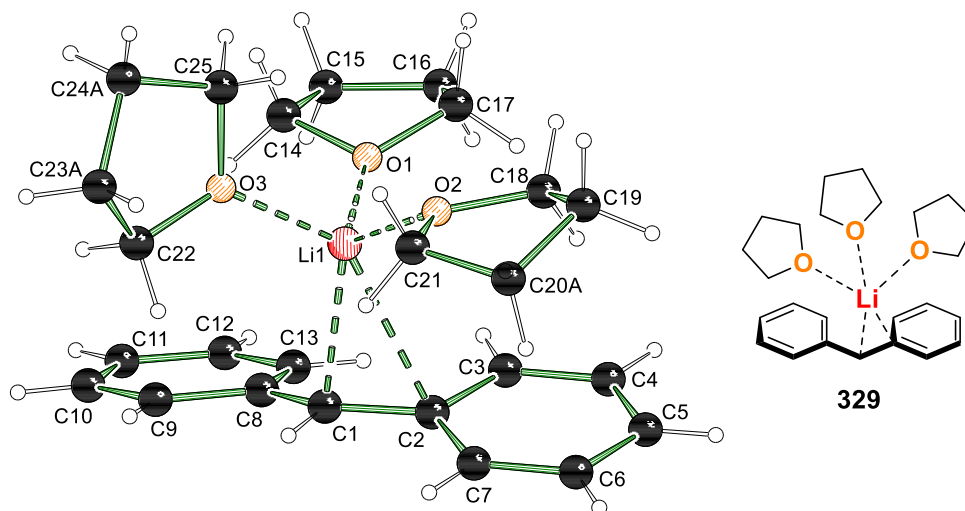


Abbildung 4.85: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **329** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **329**: O1–Li1 1.911(3), O2–Li1 1.971(3), O3–Li1 1.956(3), C1–Li1 2.316(3), C2–Li1 2.612(3), C1–C2 1.432(2), C2–C3 1.425(2), C2–C7 1.431(2), C1–C8 1.442(2), C8–C9 1.423(2), C8–C13 1.425(2), O1–Li1–O2 111.14(13), O1–Li1–O3 101.87(12), O2–Li1–O3 98.33(11), O1–Li1–C1 109.09(12), O2–Li1–C1 121.51(12), O3–Li1–C1 112.83(12), C2–C1–C8 130.82(14), C8–C1–C2–C3 23.5(2), C8–C1–C2–C3 $-158.08(14)$, C2–C1–C8–C9 172.77(14), C2–C1–C8–C13 $-5.7(2)$. Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [C20; A : B = 0.828(13) : 0.172(13)], THF [C23, C24; A : B = 0.599(10) : 0.401(10)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.29.

Die Molekülstruktur von **329** ähnelt ebenfalls der analogen Struktur des lithiierten Benzyltrimethylsilans **233**, welche durch drei THF-Liganden stabilisiert wird (vgl. Abbildung 4.36 in Kapitel 4.3.3.1.2). Dabei zeigt sich im Vergleich der Koordinationsmuster um das Lithiumkation eine starke Ähnlichkeit der THF-Ligandenanordnung. Jedoch sind die Li–O-Koordinationsabstände in **329** mit durchschnittlich 1.95 Å in etwa 0.05 Å kürzer. Was auf eine schwächere Ladungsstabilisierung der positiven Ladung in **329** hindeutet und zeitgleich den Einfluss des Siliciums zur Lokalisierung der Ladung am α -Kohlenstoffzentrum in **233** widerspiegelt. Noch deutlicher wird dieser Einfluss des Siliciums in der Molekülstruktur des Benzyltrimethylsilans **233** beim Vergleich der Anionenkontakte. Während das Lithiumkation in **233** einen η^1 -Kontakt mit einer Länge von etwa 2.26 Å aufweist, zeigt das Lithiumkation in **329** einen deutlich längeren Abstand zum carbanionischen Zentrum von etwa 2.32 Å und weist zudem eine η^2 -Koordination an das Diphenylmethanidation auf. Durch dieses Koordinationsmuster des Anions zeigt sich erneut eine Tendenz zu einer Delokalisierung der negativen Ladung, welche durch die Stellung des Lithiumkations zunächst auf einem der Phenylringe basieren sollte. Diese Annahme kann durch Vergleich der Bindungslängen des ladungstragenden α -Kohlenstoffzentrum zu den *ipso*-Kohlenstoffzentren nur in Teilen bestätigt werden. Zwar ist die C1–C2-Bindung, über der das Lithiumkation lokalisiert ist, mit etwa 1.43 Å um 0.01 Å kürzer als die C1–C8-Bindung, jedoch zeigt sich auch in dem zweiten Phenylring anhand der C_{ipso} – C_{ortho} -Bindungen eine deutliche Bindungsverlängerung der aromatischen Bindungen auf eine

durchschnittliche Bindungslänge von 1.42 Å. Im Vergleich dazu sind die analogen Bindungen im C2-Phenylring C2–C3 und C2–C7 auf etwa 1.43 Å verlängert, womit beide Phenylringe an einer Ladungsstabilisierung der negativen Ladung beteiligt sind. Ein Grund für den unterschiedlich starken Einfluss der Phenylringe auf die Delokalisierung der Ladung ist neben der Position des Lithiumalkyls die nicht exakt planare Orientierung der beiden Phenylringe zueinander. Im Vergleich der Strukturen **233** und **329** lässt sich die folgende Reihenfolge der Einflussstärke der negativen Ladungsdelokalisation der Phenylringe anhand ihrer C $_{\alpha}$ –C $_{ipso}$ - und C $_{ipso}$ –C $_{ortho}$ -Bindungen festhalten: Den Stärksten Einfluss hat der C2-Phenylring in **329**. Ihm folgt der Phenylring im lithiierten Benzyltrimethylsilan mit den C $_{\alpha}$ –C $_{ipso}$ - und C $_{ipso}$ –C $_{ortho}$ -Bindungslängen von etwa 1.44 Å und durchschnittlich 1.43 Å. Den schwächsten Einfluss gemessen an diesen Faktoren zeigt der C8-Phenylring in **329**.

Zwar zeigen die Strukturen **328** und **329** des Lithiumdiphenylmethanids erneut das Potential der reaktiven Mischungen bestehend aus *tert*-Butyllithium und Äquivalenten Mengen an TMEDA bzw. THF in *n*-Pentan. Dennoch war die Beobachtung einer Ketonkoordination des Hexamethylacetons an eine Alkylolithiumverbindung nicht möglich. Die erzielten Ergebnisse bei den Untersuchungen zu den Eigenschaften des Hexamethylacetons sind ungeachtet dessen vielseitig und werden im folgenden Unterkapitel kurz zusammengefasst.

4.4.4 Fazit zu Hexamethylaceton

Den Grundstein der Untersuchungen des Hexamethylacetons (**156**) legte die unvollständige Additionsreaktion des tert-Butyllithiums an dieses Substrat, welche zu einer Co-Aggregation **293** von Edukt und lithiiertem Intermediat führte. In dieser Molekülstruktur, welche erstmalig von KLAUS LEHMEN erhalten werden konnte, zeigte sich eine selten beobachtbare Koordination eines Ketons an ein Lithiumkation. Aufbauende Studien in der eigenen Masterarbeit zeigten zudem die Bildung eines Lithiumhydrid-Transferreaktionsproduktes, welches zunächst auf das Alter des Lithiumalkyls zurückgeführt wurde.^[16,158]

In einer weiterführenden Untersuchung zur Kristallisation einer Vorkoordination bestehend aus t-BuLi, HMA und TMEDA konnte eine verstärkte Bildung des Li-H-Transferproduktes **298** beobachtet werden. Im Anschluss wurde ein Reaktionsscreening zum Ablauf dieses Reaktionstypus durchgeführt. Dabei wurden die Liganden TMEDA, TEEDA, (R,R)-TMEDA, PMDTA und [12]-Krone-4 ebenso wie die Lithiumalkyle n-Butyllithium, iso-Propyllithium, sec-Butyllithium und tert-Butyllithium in n-Pentan verwendet. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Verwendung **sterisch anspruchsvoller Liganden** wie PMDTA in Kombination mit **sterisch anspruchsvollen Alkylanionen** der Lithiumalkyle den Ablauf einer **Li-H-Transferreaktion** begünstigen. Dabei konnte für das Lithiumalkyl sec-Butyllithium die Selektivität von der Additionsreaktion ohne Verwendung eines Liganden zu einem selektiv (9:1) ablaufenden Lithiumhydrid-Transfer durch den Einsatz des Liganden PMDTA umgekehrt werden. **Primäre Lithiumalkyle**, repräsentiert durch das n-Butyllithium, sollten auf Grund des stabilen Carbanions und des geringen, sterischen Anspruches **nicht in der Lage** sein eine **Li-H-Transferreaktion** einzugehen. Überraschenderweise zeigte der Ligand [12]-Krone-4 (**300**) keinen Einfluss auf die Reaktionsselektivität, was darauf zurückführen ließ, dass **300** in einer Lösung aus n-Pentan nicht in der Lage ist, die parentalen Aggregate aufzubrechen. Um eine Deaggregation unter Beteiligung des Liganden [12]-Krone-4 zu erreichen, müsste ein weiterer Ligand zugegeben werden, welcher das Aufbrechen der hochaggregierten Lithiumalkyle initiiert.

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen wurden quantenchemische Berechnungen zur Lithiumhydrid-Transferreaktion durchgeführt. Dazu wurde neben der sterisch anspruchsvollen Carbonylverbindung Hexamethylaceton auch das sterisch weniger anspruchsvolle Aceton als Substrat verwendet. Letzteres bot dabei ebenfalls die Möglichkeit, über eine Deprotonierung in α -Position zur Carbonylfunktion ein Enolat zu bilden. Für die Berechnungen wurden die Liganden TMEDA und PMDTA ebenso wie die Lithiumalkyle tert-Butyllithium, iso-Propyllithium, Ethyllithium, n-Propyllithium und iso-Butyllithium verwendet. Dabei wurden alle auftretenden Reaktionswege in den quantenchemischen Betrachtungen ausgehend von derselben Vorkoordination **CC** berechnet. Für die Additionsreaktionen konnte in keinem Fall ein Übergangszustand erhalten werden, weshalb die energetische Lage dieses über die Stabilisierung des lithiierten Intermediates **CD** abgeschätzt wurde. Um diesen Rückschluss zulässig zu gestalten, wurden die **lithiierten Intermediate** nicht in ihren finalen Aggregationen berechnet, sondern in einer möglichst **übergangszustandsnahen Struktur** modelliert, in der ebenfalls die Koppelprodukte der Li-H-Transferreaktionen bzw. der Deprotonierungen noch vorhanden waren. Beim Vergleich der Liganden zeigte sich im Durchschnitt eine um etwa $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringere Reaktionsbarriere für den Ablauf eines Li-H-Transfers bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Liganden PMDTA, wie es aus den experimentellen Ergebnissen zu erwarten war. Entgegen des experimentell beobachteten Trends, wies die Reaktionsbarriere von **TS-33** mit zunehmender Sterik des Alkylanions auch zunehmende Energiewerte auf. Jedoch konnte anhand der Stabilisierung der lithiierten Intermediate erkannt werden, dass die **Bevorzugung der Additionsreaktion mit Abnahme des sterischen Anspruchs** am Alkylanion **stärker** zunahm. Woraus sich ein größerer Einfluss der Sterik des Carbanions auf die Additionsreaktion als auf die Li-H-Transferreaktion ableiten ließ, was die experimentellen Befunde erklären konnte. Im Fall des Acetons zeigte sich für die **Enolatbildung** nahezu keine Reaktions-

barriere, was den Schluss zuließ, dass die Deprotonierung in Anwesenheit eines **gut zugänglichen Protons in α -Position** zur Carbonylfunktion gegenüber einer Lithiumhydrid-Transferreaktion bevorzugt ablaufen sollte.

Um die quantenchemischen Berechnungen und die reaktionsmechanistischen Hypothesen zum Ablauf der Lithiumhydrid-Transferreaktion zu stützen, wurde die Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) mit tert-Butyllithium und dem Liganden PMDTA **mittels in situ FTIR-Spektroskopie** verfolgt. Neben der Bestätigung, dass das Lithiumalkyl die Quelle des Lithiumhydrids darstellt, sollte auch der Temperaturbereich in dem die Reaktion abläuft genauer bestimmt werden. Dazu wurde die Messung drei Mal durchgeführt und dabei jeweils die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden so variiert, dass von jeder eingesetzten Verbindung ein Reinspektrum in n-Pentan aufgenommen werden konnte und sich zu keinem Zeitpunkt tert-Butyllithium und Hexamethylaceton ohne die Anwesenheit von PMDTA gleichzeitig in den Proben befanden. Die erhaltenen Verläufe der Signalintegrationswerte der charakteristischen Banden des Hexamethylacetons (**156**) bei den Wellenzahlen 1689 cm^{-1} und 976 cm^{-1} wurden gemittelt und anhand der Temperaturverläufe übereinandergelegt. Für das Koppelprodukt iso-Buten (**90**), welches nach der Abspaltung des Lithiumhydrids aus tert-Butyllithium entsteht, wurde ebenfalls ein Reinspektrum in n-Pentan aufgenommen und die daraus erkennbaren, charakteristischen Banden bei den Wellenzahlen 1658 cm^{-1} und 885 cm^{-1} bestimmt. Ein Vergleich der Integrationsverläufe der jeweiligen charakteristischen Banden ließ auf einen **direkten Zusammenhang der Abnahme des Hexamethylacetons und der Bildung des iso-Butens** schließen. Auf diese Weise konnte das **Lithiumalkyl als Quelle des Lithiumhydrids** verifiziert werden. Zudem konnte der Beginn der Reaktion ab einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden, was zu den erhaltenen Reaktionsbarrieren von etwa $45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ passt und somit die Aussagekraft der quantenchemischen Berechnungen stützt. Somit könnte die Li-H-Transferreaktion auch in anderen Synthesen, welche auf sterisch anspruchsvollen Liganden und sterisch anspruchsvollen Substraten basieren, wie sie häufig bei stereoselektiven Synthesen eingesetzt werden, eine meist übersehene Rolle spielen und die Ursache für schlechte Ausbeuten sein.

Die weiterführende, experimentelle Untersuchung der Additionsreaktion an Hexamethylaceton mit Trimethylsilylmethylolithium ergab eine **erstmalige Molekülstruktur einer PETERSON-Olefinierungsvorstufe 318**, welche ein Lithiumzentrum als Metallkation und das korrekte syn-Konformer bezogen auf den Silyl- und den Sauerstoffrest einer basischen PETERSON-Olefinierung aufweist. Diese monomere Struktur zeigt bereits erste Anzeichen einer Vororientierung des Siliciumzentrums zum ladungstragenden Sauerstoffzentrum, was sich in einer Si-C-Bindungsverlängerung der entgegengesetzten Methylgruppe des Trimethylsilylsubstituenten von etwa 0.01 \AA zeigt. Anhand der Molekülstruktur von **318** sollte eine quantenchemische Untersuchung der PETERSON-Olefinierung folgen. Obwohl in der Potentialhyperfläche der Konformere bei Variation des Si \cdots O-Abstandes und der O-C-Bindung ein lokales Minimum zu beobachten war, konnte dieses nicht frei optimiert und reproduziert werden. Auch die Berechnung einer Übergangszustandsstruktur scheiterte. Jedoch war dies angesichts der reaktionsmechanistischen Hypothese, welche die Bildung eines Intermediates annimmt, nicht überraschend. Dennoch konnte mit dieser Molekülstruktur von **318** ein **Grundstein für weiterführende Studien** der Lithium-basierten alkalischen PETERSON-Olefinierung gelegt werden.

Zuletzt sollten die Ligandeneigenschaften des Hexamethylacetons untersucht werden. Dazu wurde ausgehend von der Molekülstruktur von **293** von K. LEHMEN ein koordinierendes Hexamethylaceton durch die Zugabe von **Magnesiumdichlorid** während der Reaktion entfernt. Anschließend sollte versucht werden die freie Koordinationsstelle am Lithiumkation durch die Zugabe eines anderen Liganden zu besetzen. Jedoch zeigte sich durch die Zugabe des Liganden THF ein **Austausch beider HMA-Liganden**, was zur Bildung des literaturbekannten Strukturmotivs von POWER et al. führte. Dieses weist zwei Lithiumtri-tert-butylmethanolatanionen und je einen am Lithiumkation koordinierenden THF-Liganden auf. Die Kristallisation eines weiteren

Ligandenaustausches scheiterte, weshalb anschließend ein anderer Ansatz gewählt wurde, eine Koordination des Ketons an ein Lithiumkation zu erhalten. Dazu wurde Diphenylmethan (**327**) lithiiert und anschließend Hexamethylaceton zur Kristallisation hinzugegeben. Bei der Lithiierung von **327** unter Verwendung der reaktiven Mischungen bestehend aus tert-Butyllithium und äquivalenten Mengen an TMEDA bzw. THF konnte die Bildung von Einkristallen beobachtet werden. Erneut war keine Koordination des Hexamethylacetons an das Lithiumkation zu beobachten, dennoch wies die Molekülstruktur von **329** dem Lithiumdiphenylmethanid mit drei koordinierenden THF-Molekülen eine starke Ähnlichkeit zu der Molekülstruktur von **233** auf, welche statt einem der Phenylsubstituenten eine Trimethylsilylgruppe aufweist. Dabei konnte erkannt werden, dass der Einfluss des Siliciums zur Stabilisierung der negativen Ladung zur Ausbildung einer η^1 -Koordination des carbanionischen Zentrums führt. Im Fall des Lithiumdiphenylmethanids war eine η^2 -Koordination des carbanionischen Zentrums und eines benachbarten ipso-Kohlenstoffzentrums zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass die Delokalisierung der negativen Ladung im lithiierten Benzyltrimethylsilan schwächer ist, als bisher angenommen wurde, und diese in Teilen als Punktladung am carbanionischen Zentrum in α -Position zum Silicium festgehalten wird, wie es von R. SEYMEN vorausgesagt wurde.^[151,158,163]

Den Abschluss der eigenständigen Arbeiten bildet die Untersuchung der Kristallisation handelsüblicher Lithiumalkyle mit dem technisch relevanten etherischen Lösungsmittel Methyl-tert-butylether (kurz: MtBE), welcher zu diesem Zwecke in stöchiometrischen Mengen in n-Pentan eingesetzt wurde.

4.5 Kristallisation handelsüblicher Lithiumalkyle

Methyl-*tert*-butylether wird in großtechnischen Anwendungen von Lithiumalkylen benutzt, wenn der Verwendungszweck ein etherisches Lösungsmittel bedingt, da es im Gegenteil zu den meisten akademisch, verwendeten Ethern eine geringe Tendenz zur Bildung explosiver, organischer Peroxide hat.^[164] Jedoch sind die Strukturen der meisten, handelsüblichen Lithiumalkyle mit diesem Liganden bislang unbekannt. Lediglich die Struktur des Trimethylsilylmethylolithiums mit M*t*BE wurde 2010 von STALKE *et al.* veröffentlicht. In dieser Molekülstruktur von **330** zeigt sich ein analoges Verhalten des Methyl-*tert*-butylethers zum symmetrischen Diethylether, welche dasselbe Strukturmotiv eines asymmetrisch koordinierten Lithium-Li₄-Tetraeders aufweisen, in dem zwei der vier Lithiumkationen durch den eingesetzten Ether koordiniert werden (s. Abbildung 4.86).^[47]

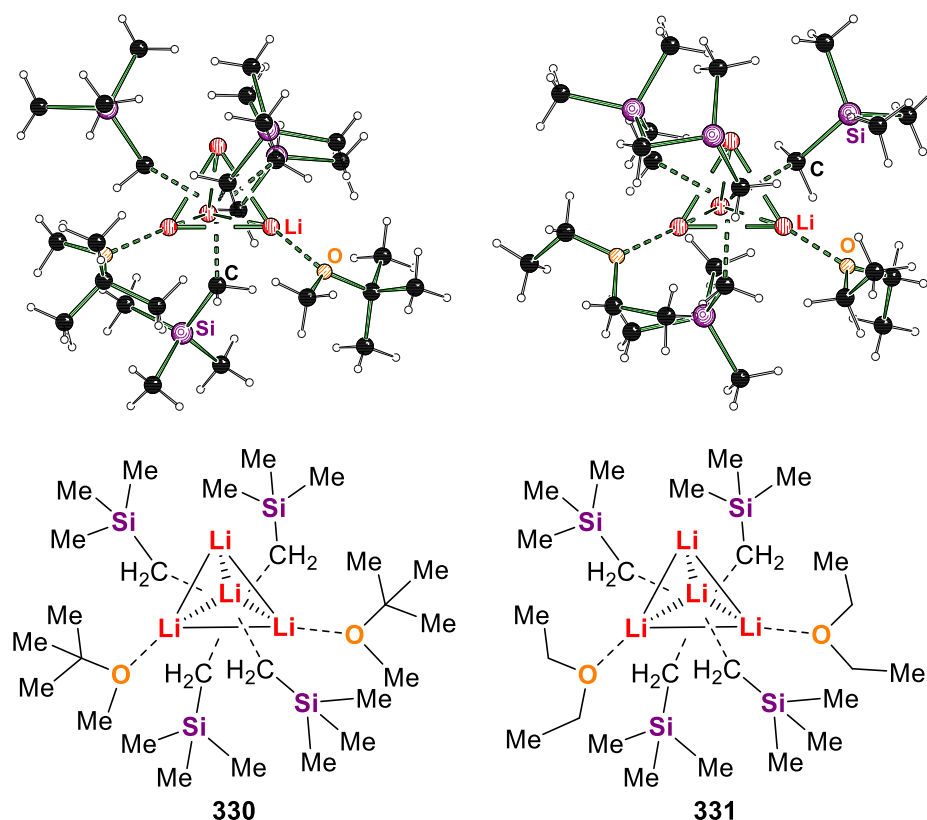
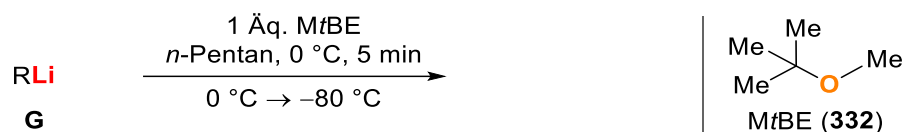


Abbildung 4.86: Molekülstrukturen im Festkörper von **330** und **331** des Trimethylsilylmethylolithiums mit den etherischen LEWIS-Basen M*t*BE und Diethylether. Koordinationsabstände der Ethermoleküle: Li–O 2.01 Å (M*t*BE), Li–O 1.97 Å (Et₂O).^[47]

Auch aus der Perspektive des sterischen Anspruches, sollten die Eigenschaften von M*t*BE und Diethylether vergleichbar sein. Dennoch zeigt sich beim Vergleich der Koordinationsabstände in **330** und **331** der Ether-Liganden zu den Lithiumkationen für Diethylether ein um etwa 0.04 Å kürzerer Li–O-Abstand. Um die Stärke der Koordinationen der Ether zu verifizieren, wird im Laufe dieses Kapitels stets ein Vergleich zwischen den beiden etherischen Lösungsmitteln gezogen.

Im Interesse standen die Lithiumalkyle Methylolithium, Ethyllithium, *iso*-Propyllithium, Phenyllithium, *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium, welche allesamt in handelsüblichen Lösungen verfügbar sind. Dabei werden die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen Lithiumalkyle MeLi und PhLi in Diethylether vertrieben, während Ethyllithium in Benzol erhältlich ist. Die restlichen, genannten Lithiumalkyle werden in den unpolaren Lösungsmitteln *n*-Hexan (*n*-BuLi), *n*-Pentan (*t*-BuLi, *i*-PrLi) und Cyclohexan (*sec*-BuLi) verkauft.

Um die Strukturen der Lithiumalkyle mit dem Liganden MfBE zu erhalten wurde das Lithiumalkyl bei 0 °C in *n*-Pentan vorgelegt und anschließend mit einem Äquivalent des Methyl-*tert*-butylethers vermischt. Nach kurzer Mischzeit wurde die Lösung langsam auf –80 °C gekühlt und auf dieser Temperatur zur Kristallisation gelagert (s. Schema 4.67).



Schema 4.67: Kristallisationsbedingungen der handelsüblichen Lithiumalkyle mit stöchiometrischen Mengen des Liganden MfBE in *n*-Pentan. R = Me, Et, *i*-Pr, Ph, *n*-Bu, *sec*-Bu, *t*-Bu.

Die Ergebnisse der Kristallisationsversuche sind in Tabelle 4.22 zusammengetragen.

Tabelle 4.22: Ergebnisse der Kristallisation der handelsüblichen Lithiumalkyle mit stöchiometrischen Mengen des Liganden MfBE in *n*-Pentan. R = Me, Et, *i*-Pr, Ph, *n*-Bu, *sec*-Bu, *t*-Bu.

Eintrag	R =	Einkristalle
1	Methyl	Klare farblose Blöcke nach zwei Tagen.
2	Ethyl	Klare farblose Blöcke nach zwei Tagen.
3	<i>iso</i> -Propyl	Klare farblose Platten nach zwei Tagen.
4	Phenyl	Klare farblose Blöcke nach zwei Tagen.
5	<i>n</i> -Butyl	Klare instabile Blöcke nach zwei Wochen, welche nicht messbar waren.
6	<i>sec</i> -Butyl	Keine Kristallbildung beobachtbar.
7	<i>tert</i> -Butyl	Klare farblose Blöcke nach zwei Tagen.

Insgesamt konnte in nahezu jedem Fall die Bildung von klaren einkristallinen Blöcken beobachtet werden. Das einzige Lithiumalkyl welches keine Bildung von Einkristallen zeigte war *sec*-Butyllithium. Jedoch zeigte sich im Fall des Methyl- und des Ethyllithiums nicht der Erhalt der gewünschten MfBE-Koordination. Bei Verwendung des Methyllithiums wurde die bereits von der eigenen Arbeitsgruppe veröffentlichte Molekülstruktur des Methyllithiums mit Diethylether erhalten.^[34]

Um die Bildung dieser Kristallstruktur zu vermeiden, wurde anschließend die Kristallisation unter zuvoriger Entfernung des Lösungsmittels durchgeführt. Dazu wurde die handelsübliche Methyllithium-Lösung in Diethylether auf –40 °C vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff wurde anschließend in Methyl-*tert*-butylether aufgenommen, wobei sich eine weiße Suspension bildete. Auch nach mehrwöchiger Lagerung bei –80 °C konnte keine Veränderung dieser Suspension festgestellt werden, womit die Kristallisation von Methyllithium mit Methyl-*tert*-butylether scheiterte. Dabei zeigt sich, dass Methyllithium in MfBE eine nicht ausreichende Löslichkeit zu haben scheint.

Bei der Verwendung des Ethyllithiums wurden Einkristalle des handelsüblichen Lösungsmittels Benzol erhalten. Da dieses auf Grund seines deutlich höheren Siedepunktes, verglichen mit Diethylether, unter den gewünschten Bedingungen nicht zu entfernen war, wurde auch die Kristallisation des Ethyllithiums mit MfBE als gescheitert angenommen.

Zwar zeigte sich bei der Verwendung des *n*-Butyllithiums die Bildung von Einkristallen, welche auf eine Beteiligung von *n*-Butyllithium und MfBE schließen ließen, jedoch waren diese von so geringer Qualität, dass aus den erhaltenen Daten keine akzeptable Struktur erhalten werden konnte. Dies lässt sich vermutlich auf die *n*-Butylketten zurückführen, welche im Festkörper stark fehlgeordnet vorliegen könnten. Aus vergleichbaren Gründen konnte vermutlich auch die Struktur des *n*-Butyllithiums mit Diethylether im Kristall noch nicht erhalten werden.

Nachdem die gescheiterten Kristallisationsversuche vorgestellt und diskutiert wurden, soll nun der Fokus auf den erfolgreichen Kristallisationen gelegt werden. Dabei war es möglich die Molekülstrukturen im Festkörper der Lithiumalkyle *i*-PrLi, PhLi und *t*-BuLi mit dem Liganden MfBE mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufzuklären. Mit den Alkylanionen *iso*-Propyl und Phenyl zeigte sich dabei jeweils die Bildung eines Li₄-Tetraeders als zentrales Strukturelement, welcher im Fall des *iso*-Propyllithiums ebenfalls asymmetrisch koordiniert vorliegt. Zudem zeigte sich in der Molekülstruktur des *iso*-Propyllithiums **333** eine Fehlordnung, die auf den teilweisen Einbau eines *iso*-Propanolat-anions hindeutet (s. Abbildung 4.87). Verbindung **333** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Aggregat.

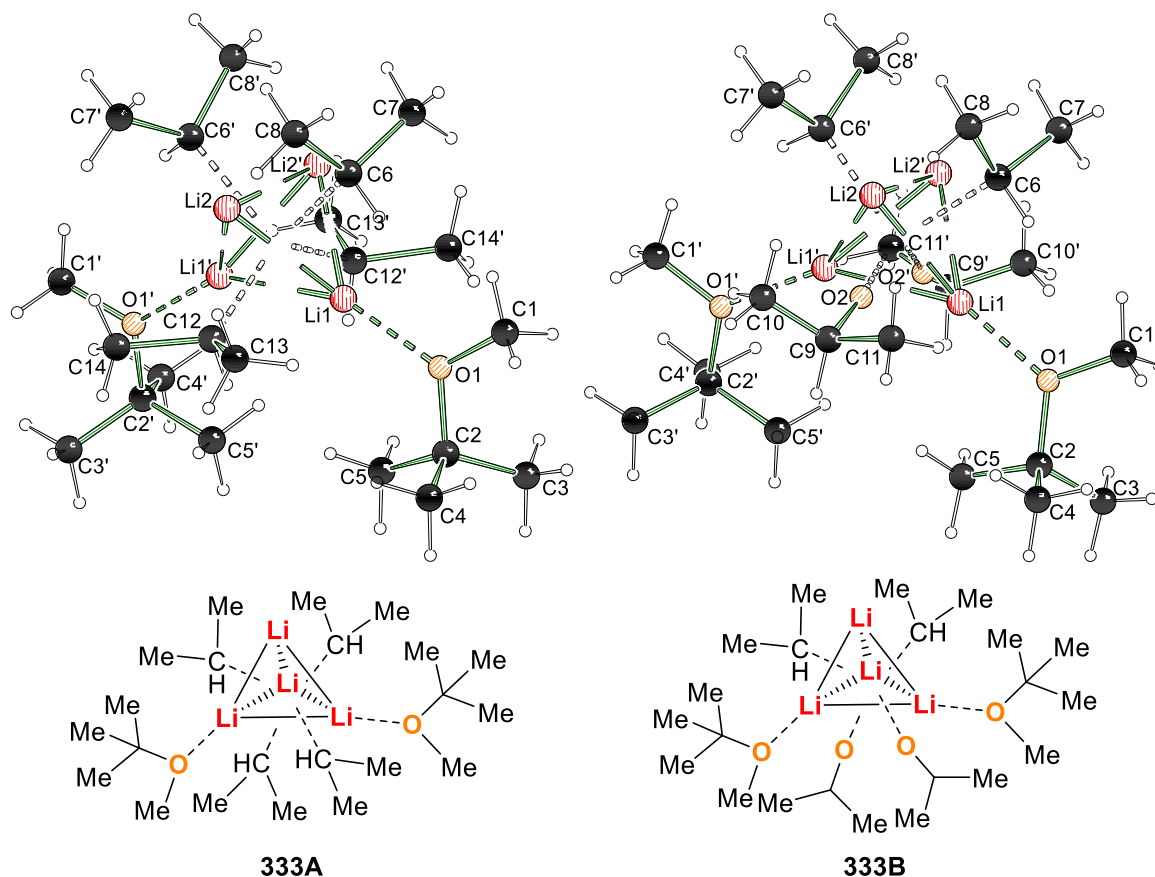


Abbildung 4.87: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **333** im Kristall. Zur Verdeutlichung wurden beide Fehlordnungen innerhalb der Molekülstruktur gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **333**: O1–Li1 2.045(3), O2–Li1 1.803(5), O2–Li1' 1.782(5), O2–Li2 1.797(5), C6–Li1 2.415(3), C6–Li2 2.199(3), C6–Li2' 2.210(3), C12–Li1 2.394(4), C12–Li1' 2.402(4), C12–Li2 2.192(4), Li1–Li1' 2.629(5), Li1–Li2 2.558(3), Li1–Li2' 2.474(3), Li2–Li2' 2.333(5), Li1–O1–C1 119.70(11), Li1–O1–C2 124.75(10), C1–O1–C2 115.37(10), Li1'–Li1–Li2 56.96(9), Li1'–Li1–Li2' 60.07(9), Li2–Li1–Li2' 55.21(13), Li1–Li2–Li1' 62.97(12), Li1–Li2–Li2' 60.57(10), Li1'–Li2–Li2' 64.22(10). Angewandte Symmetrieoperation: $1-x, +y, 1/2-z$. Fehlordnung mit Splitmodell: **333A** : **333B** = 0.7264 : 0.2735. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.37.

Die erhaltene Struktur **333** weist das bereits vorgestellte, unsymmetrisch koordinierte, tetraedrische Li₄-Strukturmotiv auf. Dabei weisen die jeweiligen carbanionischen Zentren C6 und C12 erheblich kürzere Abstände zum koordinativ nicht abgesättigten Lithiumkation Li2 auf. Diese sind im Schnitt um 0.2 Å kürzer als die Ionenkontakte zum koordinativ vollständig abgesättigten Lithiumkation Li1. Ein ähnlicher Trend lässt sich jedoch nicht für das zu etwa einem Viertel eingebaute Carbinolat-anion erkennen. Die Li–O2-Abstände sind mit durchschnittlich 1.79 Å jedoch generell als sehr kurz zu bewerten, was vermutlich an der Packung im Kristall liegt. Wird ein *iso*-Propylanion durch das entsprechend größere *iso*-Propanolat-anion ersetzt, so steht diesem, relativ gesehen, weniger Platz

in der Packung im Festkörper zur Verfügung, weshalb sich das anionische Zentrum stärker in Richtung des zentralen Li₄-Tetraeders orientiert. Wie erwartet weisen die koordinativ nicht abgesättigten Lithiumkationen einen kurzen Abstand von Li₂–Li₂' 2.333(5) Å zueinander auf. Auf diese Weise wird zeitgleich eine stärkere Absättigung der positiven Ladungen durch die carbanionischen Zentren der benachbarten Li₃-Dreiecksflächen ermöglicht. Entsprechend der Abstände sind auch die Li–Li–Li-Winkel verzerrt und weisen Abweichungen von bis zu 5° von den idealen 60° in einem gleichseitigen Dreieck auf. Der kleinste Winkel ergibt sich gegenüber des kurzen Li–Li-Abstandes an Li1.

Die Koordination des Methyl-*tert*-butylethers weist einen Li–O-Kontakt von 2.045(3) Å auf, womit diese Koordination etwas länger als die in **330** beobachtete Li–O-Koordination ist.^[47] Am Sauerstoff zeigt sich dabei eine nahezu planare Anordnung der Alkylsubstituenten zur Koordinationsbindung, welche an der Summe der Winkel um O1 von etwa 359.8° erkannt werden konnte. Im Fall des *iso*-Propyllithiums ist keine Molekülstruktur mit dem vergleichbaren Liganden Diethylether bekannt, weshalb ein Vergleich der erhaltenen Strukturen ausbleibt.

Der Einbau des *iso*-Propanolat anions kann auf drei mögliche Quellen zurückgeführt werden. Die erste Möglichkeit ist der Einbau von Luftsauerstoff, welcher im Prozess der Probenvorbereitung oder der Kristallauswahl eingeschleppt worden sein könnte. Zudem könnte auch das verwendete Kühlmittel *iso*-Propanol, welches während der Probenvorbereitung und der Lagerung angewandt wurde, im Verlauf der Zeit in das Kristallisationsgefäß gelangen und so in die Molekülstruktur eingebaut werden. Die letzte mögliche Quelle könnte das verwendete Lithiumalkyl sein, dieses könnte bereits anteilig das Lithiumalkoholat enthalten haben. Allerdings erscheint die letzte Möglichkeit als eher unwahrscheinlich.

Phenyllithium bildet mit Diethylether ein Tetramer aus, welches strukturell eher an eine Annäherung zweier Dimere erinnert. Dabei lassen sich anhand der Li–Li-Abstände jeweils Lithiumkationenpaare bilden, die untereinander einen um etwa 0.14 Å kürzeren Abstand aufweisen, als zu den anderen Lithiumkationen. Die entsprechenden Alkyl anionen richten sich zudem parallel zu dem entsprechenden Li–Li-Kontakt aus, woran die Lithiumkationenpaare in **334** gut erkennbar sind und zudem in Abbildung 4.88, durch eine blaue Linie angedeutet, grafisch voneinander getrennt gezeigt werden.^[44]

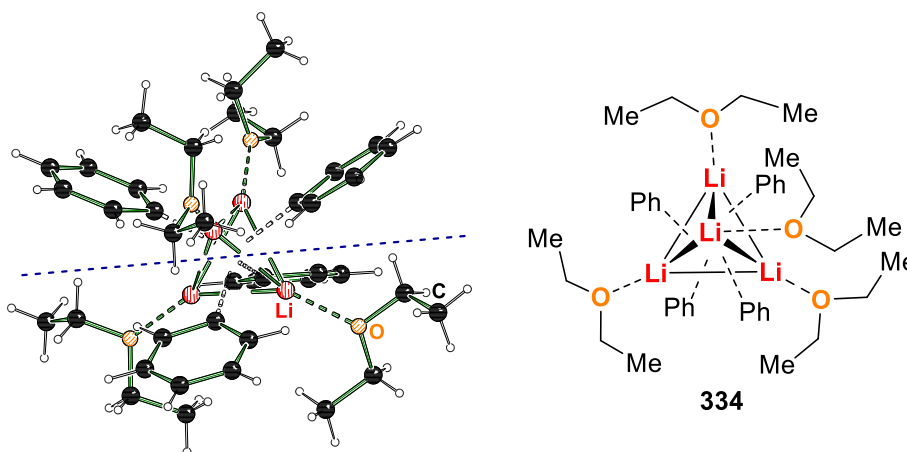


Abbildung 4.88: Molekülstruktur von **334** im Festkörper des Phenyllithiums mit Diethylether als Ligand von HOPE und POWER. Die blaue gestrichelte Linie trennt das Tetramer optisch in die jeweiligen Lithiumkationenpaare auf, welche sich durch einen vergleichsweise kurzen Li–Li-Abstand von etwa 2.54 Å auszeichnen. Die übrigen Li–Li-Abstände weisen Längen von etwa 2.66 Å bis 2.71 Å auf.^[44]

Ausgehend von der gezeigten Molekülstruktur von **334** und der angenommenen Analogie von Diethylether und *Mt*BE wird die Ausbildung eines ähnlichen Strukturmotivs für Phenyllithium mit dem Liganden Methyl-*tert*-butylether im Kristall erwartet. Verbindung **335** kristallisiert aus *n*-Pentan bei

einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.89).

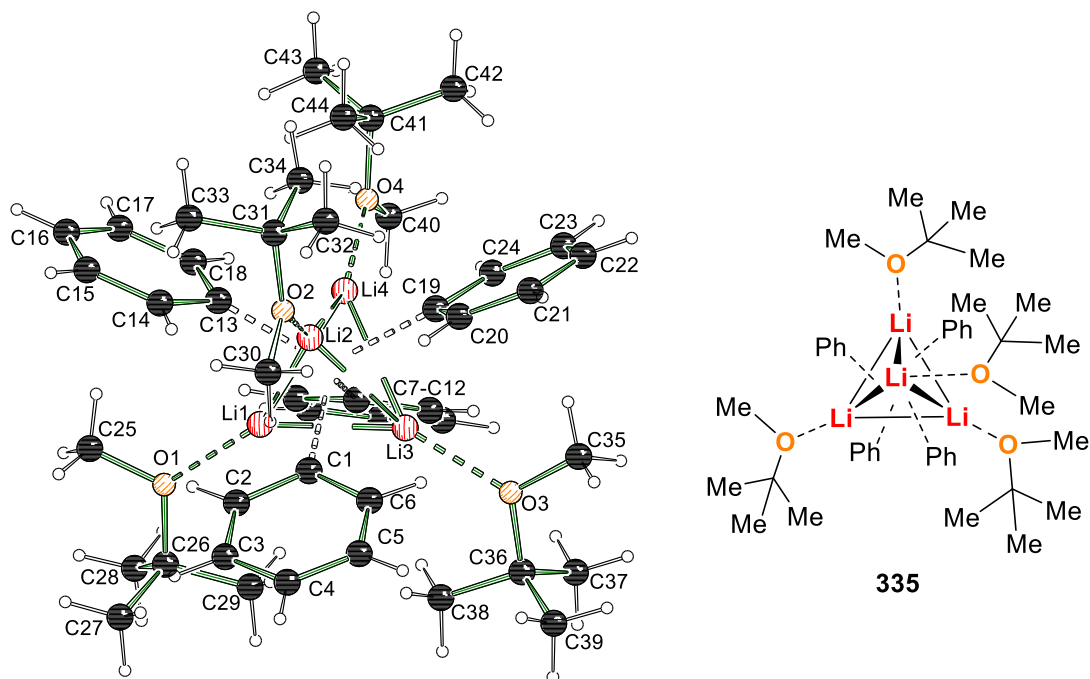


Abbildung 4.89: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **335** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **335**: O1–Li1 2.110(6), O2–Li2 2.124(5), O3–Li3 2.138(5), O4–Li4 2.127(6), C1–Li1 2.292(6), C1–Li2 2.306(6), C1–Li3 2.324(6), C7–Li1 2.319(6), C7–Li3 2.302(6), C7–Li4 2.290(6), C13–Li1 2.319(6), C13–Li2 2.319(6), C13–Li4 2.330(6), C19–Li2 2.334(6), C19–Li3 2.299(6), C19–Li4 2.317(6), Li1–Li2 2.711(7), Li1–Li3 2.559(7), Li1–Li4 2.747(7), Li2–Li3 2.752(7), Li2–Li4 2.574(7), Li3–Li4 2.716(7), Li1–O1–C25 118.0(2), Li1–O1–C26 125.3(2), C25–O1–C26 116.4(2), Li2–O2–C30 119.3(2), Li2–O2–C31 125.1(2), C30–O2–C31 115.6(2), Li3–O3–C35 118.4(2), Li3–O3–C36 126.8(2), C35–O3–C36 114.7(2), Li4–O4–C40 120.7(2), Li4–O4–C41 124.7(2), C40–O4–C41 114.2(2), Li2–Li1–Li3 62.90(19), Li2–Li1–Li4 56.29(18), Li3–Li1–Li4 61.5(2), Li1–Li2–Li3 55.86(17), Li1–Li2–Li4 62.57(19), Li3–Li2–Li4 61.22(19), Li1–Li3–Li2 61.24(19), Li1–Li3–Li4 62.67(19), Li2–Li3–Li4 56.16(18), Li1–Li4–Li2 61.1(2), Li1–Li4–Li3 55.86(18), Li2–Li4–Li3 62.63(19). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.37.

Auf den ersten Blick ist bereits erkennbar, dass die strukturelle Anordnung der beiden Molekülstrukturen von **334** und **335** nahezu identisch ist. Dabei zeigt sich erneut die Bildung einer tetrameren Struktur auf Basis eines Li_4 -Tetraeders. Anhand der Li–Li-Abstände kann erneut die Bildung von zwei Lithiumkationenpaaren identifiziert werden, welche sich jeweils durch einen Li–Li-Abstand von etwa 2.57 Å auszeichnen, welcher damit im Durchschnitt 0.17 Å kürzer als die übrigen Li–Li-Abstände ist. Auch die Carbanionen richten sich entsprechend dieser Paarungen aus. Dabei zeigen Li1 und Li3 sowie Li2 und Li4 jeweils besonders kurze Abstände zueinander. Folglich weisen die Li1–Li x –Li3- ($x = 2, 4$) und die Li2–Li y –Li4-Winkel ($y = 1, 3$) Werte deutlich unterhalb von 60° auf, während die restlichen Li–Li–Li-Winkel in einem Bereich von 61° bis 63° liegen.

Die Koordination der Ether-Liganden an die jeweiligen Lithiumkationen weist eine durchschnittliche Länge von 2.12 Å auf, womit sich eine schwächere Koordination des Methyl-*tert*-butylethers an die Lithiumkationen abzeichnet, als es in den zuvor vorgestellten Aggregaten **330** und **333** der Fall war. Zudem fällt auf, dass sich anhand der Ausrichtung der Liganden der starke sterische Einfluss der *tert*-Butylgruppe erkennen lässt. Erneut zeigt sich um die koordinierenden Sauerstoffzentren eine planare Anordnung, welche sich aus der Summe der Winkel um die jeweiligen Sauerstoffzentren von etwa 360° ergibt. Die Angabe einer Nachkommastelle erschien in diesem Fall auf Grund der Qualität der Messdaten nicht sinnvoll.

Zuletzt wird die Molekülstruktur des *tert*-Butyllithiums mit *MtBE* als Ligand vorgestellt. Verbindung **336** kristallisiert aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Aggregat (s. Abbildung 4.90).

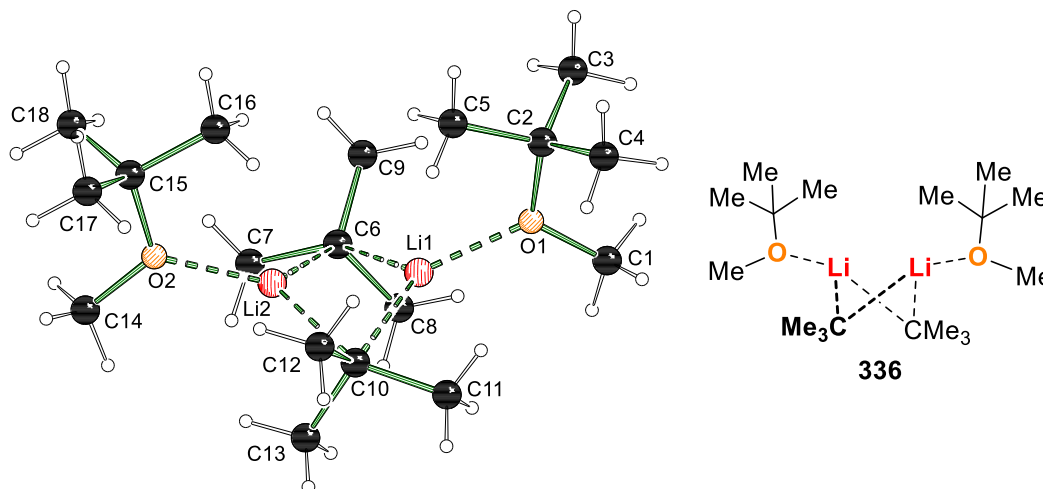


Abbildung 4.90: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **336** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **336**: O1–Li1 1.950(2), O2–Li2 1.967(2), C6–Li1 2.193(2), C6–Li2 2.200(2), C10–Li1 2.202(2), C10–Li2 2.191(2), Li1–Li2 2.305(3), Li1–O1–C1 121.98(10), Li1–O1–C2 121.42(9), C1–O1–C2 116.48(9), Li2–O2–C14 120.55(10), Li2–O2–C15 122.65(9), C14–O2–C15 116.01(9), O1–Li1–C6 122.56(10), O1–Li1–C10 126.56(10), O2–Li2–C6 127.00(10), O2–Li2–C10 121.95(10), Li1–C10–Li2 63.31(8), C10–Li2–C6 111.03(9), Li2–C6–Li1 63.31(8), C6–Li1–C10 110.88(9). Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.37.

Auch im Fall des *tert*-Butyllithiums bildet sich analog zu der dimeren Struktur **13** mit Diethylether, welche im Jahre 1993 von STALKE und KOTTKE veröffentlicht wurde, bei Verwendung von *MtBE* eine dimere Struktur.^[20] Die Lithiumkationen in **336** weisen dabei je zwei Kontakte zu den carbanionischen Zentren und eine Koordination eines *MtBE*-Liganden auf. Abgesehen von der Koordination des Liganden weist das Dimer **336** jedoch keine strukturellen Besonderheiten auf.

Diese Koordination ist mit einer durchschnittlichen Länge von 1.96 Å erheblich kürzer als die zuvor beschriebenen Koordinationskontakte des *MtBE*-Liganden an ein Lithiumkation, wobei zu beachten ist, dass es sich bei den anderen Strukturen stets um schwieriger zugängliche, auf Li_4 -Tetraedern-basierende, Aggregate handelte. Zudem war die positive Ladung der Lithiumzentren in den zuvor beschriebenen Strukturen auf Grund der jeweils gesättigten Koordinationssphäre stärker abgeschirmt. Erneut zeigen sich beide Sauerstoffzentren des Methyl-*tert*-butylethers mit Winkelsummen von 359.9° um O1 und 359.2° um O2 weitestgehend planar, woraus in Betrachtung der Winkel am Sauerstoff, welche in allen Strukturen **333**, **335** und **336** zwischen 114° und 127° lagen, eine Art sp^2 -Hybridisierung ableiten ließe.

Unter dieser Annahme lässt sich ableiten, dass die Koordination des Methyl-*tert*-Butylether ausgehend von einem sp^2 -Hybridorbital ausgebildet werden würde, was die planare Anordnung widerspiegelt. Wie schon bei der Betrachtung des Hexamethylacetons, wo vieles für eine sp -Hybridisierung des Sauerstoffzentrums sprach, zeigt sich erneut eine ungewöhnliche Situation, da in den meisten Fällen Sauerstoffzentren als in etwa sp^3 -hybridisiert angenommen werden. Ausgehend von diesen beiden Beobachtungen wären die freien Elektronenpaare der jeweiligen Liganden *MtBE* und Hexamethylaceton nicht identisch zueinander und ein Wechsel des koordinierenden Elektronenpaares nur schwer realisierbar. Ein weiteres Argument, was für die Verringerung der Hybridisierung bei der Koordinationsausbildung spricht, ist der steigende s-Charakter im koordinierenden Hybridorbital. Durch diesen sollte generell ein kürzerer

Koordinationskontakt möglich sein, welcher die Stärke der Ladungsstabilisierung steigern könnte. Um an dieser Stelle den Rahmen der eigenständigen Arbeit zu schließen, wird zum Schluss erneut die überbrückte Dimerstruktur **15** und damit der Ligand THF in den Vergleich miteinbezogen.

Für einen erfolgreichen Vergleich wird zunächst die Molekülstruktur von **15** in der anschließenden Abbildung 4.91 dargestellt.

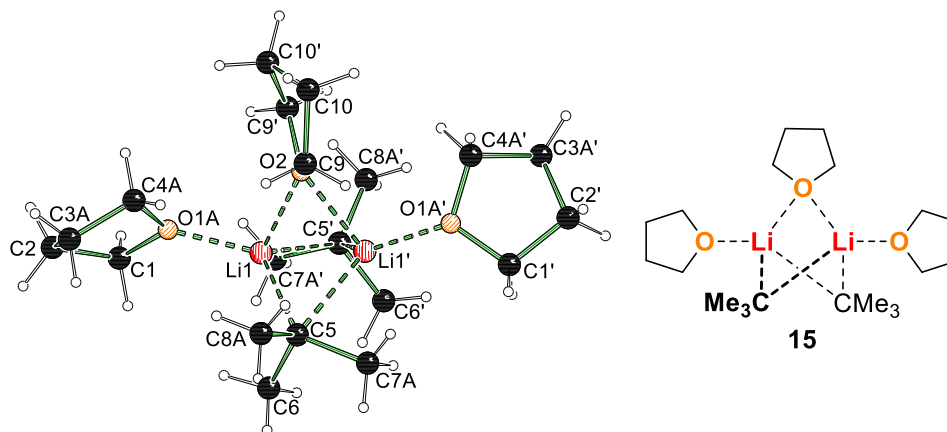


Abbildung 4.91: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **15** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der THF-Koordinationen von **15**: O1A–Li1 1.944(3), O1B–Li1 1.92(2), O2–Li1 2.1826(18), Li1–O1A–C1 125.76(16), Li1–O1A–C4A 122.51(16), C1–O1A–C4A 108.48(18), Li1–O1B–C1 134.1(17), Li1–O1B–C4B 111.8(14), C1–O1B–C4B 113.4(18), Li1–O2–C9 129.52(6), Li1–O2–C9' 111.80(6), Li1–O2–Li1' 58.98(8), C9–O2–C9' 109.26(9). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [O2, C3, C4; A : B = 0.904(7) : 0.096(7)], *t*Bu [C7, C8; A : B = 0.57(3) : 0.43(3)].^[16]

Wie bereits des Öfteren thematisiert wurde, weist die überbrückte Dimerstruktur **15** zwei verschiedene Koordinationsmuster des Tetrahydrofuran-Liganden an ein bzw. zwei Lithiumkationen auf. Das überbrückende THF-Molekül zeigt dabei die deutlich schwächere und längere O–Li-Koordination. Um eine Aussage über die elektronische Situation am Sauerstoff zu erhalten, wurden erneut die Winkelsummen bestimmt. Dabei ergaben sich für das Sauerstoffzentrum am einzeln koordinierenden THF-Liganden Winkelsummen von 356.8° um O1A und 359.3° um O1B, wobei anzumerken ist, dass O1B nur in etwa 10% der Fälle eingebaut ist. Somit ergibt sich eine verzerrt planare Struktur, welche auf Grund des C1–O1A–C4A-Bindungswinkels von 108.48(18)° eher die Eigenschaften eines sp^3 -hybridisierten Sauerstoffzentrums zeigt. Allerdings könnte der Winkel auch Folge der Ringspannung im Tetrahydrofuran-Molekül sein, was eine sp^2 -Hybridisierung nicht *per se* ausschließbar macht.

Die Tatsache, dass der THF-Ligand jedoch in der Lage ist eine überkappende Koordination auszubilden spricht für eine sp^3 -Hybridisierung des Sauerstoffzentrums in diesem Fall. Verstärkt wird diese Annahme bei Betrachtung der Summe der Winkel zwischen allen vier Kontakten um O2 von 650.9°. Damit liegt diese nur etwa 6° und somit etwa 1% unterhalb der Winkelsumme eines sp^3 -hybridisierten Zentralatoms von 657° ($109.5^\circ \cdot 6$). Durch die zwei nicht unterscheidbaren Koordinationskontakte ergibt sich jedoch ohnehin eine sp^3 -Hybridisierung des Sauerstoffzentrums, um zwei möglichst starke Koordinationsbindungen eingehen zu können. Wird nun der C–O–C-Winkel des überbrückenden THF-Liganden mit dem einfach koordinierenden verglichen, zeigt sich anhand des C9–O2–C9' Winkels von 109.26(9)° ein etwas größerer Winkel. Da die Ringspannung in beiden THF-Molekülen identisch sein sollte und sich dennoch bei dem eher sp^2 -hybridisierten Sauerstoffzentrum der kleinere Winkel zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass das Sauerstoffzentrum im Fall des Tetrahydrofurans als Ligand generell eher sp^3 -hybridisiert vorliegen sollte. Um diese Beobachtung zu stützen wurden auch die Bindungswinkelsummen um die Sauerstoffzentren in der monomeren *tert*-Butyllithiumstruktur **16** bestimmt, welche in Abbildung 4.92 erneut gezeigt ist.

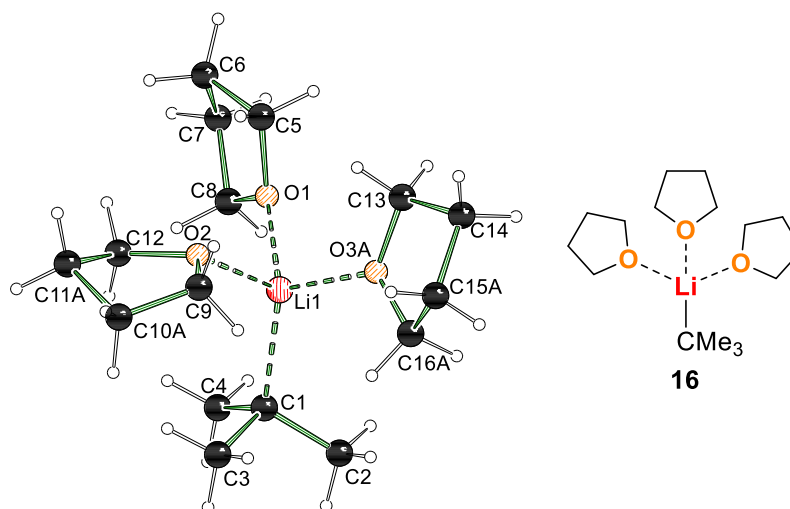


Abbildung 4.92: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **16** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der THF-Koordinaten von **16**: O1–Li1 2.0145(12), O2–Li1 2.0376(12), O3A–Li1 1.9722(13), O3B–Li1 2.028(6), Li1–O1–C5 123.60(5), Li1–O1–C8 121.83(5), C5–O1–C8 109.24(5), Li1–O2–C9 119.81(5), Li1–O2–C12 114.36(5), C9–O2–C12 110.16(6), Li1–O3A–C13 125.87(6), Li1–O3A–C16A 120.99(6), C13–O3A–C16A 109.00(6), Li1–O3B–C13 126.0(4), Li1–O3B–C16B 122.7(6), C13–O3B–C16B 111.1(5). Fehlordnung mit Splitmodell (Atome; Besetzung): THF [C10, C11; A : B = 0.652(4) : 0.348(4)], THF [O3, C15, C16; A : B = 0.894(3) : 0.106(3)]. Die Angabe der kristallographischen Daten erfolgt in Tabelle 6.37.

Bereits rein optisch lässt sich erkennen, dass zumindest das Tetrahydrofuran um O2 nicht planar vorliegen kann. Um O2 wurde eine Winkelsumme von 344.3° erhalten, welche diese Beobachtung bestätigt. Die übrigen Sauerstoffzentren zeigen mit Bindungswinkelsummen von 354.7° um O1, 355.9° um O3A und etwa 360° um O3B eher planare Anordnungen, wobei sich anhand der C–O–C Bindungen von bis zu 111° erneut eher eine sp^3 -Hybridisierung der Sauerstoffzentren zeigt. Dennoch kann für den THF-Liganden, welcher die deutlichste Tendenz zu einem sp^2 -hybridisierten Sauerstoff aufweist auch der längste O–Li-Koordinationskontakt beobachtet werden.

Dies führt zu der Quintessenz, dass im Fall des Tetrahydrofurans die strenge Auswertung anhand der VB-Theorie nicht zutreffend ist. Insgesamt scheint, wie bereits bei den Liganden MtBE und HMA beobachtet, ein erhöhter Anteil des s-Orbitals die Stärke der Koordination des Sauerstoffliganden zu erhöhen, woraus sich auf Basis dieser Argumentation ein partiell kovalenter Anteil der Koordinationsbindung ergibt. Wie groß dieser Anteil ist und wie stark sein Einfluss auf die Strukturbildung und die Stabilisierung der positiven Ladung des Lithiumkations ist, kann an dieser Stelle auf Grund der unzureichenden Datenqualität der Einkristallröntgenstrukturanalysen noch nicht final geklärt werden. Folglich bildet diese Arbeit und die darin betrachteten Interpretationen der Lithiumalkylchemie und der Sauerstoffliganden keinen Endpunkt, sondern sollte in Zukunft erneut reinterpretiert werden.

In diesem Kapitel wurden neben der Interpretation der Sauerstoffligandbindung an das Lithiumkation als eine partiell kovalente Bindung, welche den s-Charakter innerhalb der Wechselwirkung durch eine verringerte Hybridisierung erhöhen könnte, die Molekülstrukturen des iso-Propyllithiums, des Phenyllithiums und des tert-Butyllithiums mit dem Liganden Methyl-tert-butylether vorgestellt. Dabei zeigte sich eine hohe Analogie des MtBE-Liganden zum Diethylether.

Bevor die Ergebnisse der Dissertation zusammengefasst und in einen gemeinsamen Kontext gefasst werden, werden im folgenden Kapitel die durchgeführten Kooperationsprojekte im Rahmen der Dissertation aufgeführt. Der Fokus in dieser Präsentation liegt dabei jeweils auf dem Eigenanteil, welcher sich in den meisten Fällen auf die Planung, Durchführung und Auswertung der NMR-spektroskopischen Untersuchung bezieht.

4.6 NMR-Kooperationsprojekte

In diesem Kapitel wird eine Auswahl an Kooperationsprojekten vorgestellt, in deren Rahmen NMR-spektroskopische Studien durchgeführt wurden. Diese erstrecken sich über weitere Teile der Organometallchemie sowie der Siliciumchemie und schwacher sowie starker intermolekularer Wechselwirkungen. Die dabei eingesetzten Methoden waren die *Diffusion Ordered Spectroscopy* (kurz: DOSY) sowie 1D-NMR-Titrationsen. Dabei werden DOSY-NMR-Experimente zur Identifikation und Größenbestimmung der Organometallaggregate verwendet und über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung, welche das Verhältnis der Diffusion zum hydrodynamischen Radius eines, als Kugel angenommenen Körpers beschreibt, ausgewertet (s. Formel 4.1).^[165]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Formel 4.1: STOKES-EINSTEIN-Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Diffusion (D) und dem hydrodynamischen Radius (r) herstellt. k_B = BOLTZMANN-Konstante ($1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); T = Temperatur; η = dynamische Viskosität des Lösungsmittels (für THF bei 25 °C wird ein Wert von 0.468 mPa · s verwendet).^[165]

Der Diffusionskoeffizient wurde dabei über einen exponentiellen Fit aus der Auftragung des Signalintegrals I gegen die Gradientenstärke g bestimmt. Dies erfolgte anhand von Formel 4.2.^[166]

$$I = I_0 \cdot e^{-D(2\pi \cdot \gamma \cdot g \cdot \delta)^2 \cdot \left(\frac{\Delta}{3}\right) \cdot 10^4}$$

Formel 4.2: Gleichung für den exponentieller Fit der Signalintegrals I gegen die Gradientenstärke g . I_0 = Integralwert des Signals ohne Verwendung eines Gradienten; γ = gyromagnetisches Verhältnis des beobachteten Kerns; δ = Länge des Gradienten; Δ = Diffusionszeit.^[166]

Bei den 1D-NMR-Titrationsen wurde der Fortschritt einer Reaktion oder die Stärke von schwachen sowie starken intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Dabei wurden im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Gleichgewichte betrachtet, welche durch ihren ständigen Austausch ein breites Signal zeigen. Eine genauere Erläuterung der Methodik sowie die Hinführung zur Auswertung findet sich in Kapitel 4.6.3.1. An dieser Stelle wird zunächst mit den DOSY-NMR-Untersuchungen fortgefahren.

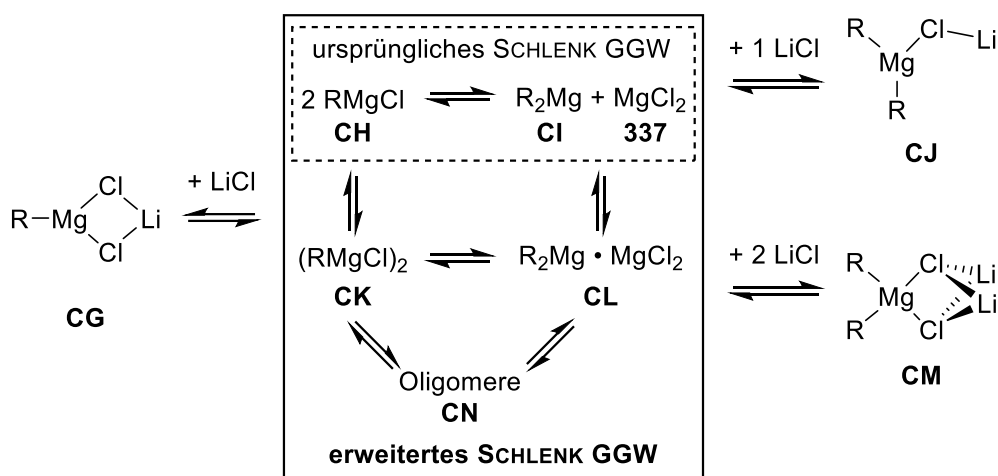
4.6.1 Organometallaggregate

Die untersuchten Organometallaggregate erstrecken sich über die Turbo-GRIGNARD-Reagenzien, welche durch Zugabe von Lithiumchlorid eine deutlich verbesserte Reaktivität, Chemoselektivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, insbesondere in der Anwendung bei Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen, zeigen. Diese von PAUL KNOCHEL im Jahre 2004 entwickelten Reagenzien zeichnen sich vor allem auch durch ihr erweitertes SCHLENK Gleichgewicht (kurz: GGW) aus (vgl. Schema 4.68), was die Bestimmung der reaktiven Spezies um einiges erschwert.^[167] Zudem lag der Fokus auf der Bestimmung einer löslichen Kaliumorganylverbindung. Für gewöhnlich sind diese Verbindungen nur in Kombination mit den jeweiligen Lithiumalkoxiden nach einem erfolgten Kalium-Lithium-Austausch als LOCHMANN-SCHLOSSER-Basen in etherischen Lösungsmitteln löslich.^[77b,144a] Im folgenden Kapitel werden die NMR-Untersuchungen sowie quantenchemischen Berechnungen zur ersten vermuteten reaktiven Spezies mit zwei separaten Alkylanionen und eingebautem Lithiumchlorid vorgestellt und im gesamten Rahmen der Kooperation präsentiert.^[155]

4.6.1.1 Turbo-GRIGNARD-Reagenzien

Das folgende Kapitel befasst sich mit den bereits veröffentlichten Ergebnissen auf dem Bereich der Turbo-GRIGNARD-Reagenzien. Die entsprechende Publikation ist in dem Journal *Angewandte Chemie* erschienen und zudem unter der folgenden Fußnote im Literaturverzeichnis zu finden.^[155]

Das Anwendungsfeld der GRIGNARD-Reagenzien erstreckt sich über einen weiten Teil der synthetischen Chemie und findet sogar Anwendung in den Materialwissenschaften.^[168] Jedoch ist die genaue Zusammensetzung der reaktiven Spezies weitestgehend unbekannt, da sich die möglichen Aggregate innerhalb des SCHLENK Gleichgewichtes (kurz: GGW) in ständigem Austausch befinden.^[13,169] Die vollständige Charakterisierung eines einzelnen Aggregates innerhalb dieses Gleichgewichtes zeigt sich folglich als äußerst kompliziert.^[14,170] Bei der Betrachtung der Turbo-GRIGNARD-Reagenzien wird dieses Gleichgewicht durch die Anwesenheit des Lithiumchlorids erweitert, welches sich ebenfalls in die Aggregate einbaut. Somit ergibt sich das in Schema 4.68 gezeigte erweiterte SCHLENK Gleichgewicht, in dem vorläufige Vorschläge für Turbo-GRIGNARD-Kongeneren aufgenommen wurden.



Schema 4.68: Ursprüngliches sowie erweitertes SCHLENK Gleichgewicht und vorläufige Strukturvorschläge verschiedener Turbo-GRIGNARD-Kongeneren.^[13,14,171]

Zur Kristallisation eines möglichen Turbo-GRIGNARD-Kongeners wurde im Gegensatz zu der Zugabe von Lithiumchlorid, wie es klassisch durchgeführt wird, die Organomagnesiumchlorid Verbindung mit dem entsprechenden Lithiumalkyl umgesetzt. Dabei wurden die Lösungen von *iso*-Propylmagnesiumchlorid und *tert*-Butylmagnesiumchlorid mit den Lösungen von *iso*-Propyllithium und *tert*-Butyllithium bei -80 °C in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermischt. In *n*-Heptan konnte dabei nach Entfernen der handelsüblichen Lösungsmittel der Organometallverbindungen und des aus *n*-Heptan ausfallenden Lithiumchlorids eine monomere Molekülstruktur des Di-*tert*-butylmagnesiums im Kristall erhalten werden.

338b kristallisiert bei Raumtemperatur aus *n*-Heptan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* (s. Abbildung 4.93) in Form von farblosen Nadeln, wobei die asymmetrische Einheit die Hälfte des Monomers der Diorganomagnesium Spezies **338b** enthält. Das Magnesiumzentrum wird von den beiden *t*-Bu-Liganden und zwei THF Molekülen koordiniert. Dieses Koordinationsmuster ist in der Literatur von anderen etherischen Diorganomagnesium Verbindungen gut bekannt.^[172]

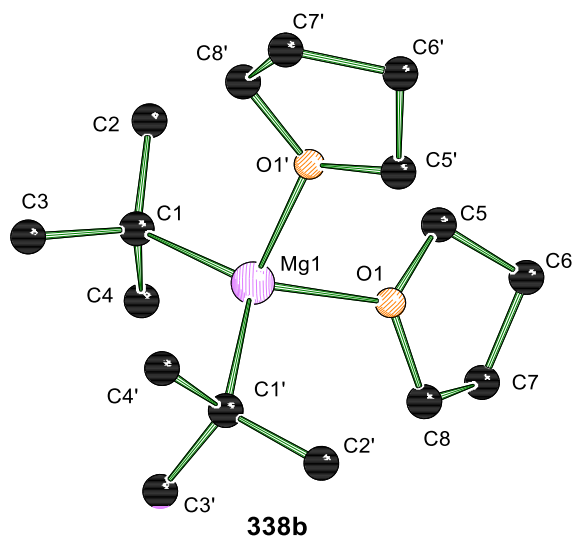


Abbildung 4.93: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des monomeren Aggregates **338b** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **338b**: Mg1–C1 2.1765(11), Mg1–O1 2.0670(8), O1–Mg1–O1' 93.47(5), O1–Mg1–C1 109.96(4), O1–Mg1–C1' 108.53(4), C1–Mg1–C1' 122.51(6). Angewandte Symmetrieoperation: $1 - x, y, 3/2 - z$.

Durch einfaches Mischen der zwei handelsüblichen Lösungen von *t*-BuMgCl und *t*-BuLi sowie anschließender Lagerung der Mischung über Nacht bei -80 °C konnten farblose Kristalle erhalten werden. Diese Einkristalle zeigten jedoch eine äußerst hohe Temperaturempfindlichkeit. Während sie bei Temperaturen unter -123 °C auf Grund eines irreversiblen Phasenübergangs zerbrachen, schmolzen sie bei Temperaturen über -73 °C . Innerhalb dieses Temperaturintervalls konnte eine Molekülstruktur im Einkristall einkristallröntgenstrukturanalytisch bestimmt werden.

Die Verbindung **339b** kristallisiert bei einer Temperatur von -80 °C aus einem Lösungsmittelgemisch von THF und *n*-Pentan im Volumenverhältnis von etwa zwei zu eins im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (s. Abbildung 4.94) in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein Magnesiumzentrum, welches durch zwei *t*-Bu-Anionen und ein THF-Molekül in ähnlicher Weise koordiniert wird, wie es in der Struktur von **339b** der Fall ist.

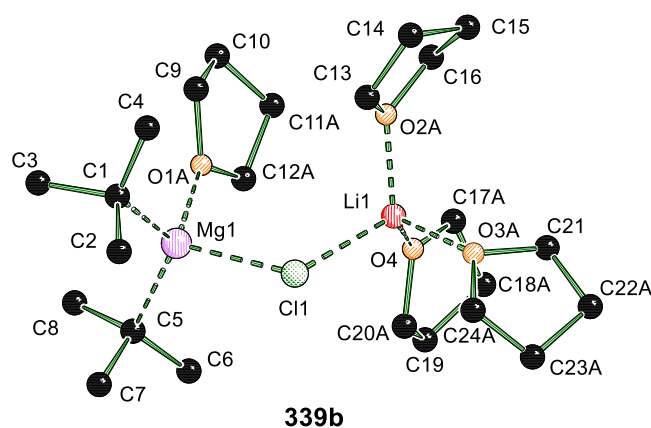


Abbildung 4.94: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des monomeren Aggregates **339b** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **339b**: Mg1–C1 2.176(2), Mg1–C5 2.183(2), Mg1–O1A 2.122(11), Mg1–Cl1 2.4103(8), Li1–O2A 1.924(4), Li1–O3A 1.938(4), Li1–O4 1.907(4), Li1–Cl1 2.302(3), C1–Mg1–C5 122.78(8), C1–Mg1–Cl1 110.08(7), C5–Mg1–Cl1 107.98(6). Fehlordnung mit Splitmodell [Atome; Besetzung]: THF an Mg1 [O1; A : B = 0.57(6) : 0.43(6)], THF an Mg1 [C11, C12; A : B = 0.764(11) : 0.236(11)], THF [O2; A : B = 0.924(12) : 0.076(12)], THF [O3, C22, C23, C24; A : B = 0.891(8) : 0.109(8)], THF [C17, C18, C20; A : B = 0.570(12) : 0.430(12)].

Das Magnesiumkation ist über das Chloridanion mit dem Lithiumkation verbunden, das von drei THF-Molekülen koordiniert wird. Dieses $R_2Mg-Cl-Li$ Strukturmotiv wurde zuvor nur durch Verwendung eines chelatisierenden Dianions erhalten, was zu einem fünfgliedrigen C–C–C–C–Mg-Ring, etwas kürzeren Mg–C-Abständen von 2.143(2) Å und 2.132(2) Å sowie einem wesentlich spitzeren C–Mg–C-Winkel von etwa 88° im Vergleich zu Struktur **339b** führte. Im Gegensatz zur referenzierten Struktur **340** von Zhang *et al.* weisen **338b** und **339b** Mg–C-Abstände von etwa 2.18 Å und C–Mg–C-Winkel von mehr als 120° auf, wobei zu beachten ist, dass diese Messungen jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, wodurch sich unterschiedliche, thermische Auslenkungs-faktoren ergeben, so dass ein direkter Vergleich der Bindungslängen und -winkel nur bedingt möglich ist.^[173] Die Strukturen sind zur Verdeutlichung in Abbildung 4.95 gezeigt. Die analogen Kristallisationsversuche von **338a** und **339a** mit den häufiger eingesetzten *iso*-Propylverbindungen scheiterten vermutlich an der erhöhten Mobilität des *i*-Pr-Restes.

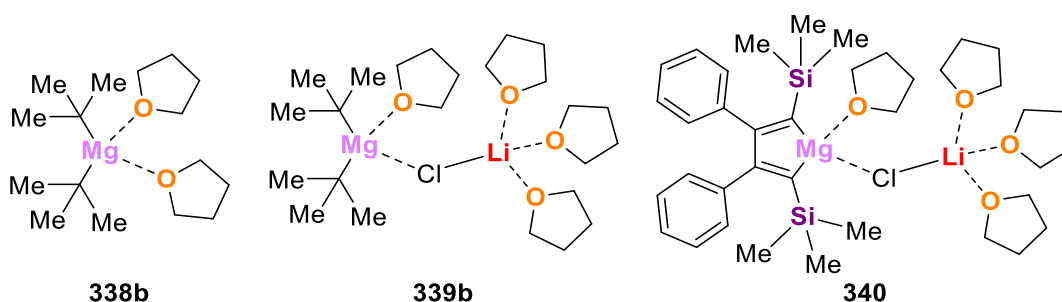


Abbildung 4.95: Molekülstrukturen im Festkörper des Di-*tert*-butylmagnesiums ohne (links; **338b**) und mit eingebautem Lithiumchlorid (mittig; **339b**) sowie eine weitere Diorganomagnesiumverbindung (rechts; **340**) mit Lithiumchlorid.^[173]

Auf Basis dieser Molekülstrukturen im Kristall wurden anschließend NMR-Spektroskopische Untersuchungen sowie quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wird sich im Folgenden auf die eigenen Kontributionen zur Publikation bezogen, weshalb die NMR-Spektroskopie und die Berechnungen der *tert*-Butylspezies im Vordergrund der weiteren Vorstellung stehen.

In Lösung wurde das Turbo-GRIGNARD-Kongener **339b** über das Mischen der kristallinen Verbindung **338b** und Lithiumchlorid in deuteriertem THF nachgewiesen. Dazu wurde ein Stoffmengenverhältnis (**338b** : LiCl) von eins zu eins, eins zu zwei und zwei zu eins und jeweils 1H -, 7Li -NMR-Spektren sowie die entsprechenden NMR-DOSY-Experimente durchgeführt. Für die vollständige Charakterisierung wurde von dem eins zu eins Gemisch zudem ein ^{13}C -NMR und 1H - 7Li -NOESY-Experiment aufgenommen. Dabei konnten alle Signale den Komponenten klar zugeordnet werden. Im Lithiumspektrum konnte eine Hochfeldverschiebung des einzelnen Signals des reinen dimeren Lithiumchlorids von 0.6 ppm nach Zugabe der Magnesiumkomponente **338b** beobachtet werden. Dies spricht für eine geringfügige Veränderung der chemischen Umgebung des Lithiums, wie sie durch Bildung der bimetallichen Spezies **339b** der Fall sein sollte. Zudem zeigte sich in dem 1H - 7Li -NOESY-Spektrum ein klarer Kreuzpeak der Wasserstoffsignale des THFs und der *tert*-Butylanionen mit dem Lithiumsignal (s. Abbildung 4.96).

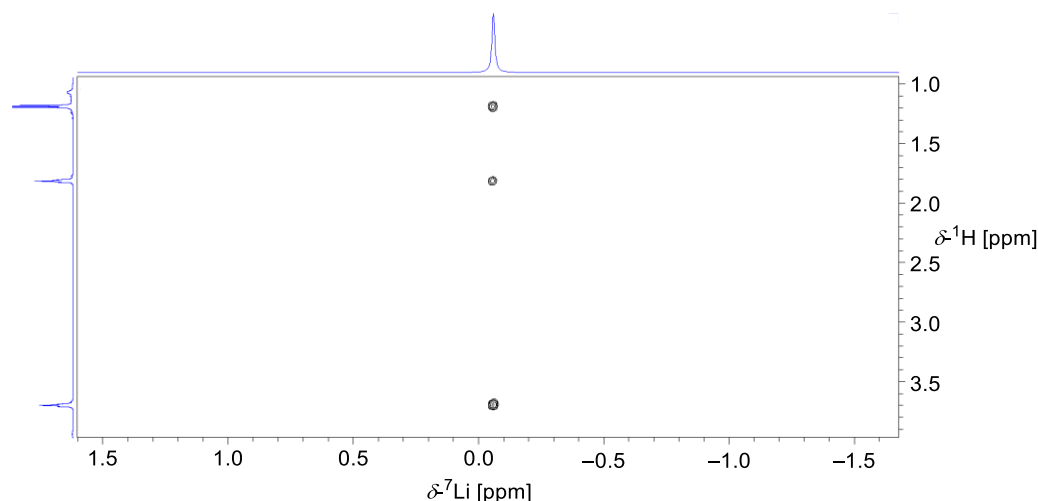


Abbildung 4.96: ^1H - ^7Li -NOESY-NMR-Experiment der Verbindung **339b** bestehend aus je einem Äquivalent von **338b** und Lithiumchlorid bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_6$.

Die Auswertung der DOSY-NMR-Experimente zeigte hydrodynamische Durchmesser von 1.0 nm bis 1.2 nm, womit die Größe des Aggregates **339b** gut repräsentiert werden konnte. Die Ergebnisse mit allen vermessenen Stoffmengenverhältnissen unterscheiden sich dabei nicht signifikant (s. Abbildung 4.97), wobei für die Signifikanz nicht der Fehler der Auswertung mittels exponentiellen Fits, welcher deutlich unterhalb von 0.01 nm liegt, sondern der Fehler der Methode ausschlaggebend ist. Da für die Auswertung mittels STOKES-EINSTEIN-Gleichung eine ideale Kugel angenommen werden muss, spielt die Abweichung der realen Form von der idealen Kugel eine wesentlich größere Rolle als der experimentell erhaltene Fehler. Eine Angabe von mehr als einer Nachkommastelle wird folglich vermieden.

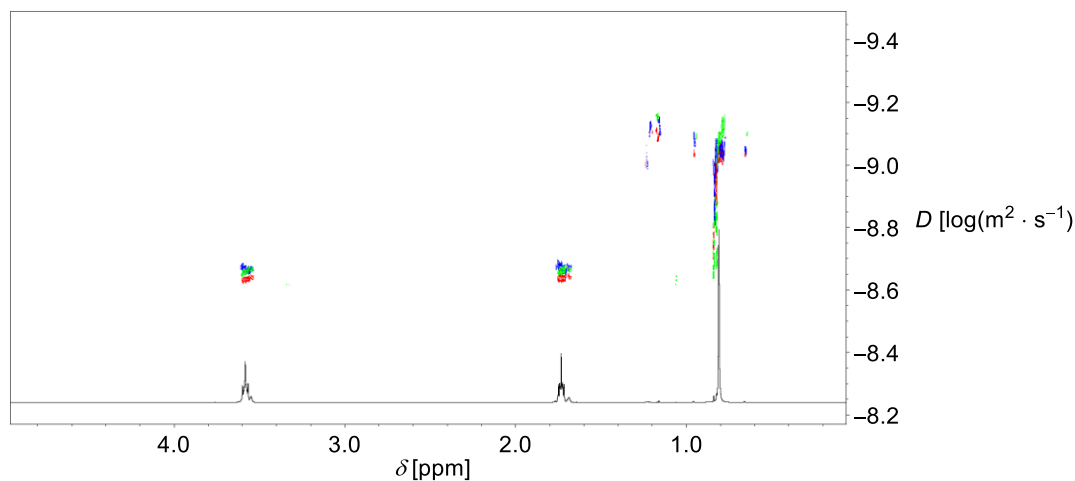
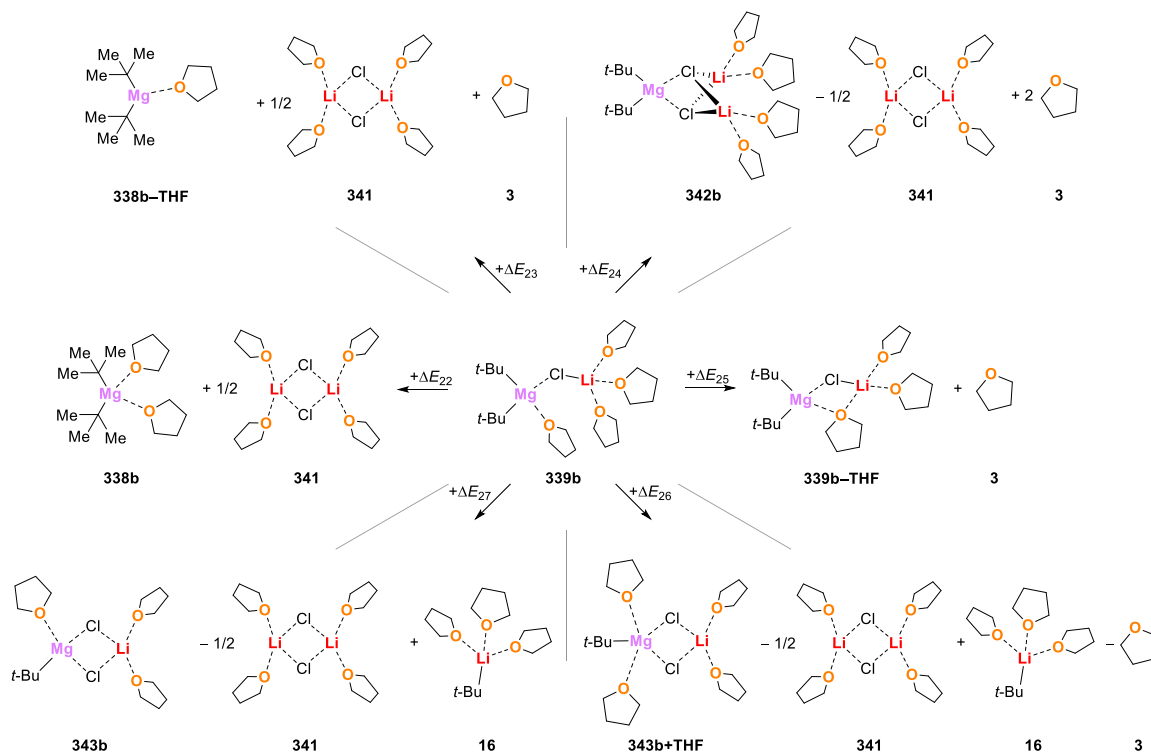


Abbildung 4.97: Überlagerte Darstellung der Ausschnitte aus den Spektren der ^1H -NMR-DOSY-Experimente der Stoffmengenverhältnisse (**338b** : LiCl) von eins zu eins (rot), eins zu zwei (grün) und zwei zu eins (blau) sowie des 1D- ^1H -NMR-Spektrums des eins zu eins Gemisches (schwarz) bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_6$.

Nach der Bestätigung der Bildung des Aggregates **339b** in Lösung wurden quantenchemische Berechnungen zum erweiterten SCHLENK-Gleichgewicht und den verschiedenen Turbo-GRIGNARD-Kongeneren (s. Schema 4.69) durchgeführt. Dabei wurden die Metallzentren in den Verbindungen **342b** und **343b** jeweils vollständig mit THF-Molekülen abgesättigt. Zudem wurde für die Verbindung **343b**, welche nur einen carbanionischen Rest am Magnesium trägt, eine pentakoordinierte Magnesiumstruktur **343b+THF** modelliert. Da auch ein Ablösen eines THF Moleküls aus **339b** denkbar ist, was zur Bildung eines überlappenden THF Moleküls führt, wie es in Struktur **15** (s. Kapitel 4.1) ebenfalls auftritt, wurde die entsprechende Struktur **339b-THF** auch berechnet. Um

isodesmische Gleichgewichte zwischen den unterschiedlichen Strukturen formulieren zu können, wurden die literaturbekannten Aggregate des Lithiumchlorids und des *tert*-Butyllithiums in reinem THF als Lösungsmittel zum Ausgleich verwendet.^[51,174] Die berechneten Gleichgewichte bezogen auf die bimetallische Spezies **339b** sind im nachfolgenden Schema 4.69 gezeigt und auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-311+G(d,p) berechnet worden. Dabei wurden alle Berechnungen ohne sowie mit den Solvenzmodellen PCM und SMD jeweils für das Lösungsmittel THF durchgeführt.



Schema 4.69: Erweitertes SCHLENK-Gleichgewicht der vorläufigen Strukturvorschläge verschiedener Turbo-GRIGNARD-Kongenerer. Alle Gleichgewichte sind isodesmisch bezogen auf die bimetallische Spezies **339b**. Die entsprechenden Gleichgewichte wurden durch die literaturbekannten Aggregate **16** und **341** der jeweiligen Lithiumspezies in reinem THF als Lösungsmittel ausgeglichen.^[51,174]

Die Energiebarrieren zu den in Schema 4.69 aufgezeigten Gleichgewichten sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst. Dabei ist jedes Gleichgewicht deutlich auf der Seite des bereits in Lösung und im Festkörper nachgewiesenen Aggregates **339b**. Bei Betrachtung der Gleichgewichte zeigen die Anwendungen der Solvenzmodelle nur in Einzelfällen deutliche Abweichungen voneinander und den Werten, die bei der reinen Gasphasenberechnung erhalten wurden. Vor allem bei den Energiebarrieren ΔE_{23} und ΔE_{26} zeigen sich deutliche Unterschiede durch das Anwenden der Lösungsmittelmodelle. Ein Grund dafür könnte die Absättigung des Magnesiums in diesen beiden Strukturen sein. Während das trivalente Magnesiumzentrum in **339b-THF** durch das Einführen des Lösungsmittelmodells stabilisiert wird, welches sich durch eine Absenkung der Barriere um $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zeigt, steigt die Energiebarriere zur Ausbildung des pentavalenten Magnesiumzentrums in **343b+THF** um $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass zur Diskussion der Gleichgewichtslage und der Energiebarrieren im Wesentlichen die Enthalpie betrachtet wird. Grund dafür ist, dass die Solvatationsenergie der geladenen Aggregate sehr schwierig zu beschreiben ist, in einem polaren Medium jedoch keineswegs außer Acht gelassen werden sollte. Diese Größe hat einen signifikanten Einfluss auf die Freie Energie ΔG , weshalb auf einen Vergleich dieser Werte verzichtet wird, sie dennoch zur Vollständigkeit angegeben werden.

Im weiteren Verlauf der Publikation wurden die Übergangszustände einer anschließenden Halogen-Magnesium-Austauschreaktion an Brombenzol betrachtet. Dazu musste an dieser Stelle eine

Auswahl an möglichen reaktiven Aggregaten getroffen werden. Da lediglich zur Bildung der magnesiumhaltigen Aggregate **338b** und **343b+THF** eine vergleichbar geringe Energiemenge von unter $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufgewandt werden muss, zeigen sich nur diese beiden Aggregate in einem Reaktionspfad als konkurrenzfähig. Das lithiumfreie Diorganomagnesium **338b** zeigt sich ohnehin als sinnvoller Vertreter, um den Einfluss des zugegebenen Lithiumchlorides in den Turbo-GRIGNARD-Reagenzien wiederzugeben. **343b+THF** hingegen beinhaltet bereits ein pentavalentes Magnesiumzentrum, welches somit koordinativ schon stark abgesättigt ist und keine Vorkoordination des Substrates im Sinne des CIP-Effektes zulässt.

Tabelle 4.23: Berechnete Energiebarrieren des erweiterten SCHLENK-Gleichgewichtes aus Schema 4.69. Alle Energiewerte beziehen sich relativ auf das nachgewiesene bimetallische Aggregat **339b**. Die Berechnungen erfolgen auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-311+g(d,p) mit und ohne der Verwendung von den Lösungsmittelmodellen PCM und SMD jeweils für THF als Lösungsmittel.

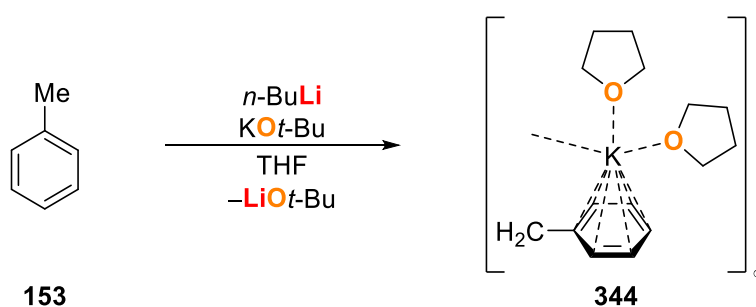
Energiebarriere	$\Delta\text{SCF} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta G_{298.15\text{K}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ohne Lösungsmittelmodell:			
ΔE_{22}	+19	+14	-21
ΔE_{23}	+114	+107	+20
ΔE_{24}	+83	+75	+13
ΔE_{25}	+58	+54	+10
ΔE_{26}	+17	+18	+52
ΔE_{27}	+89	+84	+50
Mit dem PCM Lösungsmittelmodell und THF als Lösungsmittel:			
ΔE_{22}	+20	+14	-19
ΔE_{23}	+96	+87	+7
ΔE_{24}	+85	+78	+23
ΔE_{25}	+55	+52	+9
ΔE_{26}	+31	+31	+63
ΔE_{27}	+90	+85	+53
Mit dem SMD Lösungsmittelmodell und THF als Lösungsmittel:			
ΔE_{22}	+18	+13	-14
ΔE_{23}	+101	+94	+1
ΔE_{24}	+90	+83	+29
ΔE_{25}	+55	+53	+14
ΔE_{26}	+32	+33	+68
ΔE_{27}	+88	+83	+50

Nach dem erfolgreichen Nachweis eines vermutlichen Turbo-GRIGNARD-Kongeners sollte im Rahmen weiterer Kooperationen der Organometallchemie eine lösliche Alkylkaliumverbindung in eben dieser nachgewiesen werden. Mit dieser Thematik befasst sich das folgende Unterkapitel.

4.6.1.2 Lösliche Benzylkaliumverbindung

Eines der größten Probleme in der Alkalimetallalkylchemie der schwereren Homologe des Lithiums ist die Löslichkeit der entstehenden Verbindungen. Auch aus etherischen Lösungsmitteln fallen reine Kaliumalkyle meist unter Bildung von amorphen Feststoffen aus. Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden diese Verbindungen in Kombination mit Lithiumalkoholaten verwendet, welche als Koppelprodukt bei der Synthese der Kaliumalkyle ohnehin anfallen (s. Kapitel 2.1.3.2.3). Die somit entstehenden, bimetallischen Superbasen, welche auch LOCHMANN-SCHLOSSER-Basen genannt werden, sind in etherischen Lösungsmitteln gut löslich und verfügen zudem über hohe Reaktivitäten und Selektivitäten, die sich von den Lithiumalkylen vielfach unterscheiden. Das Interesse an löslichen Kalium-, Rubidium- oder auch Cäsiumorganyle ist sehr groß, da diese einen weiteren Schritt zum Verständnis der superbasischen Mischungen darstellen können.^[70,77b]

Die Grundidee einer löslichen Kaliumalkylverbindung ist eine möglichst gute Stabilisierung des Kations durch das entsprechende Carbanion. Dazu eignet sich eine Phenylgruppe am metallierten Zentrum besonders gut, da diese die negative Ladung durch mesomere Effekte innerhalb des Rings stabilisieren und dorthin verlagern kann. Dies hat zur Folge, dass eine häufig beobachtete η^6 -Koordinat ion des Phenylrestes an das Kaliumkation möglich wird. Der einfachste Vertreter, der diese Eigenschaften aufweist ist das Benzylanion. Zur Synthese werden Toluol und Kalium-*tert*-butanolat in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und anschließend mit *n*-Butyllithium versetzt. Die Mischung wird unterhalb von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und nach wenigen Stunden erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur entstehen nach einem Tag der Lagerung rote nadelförmige Kristalle des Benzylkaliums. Zudem entsteht Lithium-*tert*-butanolat, welches ebenfalls kristallin ausfällt, jedoch durch Waschen der Kristalle mit kaltem *n*-Pentan entfernt werden kann (s. Schema 4.70). Genauere Informationen zu der Synthese und Anwendung der Alkalymetallbenzylverbindungen können der Dissertation von Herrn LUKAS BRIEGER aus der eigenen Arbeitsgruppe und seiner zugehörigen Publikation entnommen werden.^[77b,77c]



Schema 4.70: Darstellung von Benzylkalium (**344**).^[77b,77c]

Der eigene Anteil innerhalb dieser Kooperation lag in dem Nachweis der Löslichkeit und Stabilität der reinen Benzylkaliumverbindung (**344**) in THF-Lösung. In Zusammenarbeit mit Herrn TOBIAS SCHRIMPF als Teil seiner Masterthesis^[144a] wurde die in Schema 4.70 gezeigte Verbindung **344** nach der beschriebenen Methode dargestellt und anschließend in kristalliner Form in THF- d_6 aufgenommen. Die tiefrote Lösung wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zum NMR-Gerät transportiert und dort bei Raumtemperatur vermessen. Die Wahl der vergleichbar hohen Messtemperatur sollte zeitgleich die Stabilität der Verbindung über die Messdauer von etwa einer Stunde verifizieren.

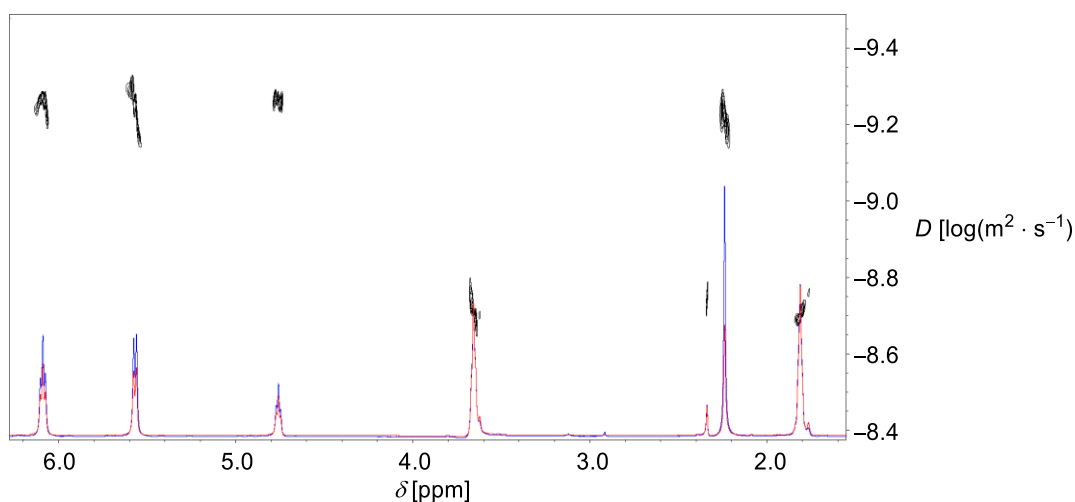


Abbildung 4.98: Ausschnitt aus dem Spektrum des ^1H -DOSY-NMR-Experimentes (schwarz) mit überlagerten $1\text{D-}^1\text{H}$ -NMR-Spektren vor (blau) und nach (rot) Aufnahme des ^1H -DOSY-Experimentes des löslichen Benzylkaliums (**344**) in Tetrahydrofuran- d_6 bei Raumtemperatur.

In Abbildung 4.98 ist das Spektrum des ^1H -DOSY-Experimentes, sowie eine Protonenmessung vor und nach dem Experiment gezeigt. Dabei fällt neben der klaren Zuordnung aller Signale des Benzyls zu einer gemeinsamen Komponente eine deutliche Abnahme der Signalintegrale aller am Benzylanion gebundenen Protonen im Vergleich zu denen des THF auf. Diese Abnahme lässt sich durch eine langsame Zersetzung des Benzylkaliums erklären, welche zudem auch optisch anhand einer Verfärbung der Probe innerhalb des NMR-Tubes und der Bildung eines Niederschlages zu beobachten war (s. Abbildung 4.99). Welches Zersetzungsprodukt hier entsteht konnte noch nicht herausgefunden werden.

Für die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von 1.7 ± 0.1 nm mittels exponentiellem Fit wurden die Integralwerte der einzelnen Signale des Benzylkaliums gegen die Gradientenstärke aufgetragen (s. Abbildung 4.99). Dabei fällt auf, dass das Integral der CH_2 -Einheit am α -Kohlenstoffzentrum deutlich über dem der aromatischen Protonen liegt. Dies sollte nicht der Fall sein, lässt sich jedoch zum einen durch die Verunreinigung in direkter Nachbarschaft zum integrierten Signal, welche nicht basisliniengetrennt abschließt und somit die Integration leicht verfälscht, zum anderen durch eine teils nicht vollständige Deprotonierung des Toluols erklären. Diese nicht vollständige Deprotonierung kann zudem als ein erstes Indiz für anfangende Zersetzungsprozesse angesehen werden.

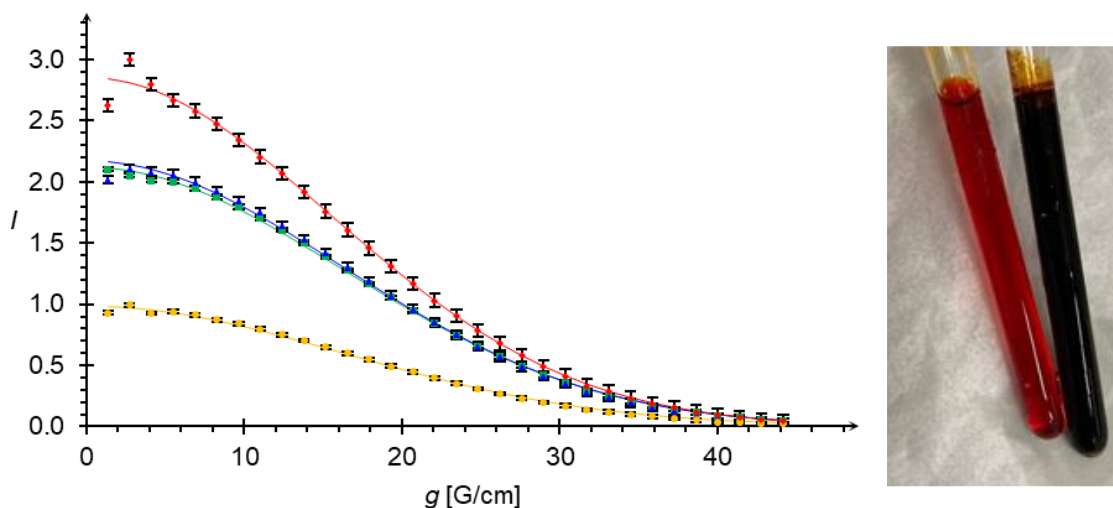


Abbildung 4.99: Links: Graphische Auftragung der Integralflächen des ^1H -DOSY-NMR-Experimentes bei Raumtemperatur gegen die verwendete Gradientenstärke. Zusätzlich zu den Messwerten mit Angabe ihrer Standardabweichung wurden die entsprechenden exponentiellen Fits zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in der entsprechenden Farbe graphisch dargestellt. Dabei repräsentieren die roten Rauten die Integralwerte der Protonen am α -Kohlenstoff, die grünen Quadrate die Integralwerte der *meta*-Protonen, die blauen Dreiecke die Integralwerte der *ortho*-Protonen und die orangen Kreise die Integralwerte des *para*-Protons. Alle Integralwerte sind normalisiert auf das Integral des *para*-Protons. Rechts: NMR-Tubes der Probe von **344** in $\text{THF-}d_8$, vor und nach (v. l. n. r.) der Durchführung des ^1H -DOSY-NMR-Experimentes.

Die Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers erfolgte anhand aller beobachtbaren Signale einzeln gefolgt von einer Mittelwertberechnung. Anschließend wurde der Fehler über die Standardabweichung der Integralwerte, welche als Fehlerindizes in Abbildung 4.99 angegeben sind, als prozentuellen Anteil der Standardabweichung am Integralwert I_0 des Signals ohne Verwendung eines Gradienten auf den jeweiligen Diffusionskoeffizienten der einzelnen Signale übertragen. Aus diesem Fehler des Diffusionskoeffizienten ΔD wurde anschließend mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung der Fehler der jeweiligen Durchmesser nach Formel 4.3 bestimmt.^[175]

$$\Delta d = \left| 2 \cdot \frac{\delta r}{\delta D} \right| \cdot \Delta D = \left| \frac{-k_B T}{3\pi\eta D^2} \right| \cdot \Delta D$$

Formel 4.3: Formel zur Berechnung des Fehlers des hydrodynamischen Durchmessers Δd der einzelnen Signale nach der GAUß'schen Fehlerfortpflanzung auf Basis der STOKES-EINSTEIN-Gleichung.^[165,175]

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sowie hydrodynamischen Durchmesser sind mit Angabe ihrer Fehler in Tabelle 4.24 dargestellt. Für den Fehler des Mittelwertes wurde zu der Standardabweichung der gemittelten Werte, der Mittelwert der Fehler der gemittelten Werte sowie die Standardabweichung dieser Fehler summiert.

Tabelle 4.24: Integrationsgrenzen und Zuordnung der entsprechenden Signale zu den Diffusionskoeffizienten D und den hydrodynamischen Durchmessern d und deren jeweilige Mittelwerte.

Eintrag	δ [ppm]	Zuordnung	D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	d [nm]
1	2.15–2.30	CH_2K	$(5.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-10}$	1.56 ± 0.03
2	4.56–5.02	$C_{para}H$	$(5.35 \pm 0.07) \cdot 10^{-10}$	1.74 ± 0.02
3	5.34–5.79	$C_{ortho}H$	$(5.50 \pm 0.08) \cdot 10^{-10}$	1.70 ± 0.03
4	5.83–6.41	$C_{meta}H$	$(5.42 \pm 0.04) \cdot 10^{-10}$	1.72 ± 0.01
5	Mittelwerte		$(5.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-10}$	1.7 ± 0.1

Der erhaltene hydrodynamische Durchmesser von 1.7 ± 0.1 nm passt zu einem Aggregat aus drei bis vier der entsprechenden Einheiten des Benzylkaliums aus dem Festkörper. Dieses zeigt einen angenommenen Durchmesser von etwa 0.86 nm gemessen von einem Wasserstoffzentrum des THF zu einem Wasserstoffzentrum des carbanionischen Zentrums, welche einen möglichst großen Abstand zueinander im Kristall aufwiesen. Da die Annahme einer idealen Sphäre jedoch Grundbaustein dieser Auswertung ist, lässt sich dieses angenommene Aggregat nur abschätzen. Eine weitere Fehlerquelle ist das Auslesen des Durchmessers im Kristall, da dieser bei -173.15 °C einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurde und neben der thermischen Ausdehnung auch kristallspezifische Effekte einen Einfluss auf diese Größe haben können.

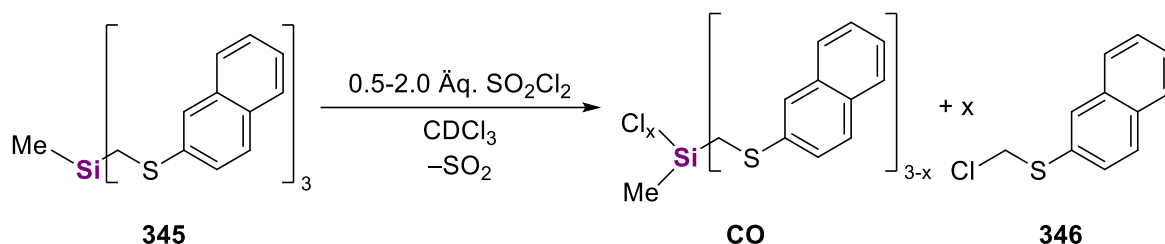
Nach den Bestimmungen der Organometallaggregate in Lösung soll im folgenden Kapitel der Verlauf einer Si–C-Bindungsspaltung mittels NMR-spektroskopischen Methoden verfolgt werden. Dabei stand die Frage nach der Chemoselektivität der Reaktion in Hinblick auf eine selektive Monosubstitution im Vordergrund.

4.6.2 Si–C-Bindungsbruch

Ein selektiver Si–C-Bindungsbruch ist in vielerlei Hinsicht eine vielversprechende Reaktion. Ein Beispiel ist die Darstellung siliciumchiraler Verbindungen. Diese werden meist über die Verwendung eines chiralen Substituenten am Substrat induziert hergestellt. Nach erfolgreicher Synthese muss dieses jedoch noch aus dem Substrat entfernt werden. Klassisch können Si–C-Bindungsspaltungen durch die Fluorierung der entsprechenden Verbindungen gespalten werden. Diese ist jedoch nicht selektiv und spaltet im Überschuss meist alle Si–C-Bindungen in Organosilanen. Eine weitere Methode zur Spaltung von Si–C-Bindungen ist der Einsatz von einem metalfreien Salz bestehend aus Tetra-*n*-butylammonium und Trimethylsilanolat. Die Triebkraft ist hierbei die Bildung einer stabilen Si–O-Bindung unter Abspaltung eines möglichst gut stabilisierten Carbanions.^[141,176]

In diesem Projekt wird die Si–C-Bindungsspaltung eines am Silicium gebundenen Thioethers betrachtet. Diese in der eigenen Arbeitsgruppe bereits etablierte Methode spaltet selektiv eine Si–CH₂S-Bindung unter Bildung von Schwefeldioxid und den entsprechenden chlorierten Verbindungen.^[177] Das Projekt ist Teil der Dissertation von Herrn JONATHAN WATTENBERG und der Bachelorthesis von Herrn PAUL ERIK SCHNEIDER, wobei der eigene Anteil in der Aufnahme der NMR-Spektren, der Entwicklung der experimentellen Strategie und der Unterstützung bei der Auswertung lag.^[178] Das verwendete Substrat Methyltris-[(naphth-2-ylthio)-methyl]-silan wurde dafür in

Chloroform-*d* gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ schrittweise mit zunehmenden Mengen an Sulfurylchlorid versetzt (s. Schema 4.71).



Schema 4.71: Betrachtete Si–C-Bindungsspaltung mit Sulfurylchlorid am Methyltris-[(naphth-2-ylthio)-methyl]silan (**345**) unter Bildung verschiedener Chlorsilane und dem Koppelprodukt (Chlormethyl)-(naphth-2-yl)-sulfan (**346**). $x = 1, 2, 3$; gibt den Grad der Substitution der Thioethersubstituenten an.

Die Zugabe des Sulfurylchlorids erfolgte anhand des in Tabelle 4.25 gezeigten Ablaufes.

Tabelle 4.25: Schrittweise Zugabe des Sulfurylchlorids zu **345** im NMR-Tube sowie die resultierende Gesamtmenge an Sulfurylchlorid.

Eintrag	Zugabemenge SO ₂ Cl ₂	Gesamtmenge SO ₂ Cl ₂
1	0.00 Äq.	0.00 Äq.
2	0.50 Äq.	0.50 Äq.
3	0.25 Äq.	0.75 Äq.
4	0.15 Äq.	0.90 Äq.
5	0.10 Äq.	1.00 Äq.
6	0.10 Äq.	1.10 Äq.
7	0.40 Äq.	1.50 Äq.
8	0.40 Äq.	1.90 Äq.
9	0.10 Äq.	2.00 Äq.

Nach jeder Zugabe wurde die Probe kurz geschüttelt und anschließend ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Ein Ausschnitt aus den resultierenden Spektren ist in Abbildung 4.100 gezeigt.

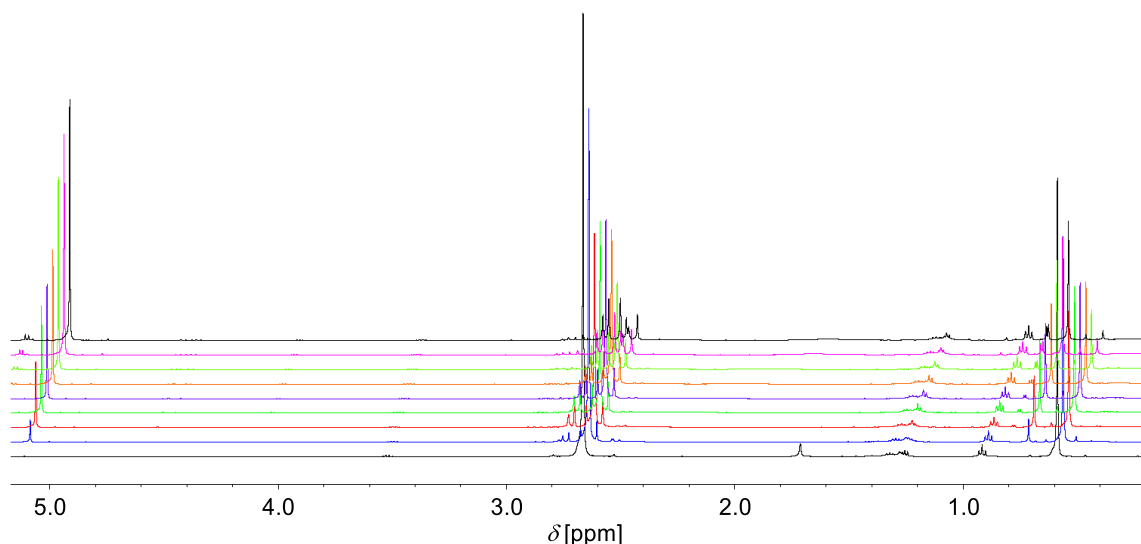


Abbildung 4.100: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren während des Verlaufes der Reaktion bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CDCl₃. Gezeigt ist der Bereich der CH₂-Gruppen am Schwefel sowie der CH₃-Gruppen am Silicium. Alle Spektren sind durch einen Offset von -0.025 ppm zum vorangegangenen verschoben. Die Reihenfolge der Spektren repräsentiert die Zugabe von insgesamt 0.00 Äq., 0.50 Äq., 0.75 Äq., 0.90 Äq., 1.00 Äq., 1.10 Äq., 1.50 Äq., 1.90 Äq. und 2.00 Äq. SOCl₂ von unten nach oben.

Im gezeigten Ausschnitt sind sowohl das charakteristische Signal der ClCH_2S -Gruppe bei 5.11 ppm des Koppelproduktes **346** als auch die am Silicium gebundenen organischen Reste gut zu erkennen. Dabei fällt auf, dass sich die vorherigen Singulettensignale der CH_2 - und CH_3 -Substituenten am Silicium in mehrere kleinere Signale auf trennen und das charakteristische Signal von **346** mit der Zugabe des Sulfurylchlorids stetig ansteigt. Im ersten Spektrum vor der Zugabe von SO_2Cl_2 lässt sich zudem ein Signal bei 1.71 ppm erkennen, welches sich Wasser zuordnen lässt. Dieses reagiert ebenfalls mit dem Sulfurylchlorid und ist schon nach der ersten Zugabe nicht mehr nachweisbar. Alle erhaltenen Spektren wurden für eine quantitative Beurteilung der Reaktion integriert und auf ihre jeweiligen aromatischen Bereiche referenziert. Da diese an der Reaktion unbeteiligt sein sollten, sollte deren Integral konstant sein, auch wenn sich die chemische Verschiebung und die Gestalt der jeweiligen Multiplets durch die Überlagerung der unterschiedlichen Naphthylsubstituenten leicht verändern könnte. Das entsprechende Integral wurde im Bereich von 7.35 ppm bis 8.15 ppm berechnet und auf den Wert 21 referenziert. Die erhaltenen Integrale der jeweiligen CH_2 -Gruppen der auftretenden Verbindungen **345**, **346** und **CO** sowie deren theoretisch erwarteter Wert bei einem quantitativen und selektiven Umsatz sind in Tabelle 4.26 dargestellt.

Tabelle 4.26: Experimentelle und theoretische Integrationswerte der jeweiligen CH_2 -Gruppen aus den ^1H -Spektren des Reaktionsverlaufes. Für die Signale der SiCH_2S -Gruppe wurde ein Integrationsbereich von 2.40 ppm bis 2.81 ppm gewählt, in dem sich die Signale aller nicht vollständig chlorierter Produkte in **CO** sowie des Eduktes **345** zeigten. Das Signal der ClCH_2S -Gruppe von **346** wurde im Bereich von 4.93 ppm und 5.22 ppm integriert. Für die theoretischen Integrationswerte wurde ein vollständiger Ablauf der Reaktion angenommen und zudem eine vorherige vollständige Umsetzung des Sulfurylchlorids mit beiden Protonen des vorhandenen Wassers (Integralwert von 0.3215 Protonen) vorausgesetzt. Die Abnahme der Summe der Integrale ist in den theoretischen Werten nicht berücksichtigt. Alle ^1H -NMR-Spektren wurden über die gleichen Bereiche integriert und jeweils auf den aromatischen Bereich von 7.35 ppm bis 8.15 ppm mit einem Wert von 21 referenziert.

Eintrag	Experimentelle Integralwerte				Theoretische Integralwerte			
	Äq. SO_2Cl_2	SiCH_2S in 345 und CO	ClCH_2S in 346	Summe der Integrale	SiCH_2S in 345 und CO	Abweichung [%]	ClCH_2S in 346	Abweichung [%]
1	0.00	5.98	0.01	5.99	6	>1	0	–
2	0.50	5.71	0.23	5.95	5.33	7	0.67	65
3	0.75	5.10	0.78	5.88	4.83	6	1.17	33
4	0.90	4.72	0.99	5.71	4.53	4	1.47	33
5	1.00	4.55	1.10	5.65	4.33	5	1.67	34
6	1.10	4.35	1.25	5.60	4.13	6	1.87	33
7	1.50	3.66	1.75	5.41	3.33	10	2.67	34
8	1.90	2.88	2.23	5.11	2.53	14	3.47	36
9	2.00	2.68	2.35	5.03	2.33	15	3.67	36

Die Abweichung der reellen Werte von den experimentell erhaltenen Integralwerten zeigt, dass im Durchschnitt 35% des Sulfurylchlorids nicht zum gewünschten Koppelprodukt **346** reagieren. Im Vergleich nimmt das Integral des Signals der am Silicium gebundenen CH_2 -Gruppen zum idealen Verlauf ähnlich stark ab und weicht lediglich um bis zu 15% ab. Diese Zahlen sind jedoch durch die Verringerung der Integralsumme beider Signale verfälscht. Woher dieser Verlust an Signalintegralwerten kommt, konnte nicht aufgeklärt werden, da auch in nachfolgenden Versuchen keine weiteren Produkte detektierbar waren. Denkbar ist allerdings, dass bedingt durch die nicht inert mögliche Zugabe des Sulfurylchlorids während des Versuches eine Verschleppung von Feuchtigkeit zur Bildung anderer Produkte und zum anteiligen Verbrauch des Sulfurylchlorids beigetragen hat. Insgesamt konnte die Bildung des einfach und zweifach substituierten Methyltris-[(naphth-2-ylthio)methyl]-silans (**345**) bereits nach der Zugabe von 0.5 Äq. Sulfurylchlorid beobachtet werden (s. Abbildung 4.101).

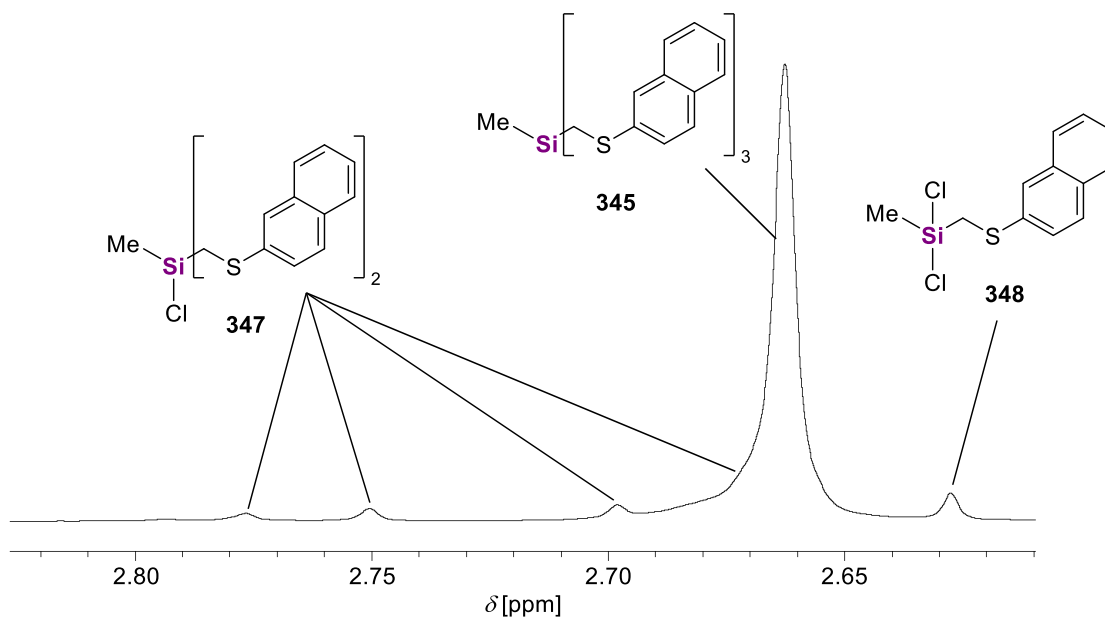


Abbildung 4.101: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Zugabe von 0.5 Äq. SO_2Cl_2 in CDCl_3 bei -20°C . Gezeigt sind die Signale der SiCH_2S -Gruppen und deren Zuordnung. Verbindung **347** zeigt ein AB-System, welches teilweise durch das Singulettsignal von **345** überlagert wird.

Hieraus lässt sich schließen, dass der Si–C-Bindungsbruch bei einer Temperatur von -20°C nicht selektiv mit SO_2Cl_2 durchführbar ist, jedoch auf Grund ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen vielversprechend sein könnte, wie sich in nachfolgenden Studien von Herrn JONATHAN WATTENBERG und Herrn PAUL ERIK SCHNEIDER aus der eigenen Arbeitsgruppe zeigte.^[178]

Zum Abschluss der Kooperationsprojekte wird im folgenden Kapitel die Assoziationsenergie von schwachen und starken Halogenbrücken in Lösung untersucht. Dazu wurde die 1D-NMR-Titration verwendet, welche zunächst vorgestellt wird.

4.6.3 Halogenbrücken

Halogenbrücken stellen, wie bereits in Kapitel 2.4 vorgestellt, ein weites Forschungsfeld auf den Gebieten der anorganischen, organischen und medizinischen Chemie sowie der Materialwissenschaften dar. Dabei werden sie meist in Kombination mit anderen Wechselwirkungen oder in oligo- bis polymeren Einheiten verwendet. Die Summe der attraktiven Kräfte macht eine genaue Bestimmung des Einflusses einer einzelnen Halogenbrücke jedoch schwierig. Folglich sollten sich im Rahmen der nun präsentierten Projekte molekulare Verbindungen angesehen werden, welche durch eine Kombination einer Vielzahl an Methoden, wie der Einkristallröntgenstrukturanalyse, der experimentellen Elektronendichtebestimmung, der quantenchemischen Berechnung, der Vibrationspektroskopie und auch der NMR-Spektroskopie analysiert werden, wobei letzteres den Eigenanteil darstellt und daher im Fokus der Vorstellung steht.

Eine zentrale Methodik, die für die Bestimmung der Wechselwirkungen und deren Stärke in Lösung verwendet wurde, ist die 1D-NMR-Titration. Da neben dem Wasserstoff auch Fluor mit ^{19}F einen idealen Kern für die NMR-Spektroskopie aufweist, lassen sich klassische XB-Akzeptoren und XB-Donoren respektiv getrennt voneinander vermessen. Die Arbeitsweise der 1D-NMR-Titration und deren Auswertung wurde eigenständig im Arbeitskreis implementiert und basiert auf dem konzeptionellen Paper von ROGER S. MACOMBER aus dem Jahre 1992 zur Beobachtung von Gleichgewichten mittels NMR-Spektroskopie.^[179] Die Herleitung der Auswertung und Methode ist im folgenden Kapitel vorgestellt.

4.6.3.1 1D-NMR-Titrationsen

Mit Hilfe der 1D-NMR-Titration können sich chemische Prozesse innerhalb des NMR-Tubes *in situ* nachvollziehen lassen. Grundsätzlich lassen sich diese Prozesse in irreversible, wie sie im vorherigen Kapitel thematisiert wurden, die reversiblen Prozesse in zwei Kategorien einordnen, welche sich essentiell in ihrer Auswertung unterscheiden. Die Kategorisierung erfolgt dabei über die Geschwindigkeit des Austausches relativ zur NMR-Zeitskala. So werden für „langsame“ Prozesse einzelne Signale für die am Gleichgewicht beteiligten Verbindungen beobachtet. In einer hypothetischen Komplexierung aus einem XB-Donor (D) und einem XB-Akzeptor (A) hin zu einem XB-Komplex (C) würde sich im Falle eines langsamen Gleichgewichtes je ein Signalsatz für die freien XB-Donoren und -Akzeptoren und je ein weiterer Signalsatz für die im XB-Komplex gebundenen XB-Donoren und -Akzeptoren zeigen. In diesem Fall kann durch den Vergleich der Integrationswerte I der jeweiligen Signalsätze der Anteil der gebundenen und freien Komplexierungspartner ermittelt werden. Wodurch sich die folgende Formel 4.4 für die Berechnung der Assoziationskonstante K_a des „langsamen“ Gleichgewichtes ergibt:

$$K_a = \frac{c(C)}{c(H) \cdot c(G)} = \frac{c(C)}{(c_0(H) - c(C)) \cdot c(G)} = \frac{\frac{I(H_C)}{I(H_C) + I(H)} \cdot c_0(H)}{\left(c_0(H) - \frac{I(H_C)}{I(H_C) + I(H)} \cdot c_0(H)\right) \cdot c(G)}$$

Formel 4.4: Berechnung der Assoziationskonstante K_a relativ zur zugegebenen Menge des Gastes $c(G)$ für ein langsames Gleichgewicht bei Betrachtung der Signale des Hosts, dessen Ausgangskonzentration $c_0(H)$ über den Verlauf des Experimentes konstant gehalten wird. $I(H)$ = Integrationswert des Signalsatzes des freien Hosts; $I(H_C)$ = Integrationswert des Signalsatzes des im Komplex gebundenen Hosts.^[179]

Die Zuordnung von Host und Gast kommt aus der Supramolekularen Chemie und wird im Falle der Halogenbrückenkomplexierung variabel eingesetzt. In diesem Fall bezieht sich Host lediglich auf diejenige Komponente, welche während des Experimentes konstant gehalten wird, während die Konzentration des Gastes während der Titration angepasst wird. Die zweite Kategorie der reversiblen Prozesse sind die „schnellen“ Gleichgewichte. Dabei beziehen sich „langsam“ und „schnell“ jedoch nicht auf die Einstellung des Gleichgewichtes oder die Größenordnung der Assoziationskonstante, sondern lediglich auf die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} der Komplexierung (k_1) und Dekomplexierung (k_{-1}). Sind beide Prozesse deutlich schneller als die Messzeit der 1D-NMR-Spektren, so können die Signale der freien XB-Donoren und -Akzeptoren nicht getrennt von den Signalen des XB-Komplexes beobachtet werden und es kommt zu einem gemittelten, breiteren Signal, welches den Austauschprozess repräsentiert und eine Komplex-induzierte chemische Verschiebung δ (engl.: *Complex-Induced-Shift*; kurz: CIS) aufweist. Die Berechnung des CIS erfolgt nach Formel 4.5.

$$\delta = \delta(H) - \left(\frac{\delta(H) - \delta(C)}{2 \cdot c_0(H)}\right) \cdot \left(c_0(H) + c(G) + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left(c_0(H) + c(G) + \frac{1}{K_a}\right)^2 - 4 \cdot c_0(H) \cdot c(G)}\right)$$

Formel 4.5: Formel für die Berechnung des CIS δ in Abhängigkeit von der Konzentration des Gastes, der Sättigungsverschiebung $\delta(C)$ des betrachteten Host Signals bei vollständiger Komplexierung sowie der Assoziationskonstante K_a . $\delta(H)$ = Anfangsverschiebung des betrachteten Signals des Hosts vor Zugabe des Gastes.^[179]

Das zentrale Problem bei der Auswertung „schneller“ Gleichgewichte mittels 1D-NMR-Titrationsen ist, dass sich neben der Varianz der Konzentration des Gastes in Formel 4.5 zwei weitere Unbekannte befinden. Zum einen ist die Assoziationskonstante K_a als Zielgröße der Titration zu bestimmen, zum anderen ist die Sättigungsverschiebung $\delta(C)$, bei der der Host vollständig komplexiert vorliegt, meist nicht messbar. Somit muss die Formel 4.5 des CIS für beide Größen umgeformt werden und durch

Variation beider Werte ein möglichst guter Fit gefunden werden. Bei der Umformung von Formel 4.5 wurde Formel 4.6 zur Bestimmung des Sättigungshiftes $\delta(C)$ erhalten.

$$\delta(C) = \frac{2 \cdot c_0(H) \cdot (\delta - \delta(H))}{c_0(H) + c(G) + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left(c_0(H) + c(G) + \frac{1}{K_a}\right)^2 - 4 \cdot c_0(H) \cdot c(G)}} + \delta(H)$$

Formel 4.6: Formel zur Berechnung der Sättigungsverschiebung $\delta(C)$ des betrachteten Host Signals in Abhängigkeit von der Konzentration des Gastes, des CIS sowie der Assoziationskonstante.

Ebenso lässt sich Formel 4.5 nach der Assoziationskonstante umformen, wobei Formel 4.7 erhalten wird.

$$K_a = \frac{(\delta(C) - \delta(H)) \cdot (\delta - \delta(H))}{c_0(H) \cdot (\delta - \delta(H))^2 + c(G) \cdot (\delta(C) - \delta(H))^2 - (\delta(C) - \delta(H)) \cdot (\delta - \delta(H)) \cdot (c_0(H) + c(G))}$$

Formel 4.7: Formel zur Berechnung der Assoziationskonstante K_a in Abhängigkeit von der Konzentration des Gastes, des CIS sowie der Sättigungsverschiebung des betrachteten Host Signals.

Um einen ersten Anhaltspunkt für den Beginn der Auswertung zu erhalten, wurde im Fall der Halogenbrücken die Sättigungsverschiebung mittels einer linearen Auftragung des experimentell erhaltenen CIS gegen $\ln(c(G))$ als y-Achsenabschnitt bestimmt. Diese Abschätzung zeigte sich in allen betrachteten Fällen als äußerst genau, weshalb die Auswertung anhand von Formel 4.7 durchgeführt werden konnte. Für jeden Messwert nach Zugabe des Gastes konnte somit eine Assoziationskonstante erhalten werden. Das arithmetische Mittel dieser Werte wurde zur Berechnung der Wechselwirkungsstärke ΔG_0 verwendet und dessen Fehler mittels Standardabweichung und GAUß'scher Fehlerfortpflanzung erhalten (s. Formel 4.8 und Formel 4.9).^[175]

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_a$$

Formel 4.8: Berechnung der freien Enthalpie aus der bestimmten Assoziationskonstante. R = universelle Gaskonstante (8.314472 J · mol⁻¹ · K⁻¹).

$$\Delta \Delta G_0 = \left| \frac{\partial \Delta G_0}{\partial K_a} \right| \cdot \Delta K_a = \left| -\frac{RT}{K_a} \right| \cdot \Delta K_a$$

Formel 4.9: Berechnung des Fehlers der freien Enthalpie mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung.^[175]

Zuletzt wird in diesem Kapitel das experimentelle Vorgehen genauer erläutert. Da bereits für die Auswertung eine konstante Anfangskonzentration des Hosts angenommen wird, welche nicht angepasst wird, war es das Ziel dies auch experimentell umzusetzen. Um diese konstante Konzentration des Hosts sicher zu stellen, wurden zunächst 2 mL einer 20 mM Stammlösung im gewählten, deuterierten Lösungsmittel angesetzt. Anschließend wurden in 1 mL der Stammlösung 400 µmol des Gastes aufgenommen. Diese nun etwa 20-fach konzentrierte Lösung des Gastes wurde für die schrittweise Zugabe des Gastes verwendet und wird im Folgenden als Gastlösung bezeichnet. Von den übrigen 1 mL Stammlösung wurden 0.6 mL in einen sauberen NMR-Tube gefüllt und eine kleine Menge NMR-Standard (2 µL bis 10 µL Tetramethylsilan für die ¹H-NMR-Titrationsen und 2 µL bis 10 µL Hexafluorbenzol für die ¹⁹F-NMR-Titrationsen) hinzugegeben. Im Anschluss wurde die Probe vermessen, aus dem NMR-Gerät entnommen, eine definierte Menge an Gastlösung hinzugegeben, kurz geschüttelt und erneut vermessen. Dieser Vorgang wurde mit zwei, auf identische Weise vorbereiteten, Proben parallel durchgeführt. Zudem wurde für jede Halogenbrücke sowohl der XB-Donor, als auch der -Akzeptor, jeweils als Host bzw. Gast eingesetzt. Eine Auswahl der Zugabemengen der Gastlösung und den daraus resultierenden Verhältnissen von Host zu Gast in der Probe sind in Tabelle 4.27 gezeigt.

Tabelle 4.27: Zugabemengen der Gastlösungen in den 1D-NMR-Titrationsen sowie das daraus resultierende Stoffmengenverhältnis von Host zu Gast. Nicht jeder Schritt wurde bei jeder Titration verwendet.

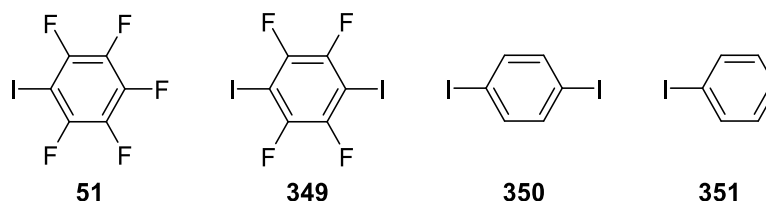
Eintrag	V (Gastlösung) [μL]	n (Host) : n (Gast) ^a
1	5	1.00 : 0.16
2	10	1.00 : 0.31
3	15	1.00 : 0.46
4	20	1.00 : 0.62
5	25	1.00 : 0.76
6	30	1.00 : 0.91
7	35	1.00 : 1.05
8	40	1.00 : 1.19
9	45	1.00 : 1.33
10	50	1.00 : 1.47
11	55	1.00 : 1.60
12	60	1.00 : 1.74
13	65	1.00 : 1.87
14	70	1.00 : 1.99
15	80	1.00 : 2.25
16	90	1.00 : 2.49
17	100	1.00 : 2.73
18	120	1.00 : 3.18
19	140	1.00 : 3.61
20	160	1.00 : 4.02
21	180	1.00 : 4.40
22	200	1.00 : 4.77
23	300	1.00 : 6.42

^a Im Verhältnis kann die zweite Nachkommastelle um ± 0.01 abweichen, da die Menge des NMR-Standards sowie das Volumen des gelösten Gastes nicht in jeder Titration identisch war.

Nach der Vorstellung der Methode, soll im folgenden Kapitel die Anwendung auf molekulare Halogenbrücken-Systeme von Herrn FELIX OTTE aus der eigenen Arbeitsgruppe erfolgen.^[118,180]

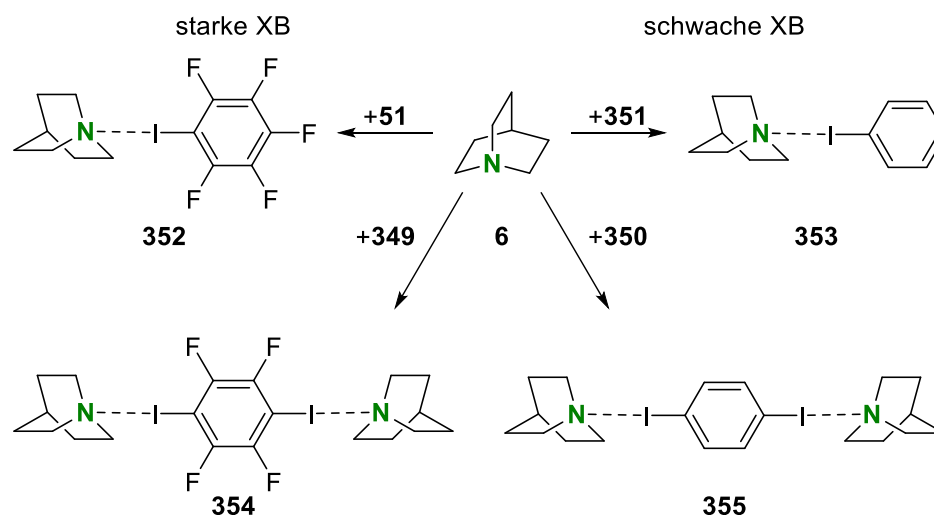
4.6.3.2 Chinuclidin

Der Inhalt dieses Kapitels ist Teil der Dissertation von Herrn FELIX OTTE sowie Gegenstand zweier Publikationen.^[118,180] Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden im Rahmen der Kooperationen auch experimentelle Elektronendichtebestimmungen, Schwingungsspektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt, auf welche in diesem Kapitel jedoch nicht genauer eingegangen wird. An dieser Stelle wird jedoch die Quintessenz dieser Untersuchungen knapp erläutert. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um mono- und disubstituierte Iodaryle (s. Abbildung 4.102), welche mit Chinuclidin (**6**) unterschiedlich starke Halogenbrücken Addukte ausbilden.

**Abbildung 4.102:** Eingesetzte Iodaryle zur Ausbildung der untersuchten Halogenbrücken Addukte.

Die perfluorierten Verbindungen Pentafluoriodbenzol (**51**) und Tetrafluor-1,4-diiodbenzol (**349**) bilden starke Halogenbrücken und Iodbenzol (**351**) und 1,4-Diiodbenzol (**350**) schwache

Halogenbrücken gemessen an der reduzierten Abstände nach MILLER *et al.* im Verhältnis zu den VAN-DER-WAALS-Radien im Festkörper aus (s. Schema 4.72).^[181] Diese betragen bei den starken Halogenbrücken 0.76 (2.6781[2] Å) für **51** und **6** sowie 0.77 (2.7173[5] Å) und 0.78 (2.7476[5] Å) für **349** und **6**. Die schwachen Halogenbrücken weisen reduzierte Abstände von 0.83 (2.9301[4] Å) für **351** und **6** sowie 0.84 (2.9568[3] Å) für **350** und **6** auf. Auch in den Schwingungsspektren konnte anhand der jeweiligen C–I-Streckschwingung die Zuordnung von schwach und stark bestätigt werden. Diese spiegelte sich ebenfalls in den experimentellen Elektronendichten wieder und konnte erstmalig als Effekt durch eine Verringerung der Ladungsdichten nach BADER am Stickstoffzentrum des XB-Akzeptor-Moleküls nachgewiesen werden.^[182]



Schema 4.72: Untersuchte Halogenbrücken Addukte auf Basis von Chinuclidin (**6**) und deren Klassifizierung in stark und schwach.

Da in den eins zu eins Addukten **352** und **353** jeweils nur eine isolierte Wechselwirkung zu erwarten war, wurde mit der Untersuchung dieser Systeme begonnen. Dazu wurden ¹H-NMR-Titrationsen in Benzol-*d*₆ nach der zuvor vorgestellten Methodik konzipiert und durchgeführt. Entgegen der Erwartungen konnte bei der Verwendung von Chinuclidin als Host dabei kein signifikanter Unterschied in den Bildungsenergien ($\Delta G = -7.6 \pm 0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -8 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die jeweiligen Messungen von **353** und $\Delta G = -7.1 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -7.2 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die jeweiligen Messungen von **352**) erhalten werden. Was zunächst darauf hindeutet, dass beide Wechselwirkung bei Raumtemperatur in Benzol-*d*₆ vorliegen. Zur Auswertung wurde die Signale der an den α -Kohlenstoffzentren relativ zum Stickstoff gebundenen Protonen von **6** verwendet. Die Auftragung der ausgelesenen CIS-Werte sind in den Abbildungen 4.103 für das Halogenbrücken Addukt **353** und Abbildung 4.104 für **352** dargestellt. Beim Vergleich der jeweils erhaltenen Ergebnisse fällt auf, dass sich im Fall der als stärker angesehenen Halogenbrücke **352** die Signale wesentlich stärker verändern. Zudem ist im Fall der vermutlich schwachen Halogenbrücke **353** die Anfangsverschiebung nicht ganz identisch, was jedoch auf Spuren von Wasser zurückzuführen war. Insgesamt passen die theoretischen Werte in beiden Fällen nur bedingt zum Experiment, was vor allem im Bereich der einsetzenden Sättigung auffällig ist, welche im Fall von **353** kaum zu beobachten ist.

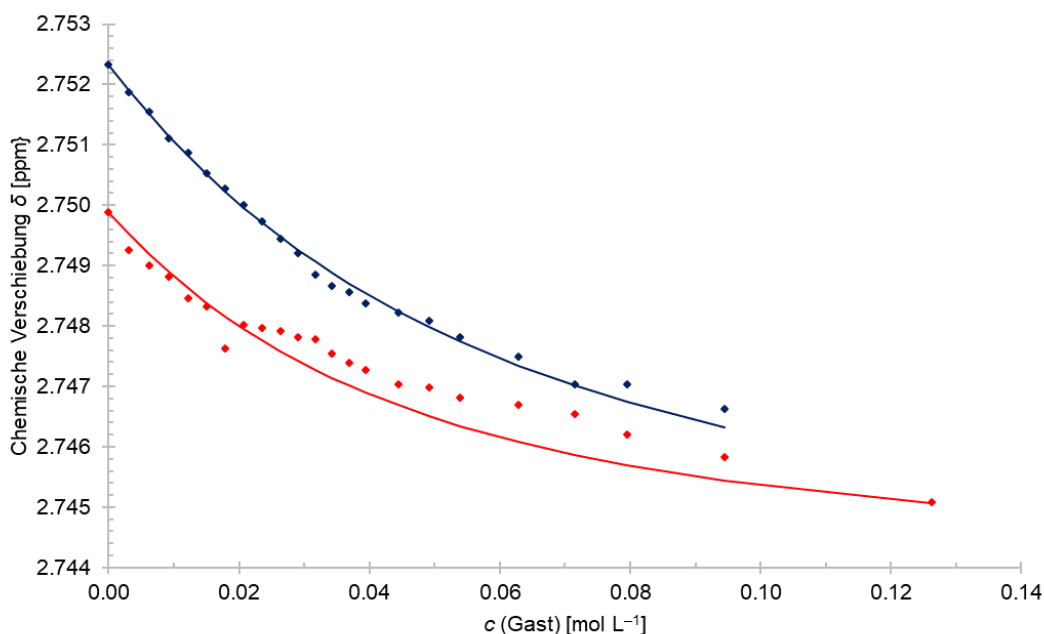


Abbildung 4.103: Auftragung der chemischen Verschiebung der Protonen an den α -ständigen Kohlenstoffzentren zum Stickstoff des Chinulidins (**6**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Iodbenzol (**351**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Die Kurven in den entsprechenden Farben entsprechen dem jeweiligen theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultieren $K_a = 21 \pm 2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.6 \pm 0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (blaue Rauten) sowie $K_a = 30 \pm 20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -8 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (rote Rauten).

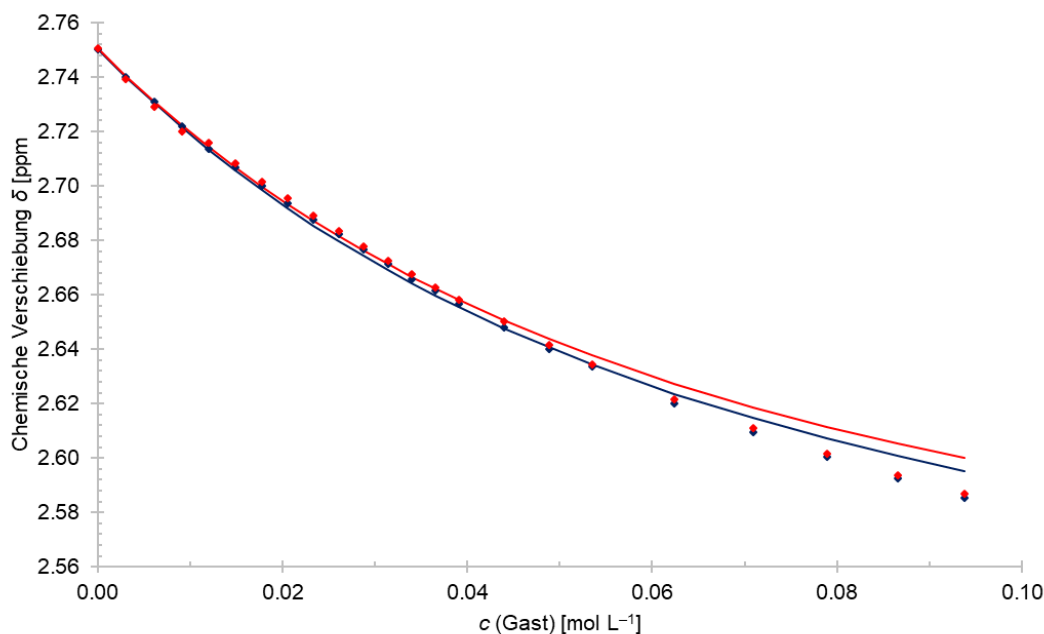


Abbildung 4.104: Auftragung der chemischen Verschiebung der Protonen an den α -ständigen Kohlenstoffzentren zum Stickstoff des Chinulidins (**6**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Pentafluoriodbenzol (**51**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Die Kurven in den entsprechenden Farben entsprechen dem jeweiligen theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultieren $K_a = 18 \pm 3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.1 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (blaue Rauten) sowie $K_a = 19 \pm 4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.2 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (rote Rauten).

Im Anschluss wurden der Host und der Gast vertauscht und zunächst die jeweilige Iodkomponente **51** und **351** vorgelegt und schrittweise mit Chinuclidin versetzt. Die resultierenden experimentell erhaltenen Verschiebungen der je in *ortho*-Position zum Iod substituierten Kerne sind in Abbildung 4.105 für das Halogenbrücken Addukt **353** und Abbildung 4.106 für **352** zu sehen.

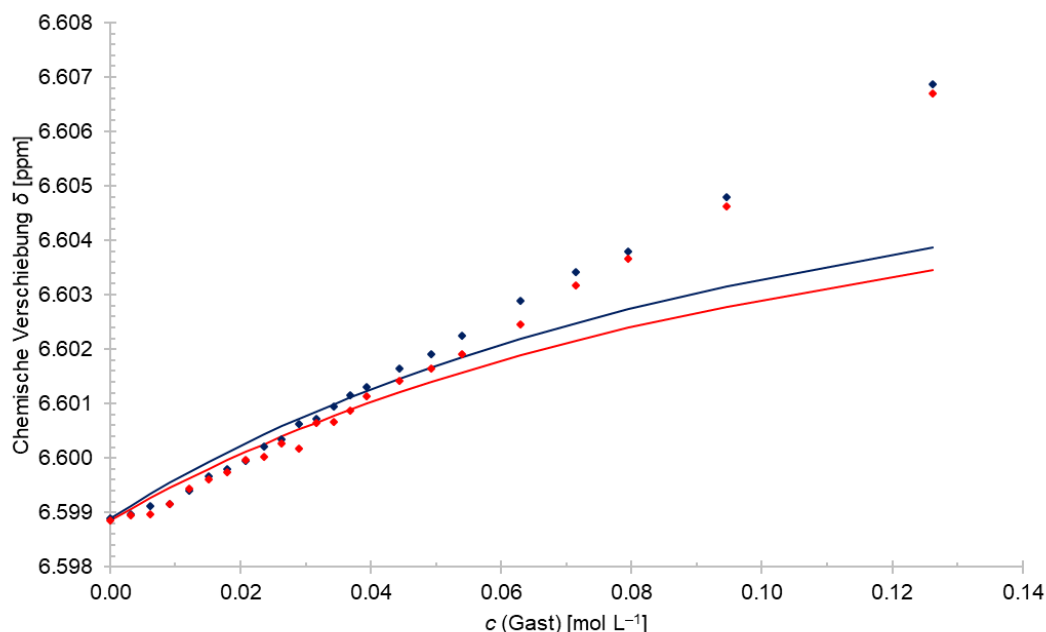


Abbildung 4.105: Auftragung der chemischen Verschiebung der *ortho*-ständigen Protonen zum Iod des Iodbenzols (**351**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Chinuclidin (**6**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Die Kurven in den entsprechenden Farben entsprechen dem jeweiligen theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultieren $K_a = 10 \pm 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -6 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (blaue Rauten) sowie $K_a = 10 \pm 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -5 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (rote Rauten).

Bei genauerer Betrachtung der Signalverläufe des Iodbenzols in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur ist kein, für eine Wechselwirkung indikativer, Shift zu beobachten. Im Gegenteil spricht der lineare Verlauf eher für eine Veränderung der chemischen Verschiebung auf Grund der gesamten Polarität der Lösung, welche zwar auf die Zugabe des Chinuclidins zurückzuführen ist, jedoch sichtlich gegen die Ausbildung einer Halogenbrücke in Lösung spricht.

Anders sieht es bei den in Abbildung 4.106 dargestellten Messwerten aus. Zwar ist die Sättigung im Fit erneut deutlich stärker, was die Größe der Fehler erklärt, dennoch sind mit Bildungsenergien von $\Delta G = -7.1 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -6.9 \pm 0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nahezu identische Werte zur vorherigen Betrachtung des Chinuclidins in **51** erhalten worden. Somit lässt dies die Schlussfolgerung zu, dass die Halogenbrücke in **352** auch im ersten Fall beobachtet wurde und diese verglichen mit der in Lösung nicht detektierbaren Wechselwirkung von **351** und **6** eine stärkere Interaktion darstellt.

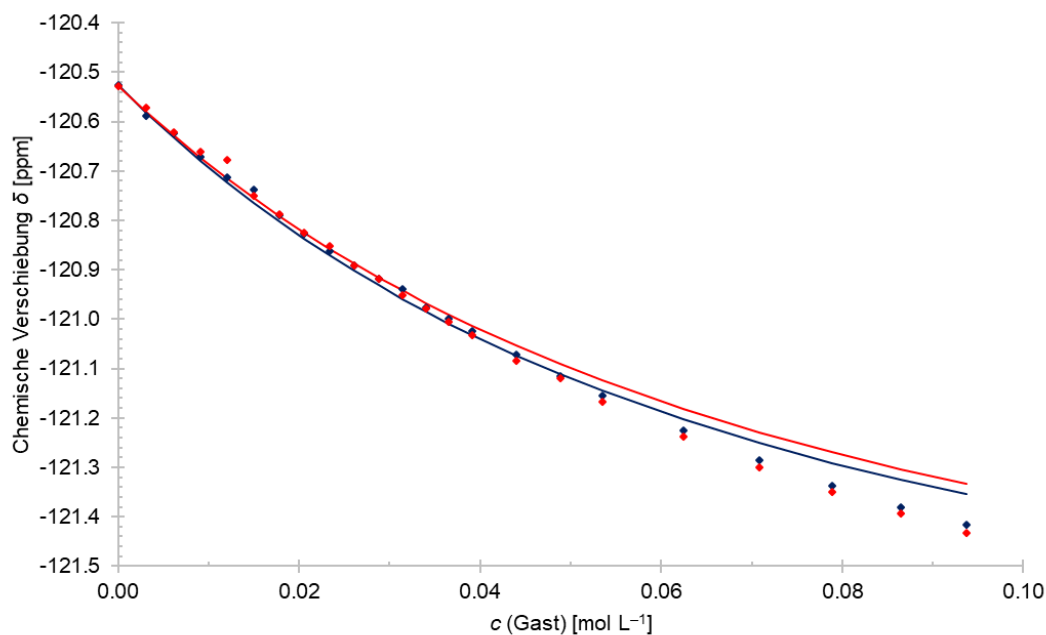


Abbildung 4.106: Auftragung der chemischen Verschiebung der *ortho*-ständigen Fluorzentren zum Iod des Pentafluoriodbenzols (**51**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Chinuclidin (**6**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Die Kurven in den entsprechenden Farben entsprechen dem jeweiligen theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultieren $K_a = 18 \pm 4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.1 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (blaue Rauten) sowie $K_a = 16 \pm 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -6.9 \pm 0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (rote Rauten).

Die nun offene Frage lautet: Welche Interaktion des Chinuclidins wurde bei dem Versuch des Nachweises von **353** beobachtet?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde der Vergleich der Halogenbrücken Addukte **352** und **353** um weitere NMR-Experimente erweitert. So wurde ein ^1H -DOSY-NMR von den Gemischen Iodbenzol und **6**, Pentafluoriodbenzol und **6** sowie einer Chinuclidin-haltigen Lösung in Benzol- d_6 durchgeführt, welche ergab, dass sich der Diffusionskoeffizient des Chinuclidins durch die Zugabe von Iodbenzol nicht verändert, wohingegen Pentafluoriodbenzol zu einer signifikanten Verringerung des Diffusionskoeffizienten führt. Ein weiteres, starkes Indiz für die Ausbildung von **352** in Lösung. Zudem konnte somit die Beteiligung des Iodbenzols in einer möglichen Interaktion des Chinuclidins in Lösung, wie bereits nach Auswertung der Titrationsen erwartet, nahezu ausgeschlossen werden. Durch nachfolgende ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experimente der zuvor aufgezählten Gemische und **6** in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur konnten für das Chinuclidin Kreuzpeaks mit dem Lösungsmittel beobachtet werden. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich entweder um $\text{N} \cdots \pi$ -Wechselwirkung oder um $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen, wobei die Kreuzpeaks eher auf letztes hindeutet.

Basierend auf den Ergebnissen der ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experimente wurde auch die Molekülstruktur im Kristall von **353** erneut begutachtet und kurze Abstände zwischen den Wasserstoffzentren des Chinuclidins und dem Phenylring des Iodbenzols beobachtet, die zuvor nicht beachtet wurden. Im Festkörper könnte folglich eine Kombination aus mehreren attraktiven Kräften zur Ausbildung des Halogenbrücken Adduktes **353** führen. Eine genauere Diskussion der daraus resultierenden Effekte im Festkörper ist in der Publikation im *Journal of American Chemical Society* nachzulesen.^[180b]

Der Fokus wird nun zurück auf den Eigenanteil und somit den NMR-Titrationsen gesetzt. Dazu wurden die Versuche in Cyclohexan- d_{12} wiederholt. Ein Lösungsmittel, welches keinerlei Interaktionen abseits reiner Dispersionskräfte mit den eingesetzten Komponenten eingehen können sollte. Zudem wurde dieses Lösungsmittel bereits in der Literatur zur Bestimmung der Wechselwirkungsstärke der

Halogenbrücke in **352** verwendet.^[183] Bei der eigenen Untersuchung wurde folglich auch die entwickelte Methodik validiert. Dabei wurde für das Halogenbrücken-Addukt **352** eine Bildungsenergie von $\Delta G = -7.4 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit Chinulidin als Host (s. Abbildung 4.107) und $\Delta G = -7.5 \pm 0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit Pentafluoriodbenzol als Host (s. Abbildung 4.108) erhalten werden.

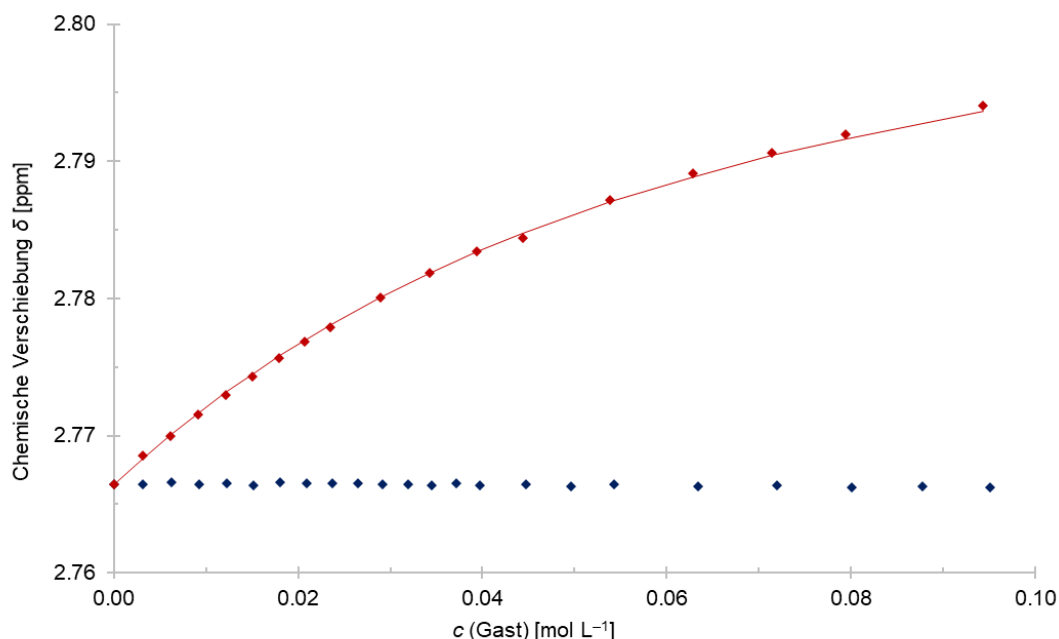


Abbildung 4.107: Auftragung der chemischen Verschiebung der Protonen an den α -ständigen Kohlenstoffzentren zum Stickstoff des Chinulidins (**6**) gegen die Konzentration der zugegebenen Gäste Iodobenzol (**350**; blau Rauten) und Pentafluoriodbenzol (**51**; rot Rauten) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur. Die rote Kurve entspricht dem theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultiert $K_a = 20 \pm 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.4 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die Titration von **6** mit **351** war die Darstellung eines Fits nicht möglich.

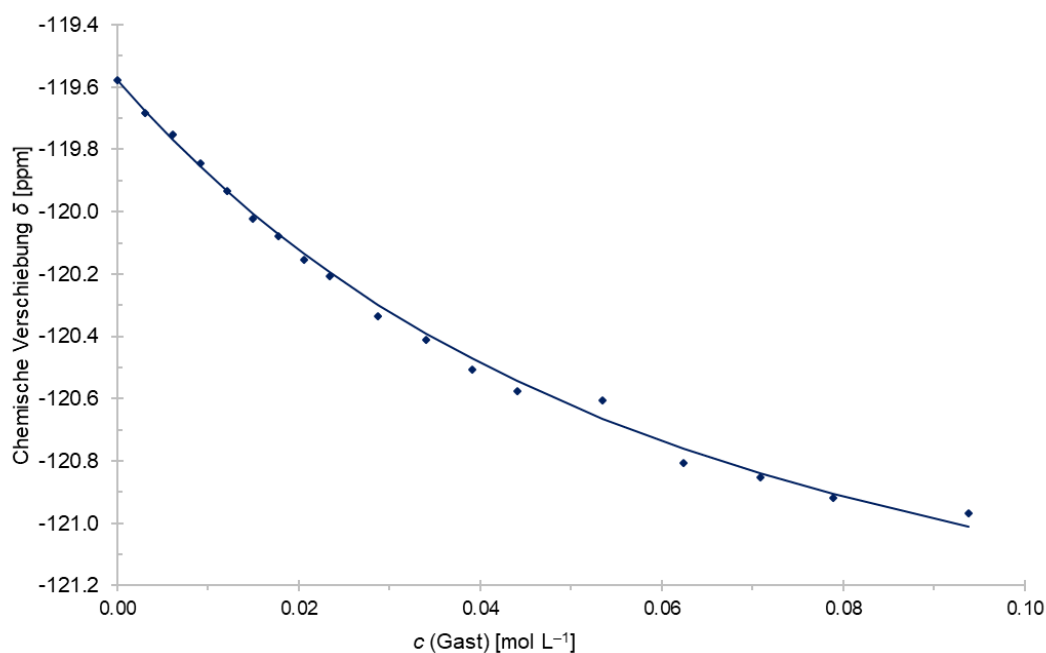


Abbildung 4.108: Auftragung der chemischen Verschiebung der *ortho*-ständigen Fluorzentren zum Iod des Pentafluoriodbenzols (**51**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Chinulidins (**6**) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur. Blaue Rauten repräsentieren die Messwerte. Die Kurve entspricht dem theoretischen Fit

nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultiert $K_a = 20 \pm 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.5 \pm 0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

In Abbildung 4.107 ist ebenfalls die Auftragung der experimentellen chemischen Verschiebungen des Chinuclidins bei Zugabe von Iodbenzol bei Raumtemperatur in Cyclohexan- d_{12} dargestellt. Dabei ist kein CIS zu erkennen, was deutlich gegen die Bildung des Halogenbrücken Adduktes **352** in Lösung spricht.

Bei Betrachtung der Titrationsergebnisse des Halogenbrücken-Adduktes **352** ist neben den deutlich geringeren Fehlerwerten, welche auch im Vergleich zum Literaturwert mit einer Bildungsenergie von $\Delta G = -7.5 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner ausfallen^[183], eine deutlich genauere Repräsentation der experimentellen Daten durch den theoretischen Fit vor allem in den höheren Konzentrationsbereichen zu beobachten. Durch den Wechsel des Lösungsmittels ändert sich zudem die Richtung des CIS bei Betrachtung des Chinuclidins als Host. Anstatt einer Verschiebung in Richtung des Hochfeldes wird das beobachtete Signal mit der Zugabe von **51** ins Tieffeld verschoben. Eine graphische Untermauerung dieser Verschiebung ist in Abbildung 4.109 in Form eines Ausschnitts aus den gemessenen ^1H -NMR-Spektren zu sehen.

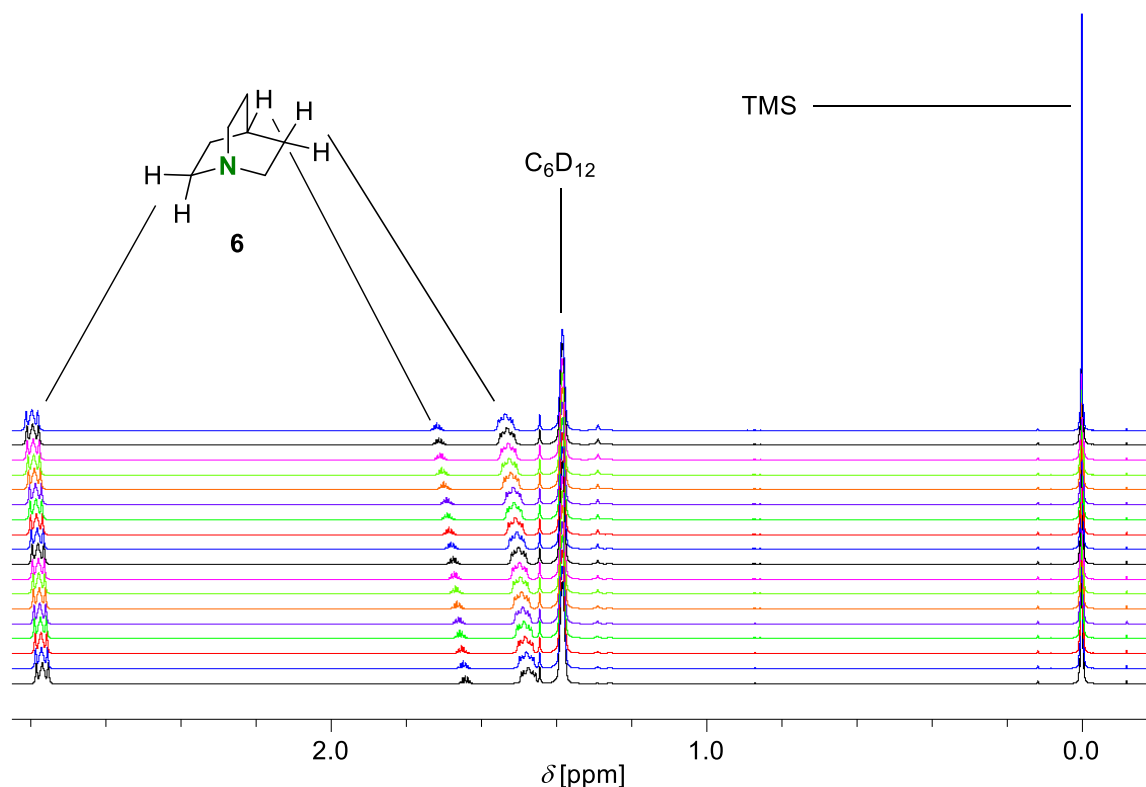


Abbildung 4.109: Ausschnitt aus den erhaltenen ^1H -NMR-Spektren der Titration von Chinuclidin (**6**, Host) mit Pentafluoriodbenzol (**51**, Gast) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur referenziert auf die Verschiebung des Tetramethylsilans (TMS) ohne horizontalen Offset. Zugegebene Gesamtvolumina der Gastlösung [μL] von unten nach oben: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 200.

Nach intensiver Betrachtung der eins zu eins Addukte **352** und **353** sollten im weiteren Verlauf dieser Kooperation die molekularen XB-Systeme mit zwei Halogenbrücken untersucht werden. Dazu wurde auf Grund der vorangegangenen Ergebnisse auf eine Untersuchung in Benzol- d_6 verzichtet und Cyclohexan- d_{12} als Lösungsmittel verwendet. Bei der Probenvorbereitung für die Titration der vermeintlich schwachen Halogenbrücke zeigte sich 1,4-Diiodbenzol unlöslich in Cyclohexan, weshalb eine Untersuchung der Halogenbrücken in **355** nicht möglich war. Zur Untersuchung der Halogenbrücken in **354** wurden die jeweils verwendeten Mengen des Tetrafluor-1,4-diiodbenzols jeweils halbiert. Grund dafür ist, dass auf diese Weise das Verhältnis der Interaktionsstellen in Lösung analog zu den in Tabelle 4.27 aufgeführten Stoffmengenverhältnissen bleibt. Auf diese

Weise sollte eine Auswertung einer isolierten Halogenbrücke erfolgen, die sich unabhängig von der anderen im eins zu zwei Addukt ausbildet. In der Realität war diese Auswertung bei Betrachtung der ^{19}F -NMR-Titration mit Tetrafluor-1,4-diiodbenzol als Host jedoch nicht trivial. Der Hauptgrund für die auftretenden Probleme ist, dass die Halogenbrücken als solche zwar unabhängig voneinander gebildet werden, die vier Fluorsubstituenten in **349** jedoch nicht unabhängig voneinander sind. Zur Erläuterung soll die nachfolgende Abbildung 4.110 helfen.

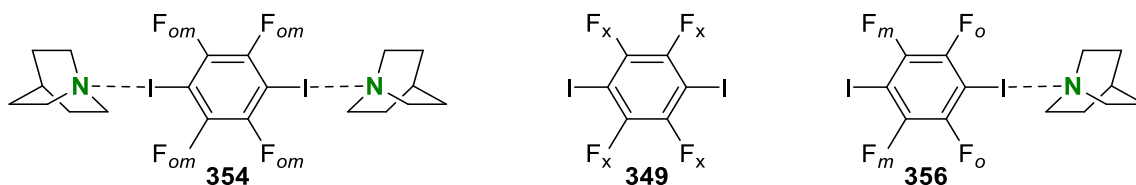


Abbildung 4.110: Auftretende Fluor-haltigen Verbindungen **349**, **354** und **356** bei der Titration der Halogenbrücken in **354**. Die Angabe des tiefgestellten Index gibt an in welcher Position sich der Fluorsubstituent zu einer Halogenbrücke befindet: x = Keine Halogenbrücke in der Verbindung; o = Am Iodzentrum in *ortho*-Position wurde eine Halogenbrücke ausgebildet; m = Am Iodzentrum in *meta*-Position wurde eine Halogenbrücke ausgebildet; om = An den Iodzentren in *ortho*- und in *meta*-Position wurde je eine Halogenbrücke ausgebildet.

Das Problem ist, dass zunächst vier chemisch und magnetisch äquivalente Fluorsubstituenten in **349** vorhanden sind. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ergibt sich somit ein Singulettsignal mit dem relativen Integralwert von vier. Bildet nun eines der beiden Iodzentren eine Halogenbrücke zum Chinuclidin aus, so verlieren die Fluorsubstituenten sowohl ihre chemische als auch magnetische Äquivalenz und spalten sich in je ein Paar aus *ortho*- und *meta*-Substituenten auf, welche nun auf Grund der chemischen Nachbarschaft miteinander koppeln. Aus dem vorherigen Singulett wird im einfachsten Fall ein Dublett vom Dublett, wobei der Einfluss der gebildeten Halogenbrücke auf die nun unterschiedlichen Fluorsubstituenten ebenfalls unterschiedlich ist. Durch die Bildung der zweiten Halogenbrücke werden einfach gesprochen alle Fluorzentren sowohl zu *ortho*- als auch *meta*-Substituenten und idealerweise wieder chemisch und magnetisch äquivalent.

Dies gilt allerdings nur für den Fall zweier, komplett identischer Halogenbrücken an den Iodzentren. Da in Lösung ein dynamisches System vorliegt, welches diese drei (**349**, **354** und **356**) in Abbildung 4.110 dargestellten aber auch alle dazwischen liegenden Strukturen aufweisen kann, die stets im Gleichgewicht miteinander stehen, bildet sich im ^{19}F -NMR-Spektrum bereits nach der ersten Zugabe des Chinuclidins ein undefinierbares Multiplet aus. Die Auswertung erfolgte über den Integralschwerpunkt dieses Multiplets und ist neben der Auswertungsmethode auch durch die Tatsache erschwert, dass der Einfluss einer ausgebildeten Halogenbrücke auf die chemischen Verschiebungen der Fluorzentren in *ortho*- und *meta*-Position nicht identisch ist und sich teilweise entgegenschlagend verhalten könnte.

Abbildung 4.111 zeigt die Auftragung der chemischen Verschiebung des betrachteten Signals des Chinuclidins gegen die zugegebene Menge des Tetrafluor-1,4-diiodbenzols. Für die Berechnungen der theoretischen CIS wurde die Konzentration der Interaktionsstellen verwendet. Folglich wurde die tatsächliche Konzentration von **349** in den Formeln je verdoppelt. Dabei konnte bei der Betrachtung des Chinuclidins eine Wechselwirkungsstärke der Halogenbrücken von $\Delta G = -7.2 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -7.1 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ per Doppelbestimmung erhalten werden. Diese Energie passt sehr gut zu den erhaltenen Werten bei Betrachtung der Halogenbrücke in **352** und stellt die Interaktion in **354** als etwas schwächer in Lösung dar, was exakt zu den Ergebnissen im Festkörper nach Auswertung der Bindungslängen passt. In der Auswertung wurde jedoch nicht in Betracht gezogen, dass sich die Bildungen der beiden Halogenbrücken in **354** jeweils beeinträchtigen könnten. Durch die *para*-Stellung der Iodsubstituenten zueinander, sollten die jeweiligen Chinuclidinmoleküle sich gegenseitig sterisch nicht behindern können, weshalb neben einem Effekt auf die elektronische

Situation davon ausgegangen werden kann, dass durch diese Annahme kein gravierender Fehler in der Auswertung entsteht.

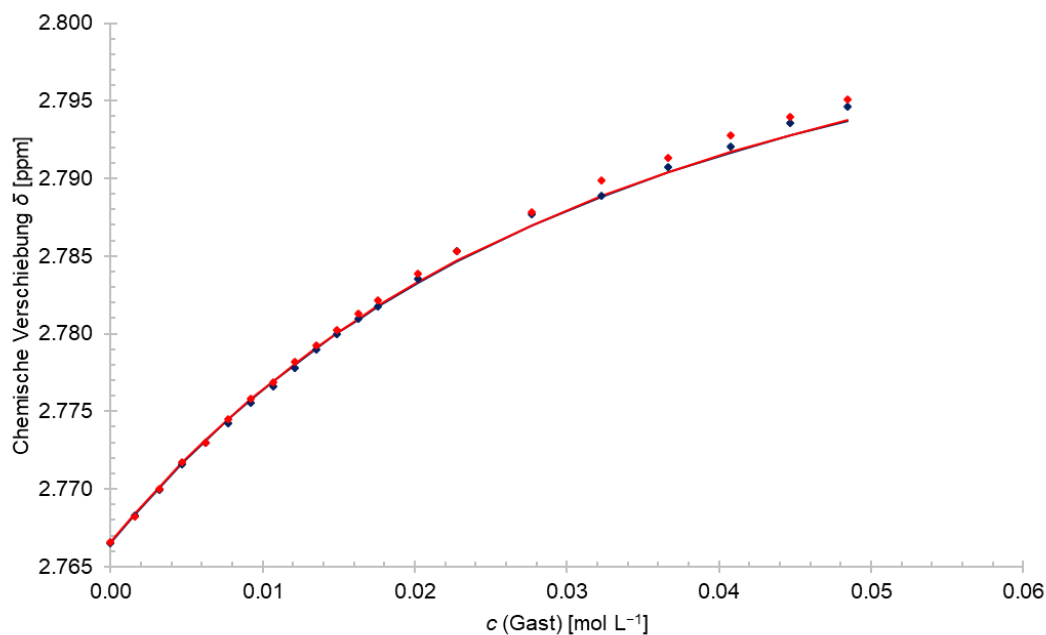


Abbildung 4.111: Auftragung der chemischen Verschiebung der Protonen an den α -ständigen Kohlenstoffzentren zum Stickstoff des Chinulidins (**6**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Tetrafluor-1,4-diiodobenzol (**349**) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Die Kurven in den entsprechenden Farben entsprechen dem jeweiligen theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultieren $K_a = 18.1 \pm 0.8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.2 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (blaue Rauten) sowie $K_a = 17.9 \pm 0.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.1 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (rote Rauten).

In Abbildung 4.112 ist die Auftragung der chemischen Verschiebung des Fluorsignals von **349** gegen die Konzentration des Chinulidins gezeigt.

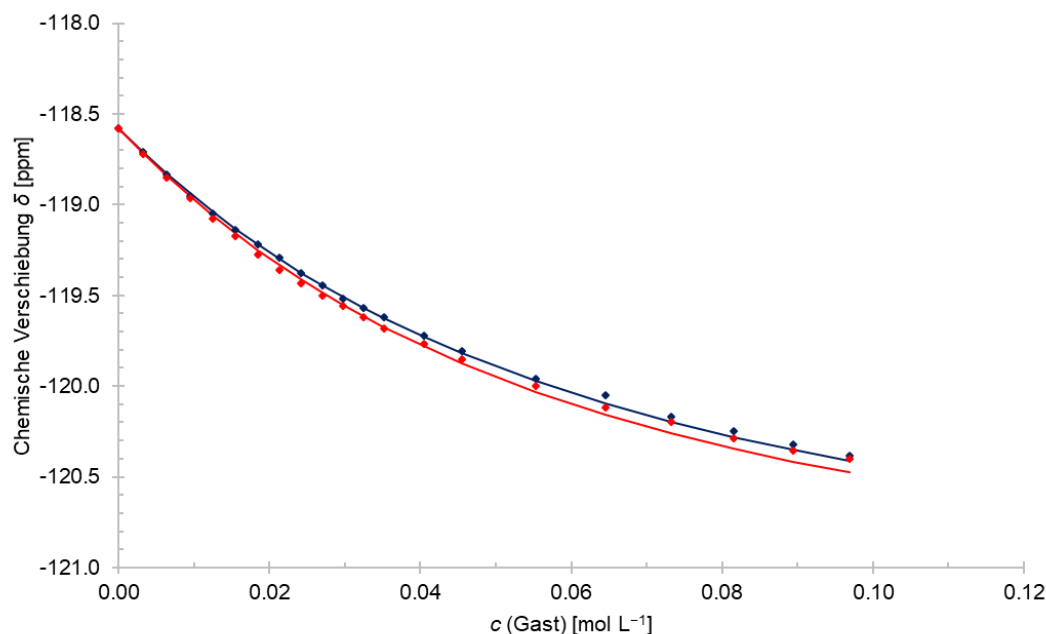


Abbildung 4.112: Auftragung der chemischen Verschiebung der Fluorzentren des Tetrafluor-1,4-diiodobenzols (**349**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Chinulidins (**6**) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur.

Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Die Kurven in den entsprechenden Farben entsprechen dem jeweiligen theoretischen Fit nach Formel 4.5 zur Bestimmung des CIS. Daraus resultieren $K_a = 20.0 \pm 0.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.42 \pm 0.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (blaue Rauten) sowie $K_a = 21 \pm 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -7.5 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (rote Rauten).

Die Auswertung des CIS des Fluorsignals von **349** ergab eine Wechselwirkungsenergie der Halogenbrücken in **354** von $\Delta G = -7.42 \pm 0.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -7.5 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bezogen auf die Doppelbestimmung. Im Vergleich zur Betrachtung des Chinuclidins sind diese Werte etwas höher, jedoch besteht hier die Gefahr, dass der Fehler unterschätzt wird. Durch die Auswertung der undefinierten Multiplets mittels Integralschwerpunkt ergibt sich beim Auslesen der chemischen Verschiebung bereits eine Ungenauigkeit. Die Bildung dieser undefinierten Multiplets ist in Abbildung 4.113 verdeutlicht. Eine weitere Fehlerquelle der erhaltenen Werte ist, dass wie bereits erwähnt der Einfluss der Halogenbrücke auf die Fluorsubstituenten in *ortho*- und *meta*-Position unterschiedlich ist und sich nicht unabhängig voneinander betrachten lässt. Im chemischen Zusammenhang passen die Energiewerte im Vergleich zum Halogenbrücken-Addukt **352**. Zwar ist die Halogenbrücke in **354** etwas schwächer, dieser Unterschied müsste aber nicht zwangsweise groß in der Energie ausfallen. Allerdings wurde bei der Titration in die entgegengesetzte Richtung ein betragsmäßig etwas niedrigerer Wert erhalten, welcher nicht nur chemisch besser in das Bild passt, sondern durch die klarere Auswertung vermutlich vertrauenswürdiger ist. Da der Einfluss der ersten gebildeten Halogenbrücke auf die Bildung der zweiten Halogenbrücke in der Betrachtung von **354** eine größere Rolle spielen sollte, als es bei der Betrachtung des Chinuclidins der Fall sein sollte, wird die erhaltene Wechselwirkungsenergie von $\Delta G = -7.2 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -7.1 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Beschreibung der Halogenbrücken in **354** angenommen.

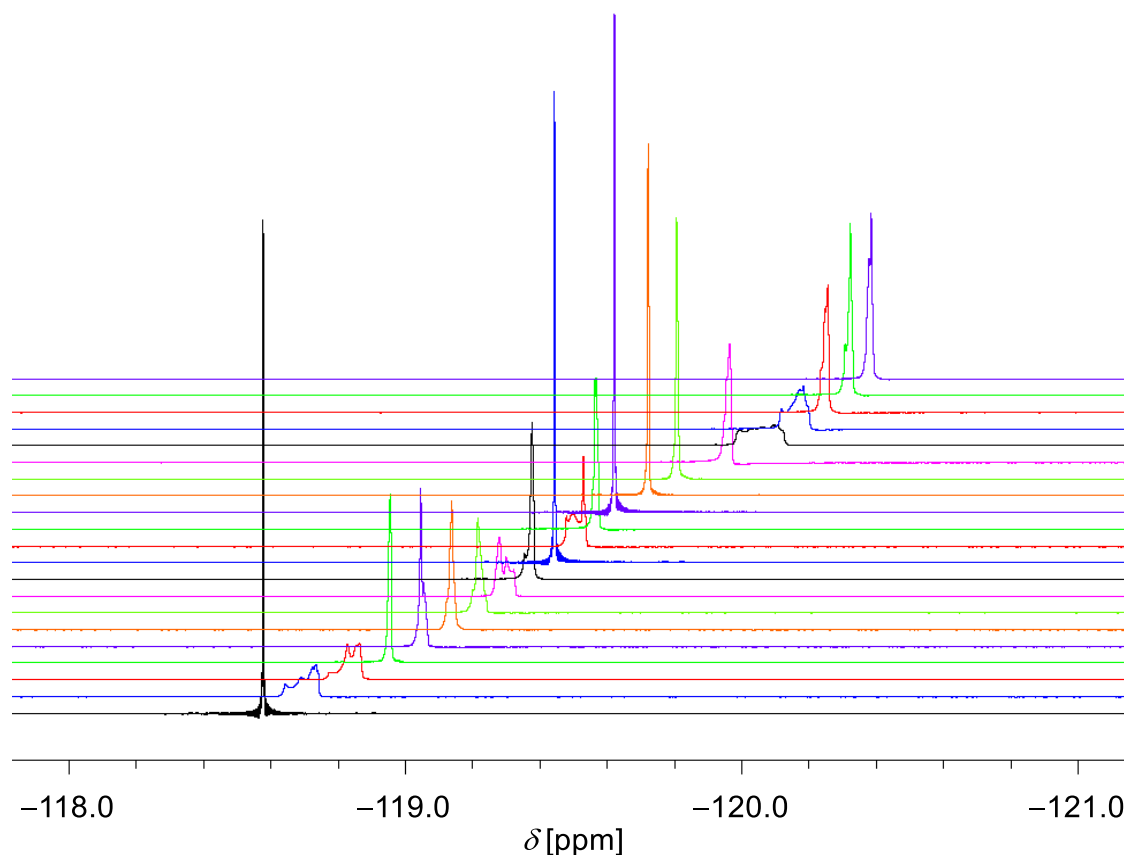


Abbildung 4.113: Ausschnitt zur Verdeutlichung des teils undefinierbaren Multiplets in erhaltenen ^{19}F -NMR-Spektren der Titration von Tetrafluor-1,4-diodbenzol (**349**, Host) mit Chinuclidin (**6**, Gast) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur referenziert auf die Verschiebung des Hexafluorbenzols ohne horizontalen Offset.

Zugegebene Gesamtvolumina der Gastlösung [μL] von unten nach oben: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200.

In einer abschließenden Untersuchung mittels RAMAN-Spektroskopie konnte anhand der Stärke der Rotverschiebung der C–I-Streckschwingung ebenfalls die Halogenbrücke in **352** ($\Delta\tilde{\nu} = 19.28 \text{ cm}^{-1}$) als etwas stärker gegenüber den Halogenbrücken in **354** ($\Delta\tilde{\nu} = 15.43 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Dabei wurde sich im Fall von **354** auf die symmetrische Schwingung der beiden C–I-Bindungen bezogen. Genauere Informationen sind in der in *ACS Omega* erschienenen Publikation nachzulesen.^[180a]

Zur Erweiterung des Verständnisses der Halogenbrücken sollten neben den I \cdots N-Wechselwirkungen auch die in Lösung auftretenden Wechselwirkungen zwischen den perfluorierten Iodarylen **51** und **349** und Tetrahydrofuran untersucht werden. Mit diesen Untersuchungen beschäftigt sich das folgende Kapitel.

4.6.3.3 THF

Ähnlich wie Chinuclidin bildet auch THF Halogenbrücken zu Tetrafluor-1,4-diiodbenzol aus. Dabei konnten von Frau ANNA KRUPP aus der eigenen Arbeitsgruppe im Festkörper zwei unterschiedliche Strukturen beobachtet werden, welche auch die Donor-Fähigkeiten des THF mit zwei freien Elektronenpaaren widerspiegeln.^[184] Neben einem molekularen Halogenbrücken Addukt **357**, welches reduzierte Abstände von 0.80 (2.785[2] Å) und 0.81 (2.841[2] Å) nach MILLER aufweisen und somit knapp über der Grenze für starke Wechselwirkungen von 0.78 liegen, konnte auch ein polymeres Aggregat **358** mit reduzierten I \cdots O-Abständen von je 0.83 (2.919[10] Å) identifiziert werden.^[181] Diese Aggregate sind in Abbildung 4.114 dargestellt.

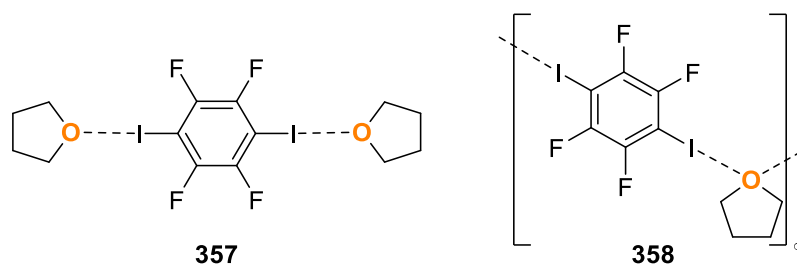


Abbildung 4.114: Im Festkörper erhaltene Molekülstrukturen der Halogenbrücken Addukte **357** und **358** bestehend aus Tetrahydrofuran und Tetrafluor-1,4-diiodbenzol.

In dem polymeren Addukt **358** zeigt sich erneut die Möglichkeit eines verbrückenden THF-Moleküls, wie sie bereits in **15** zu beobachten war. Auch im Fall der Halogenbrücke wird die Koordination durch den zweiten Interaktionspartner schwächer, was sich anhand der kürzeren reduzierten Abstände zeigt. Die Kristallisation einer Halogenbrücke mit Pentafluorbenzol blieb erfolglos, dennoch wurde für die Untersuchung in Lösung auf Grund der eindeutigeren Auswertung und erwarteten eins zu eins Adduktbildung mit dem Iodaryl **51** begonnen. Dazu wurde zunächst THF als Host in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur verwendet und die in Abbildung 4.115 dargestellten Fits erhalten.

Bei Betrachtung der Messwerte fällt auf, dass sich die chemische Verschiebung des THF durch die Zugabe von **51** nur geringfügig ändert. Zudem ähnelt der jeweilige Verlauf der Änderungen stark einer Geraden, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass keine Wechselwirkung in Lösung vorliegt. Der lineare Shift lässt sich somit durch eine Veränderung der Gesamtpolarität der Lösung erklären.

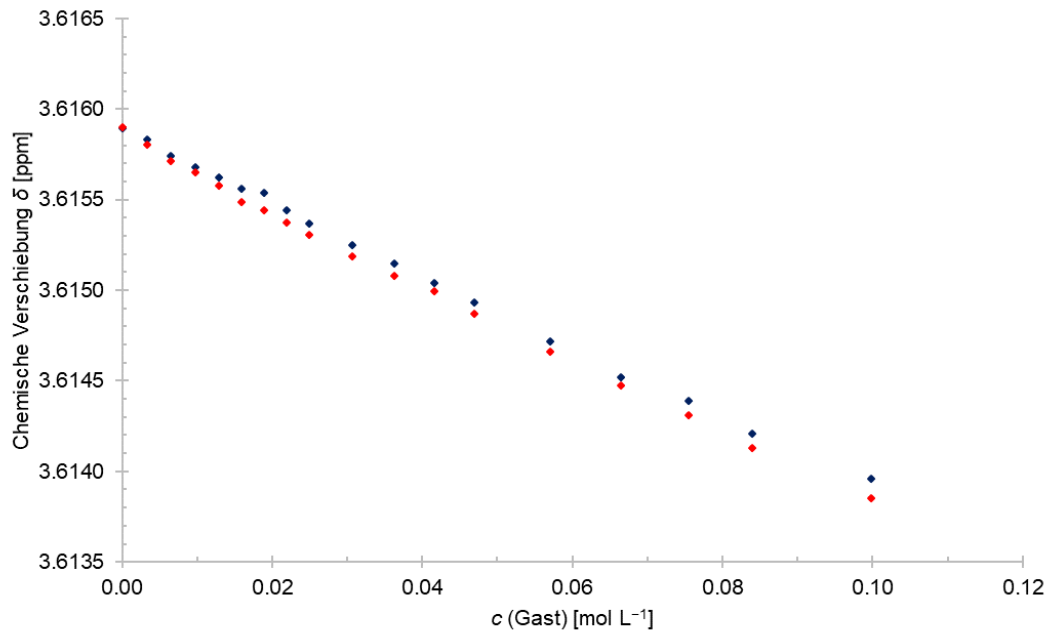


Abbildung 4.115: Auftragung der chemischen Verschiebung der Protonen an den α -ständigen Kohlenstoffzentren zum Sauerstoff des Tetrahydrofurans (**3**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes Pentafluoriodbenzol (**51**) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Für die Titration von **3** mit **51** war die Darstellung eines Fits nicht möglich.

Um diese Hypothese einer nicht vorhandenen Halogenbrücke zu validieren, wurde die Titration mit Pentafluoriodbenzol als Host in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.116 zu sehen sind.

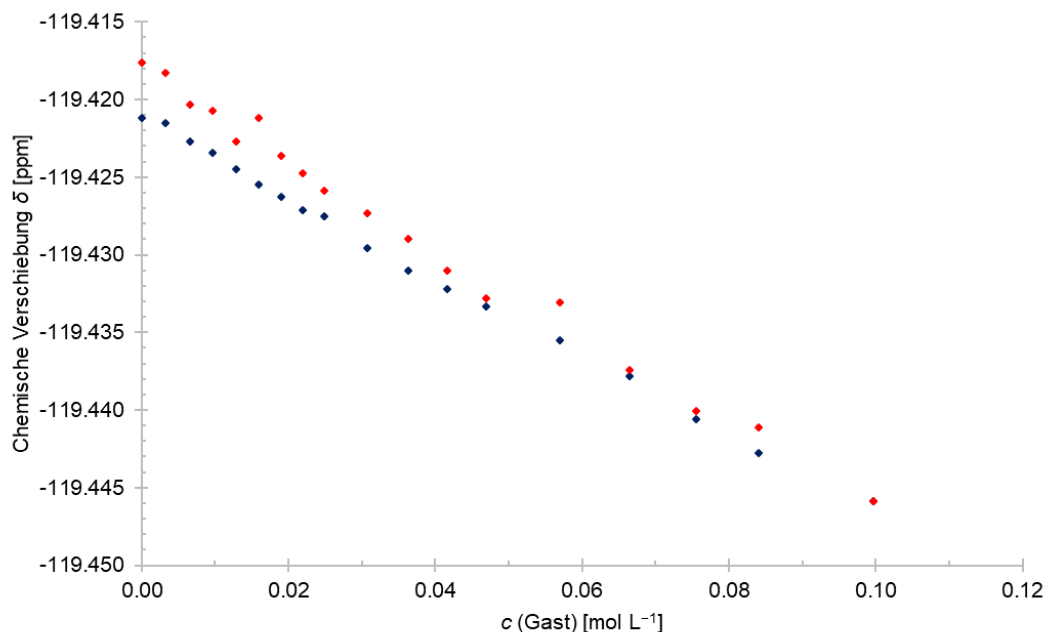


Abbildung 4.116: Auftragung der chemischen Verschiebung der *ortho*-ständigen Fluorzentren zum Iod des Pentafluoriodbenzols (**51**) gegen die Konzentration des zugegebenen Gastes THF (**3**) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur. Blaue und rote Rauten repräsentieren die Messwerte der Doppelbestimmung. Für die Titration von **51** mit **3** war die Darstellung eines Fits nicht möglich.

Erneut fällt ein stark linearer Verlauf der Veränderung der chemischen Verschiebungen sowie ein insgesamt geringer Einfluss auf. Dies verstärkt die Annahme, dass im Fall von Pentafluoriodbenzol

und THF keine Halogenbrücke in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur gebildet wird. Abschließend sollte versucht werden, die Molekülstrukturen von **357** und **358** aus dem Festkörper auch in Lösung nachzuweisen. Aus den vorangegangenen Studien mit Chinuclidin als XB-Akzeptor ist bereits bekannt, dass sich das ^{19}F -NMR-Signal des Tetrafluor-1,4-diiodbenzols bei der Bildung einer Halogenbrücke und der folgenden Asymmetrisierung des Systems in ein undefinierbares Multiplet aufspaltet, welches die Interaktion widerspiegelt. Um ressourcenschonend zu arbeiten, wurde zunächst keine Titration durchgeführt, sondern zunächst ein ^{19}F -NMR-Spektrum der eins zu zwei Mischung von **349** zu THF in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur vermessen, um zu überprüfen, ob es zu einer Aufspaltung des Singulett-Signals oder zu einer deutlichen Verschiebungsänderung kommt. Wie in Abbildung 4.117 zu erkennen, kommt es zu keinem der genannten Effekte, welche für eine Interaktion in Lösung sprechen, weshalb auf eine nachfolgende 1D-Titration verzichtet wurde.

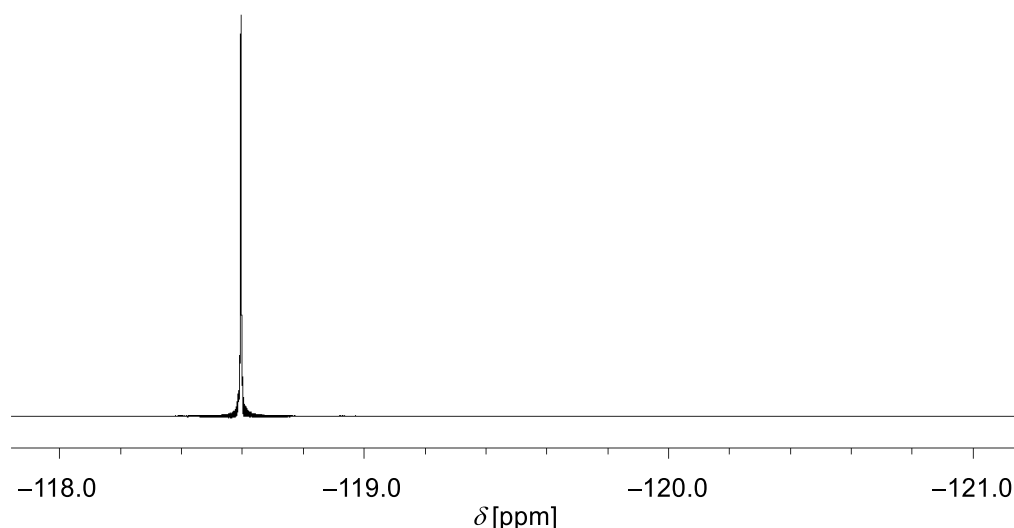


Abbildung 4.117: Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der eins zu zwei Mischung aus Tetrafluor-1,4-diiodbenzol (**349**) mit Tetrahydrofuran (**3**) in Cyclohexan- d_{12} bei Raumtemperatur referenziert auf die Verschiebung des Hexafluorbenzols.

Die Halogenbrücken des Tetrahydrofurans waren bei Raumtemperatur nicht in Lösung nachweisbar, dennoch ist davon auszugehen, dass in Reaktionen in etherischen Lösungsmitteln bei tieferen Temperaturen Halogenbrücken eine Rolle spielen können. Dies liegt zum einen an der noch deutlich höheren Konzentration des XB-Akzeptors, wenn dieser als Lösungsmittel verwendet wird, zum anderen sollte bei tieferen Temperaturen das Gleichgewicht mehr auf die Seite der Halogenbrücke verschoben werden. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass NMR-Titrations bei tieferen Temperaturen einen erheblich höheren Arbeitsaufwand ergeben, da die Temperierung der Probe abgewartet werden muss. Zudem wird Cyclohexan- d_{12} , welches eines der günstigen, apolaren NMR-Lösungsmittel darstellt, bei Temperaturen von unterhalb $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ fest, weshalb auf ein teureres, apolares NMR-Lösungsmittel zurückgegriffen werden muss, was anhand der verwendeten Mengen mit 2 mL pro Titration den Preis der Versuchsreihen deutlich steigert.

4.6.4 Fazit zu den NMR-Kooperationsprojekten

Im Rahmen der NMR-Kooperationen im eigenen Arbeitskreis war es möglich einen Turbo-GRIGNARD-Kongener **339b** in Lösung nachzuweisen und aufzuklären sowie die erweiterten SCHLENK Gleichgewichte der **Turbo-GRIGNARD-Reagenzien** quantenchemisch zu berechnen. Dabei zeigte sich das Di-tert-butylmagnesium und Lithiumchlorid in Lösung wie im Festkörper eine molekulare Verbindung bilden, welche aus zwei separierten Carbanionen, einem überbrückenden Chloridanion sowie den Metallkationen des Magnesiums und des Lithiums bestehen. Wobei das Magnesium mit einem und das Lithium mit drei Molekülen THF abgesättigt sind. Die Kombination aus ^1H - und ^7Li -DOSY-NMR-Experimenten und einem ^1H - ^7Li -NOESY-NMR-Experiment zeigte eindeutig, dass sich die Carbanionen, die koordinierenden THF Moleküle und die Lithiumkationen auch in Lösung in einem Aggregat befinden, welches mit einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa 1.1 nm zur Größe der im Festkörper erhaltenen Molekülstruktur passt.^[155]

Die in THF lösliche Benzylkaliumverbindung **344** konnte als ein tri- bis tetrameres Aggregat in Lösung beobachtet werden. Anhand des Vergleiches des hydrodynamischen Durchmessers von 1.7 ± 0.1 nm mit der polymeren Molekülstruktur im Festkörper konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich die **Polymerketten in kleinere Einheiten aufbrechen** lassen. Dabei war zudem ein Zersetzungsprozess der reaktiven Verbindung bei Raumtemperatur zu erkennen, welcher sich anhand der Abnahme der Integralwerte vor und nach der ^1H -DOSY-NMR-Untersuchung sowie der optischen Veränderung der Probe zeigte.^[77b,144a]

Die Untersuchung einer Si-C-Bindungsspaltung wurde unter Verwendung von Thioethern als Nucleofug und Sulfurylchlorid als Nucleophil durchgeführt. Dabei konnte eine Effizienz von etwa 65% bei Betrachtung der selektiven Bildung des Koppelproduktes (Chlormethyl)-(naphth-2-yl)-sulfan (**345**) erzielt werden. Die Abnahme des Methyltris-[(naphth-2-ylthio)-methyl]-silans (**345**) konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Sulfurylchlorid deutlich verfolgt werden. Allerdings konnte auf Grund der Vielzahl an entstehenden Siliciumverbindungen **kein selektiver Verlauf der Si-C-Bindungsspaltung** bei -20 °C festgestellt werden, weshalb die Reaktionstemperatur in folgenden Untersuchungen verringert wurde.^[178]

Nach der vielseitigen Untersuchung der auf **Chinuclidin und verschiedenen Iodarylen-basierenden Halogenbrücken Addukten 352, 353, 354 und 355** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, experimenteller Elektronendichte sowie Vibrationsspektroskopie, sollten die Systeme und deren Wechselwirkungsstärken in Lösung identifiziert und quantifiziert werden. Nachdem zunächst eine Methode zur Auswertung und Durchführung verschiedener 1D-NMR-Titrations für die Anwendung bei Halogenbrücken entwickelt wurde, zeigte sich im Fall des XB-Donors Iodbenzol, dass neben der Halogenbrücke auch eine $\text{H}\cdots\pi$ -Interaktion an der Bildung der molekularen Halogenbrücke **353** im Festkörper beteiligt sein könnte. Bei der ^1H -NMR-Titration in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur konnte eine Wechselwirkung des Chinuclidins mit dem π -System des Lösungsmittels nachgewiesen werden, welche später mittels ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experimenten bestätigt wurde. Somit bildet sich **353** vermutlich auf Grund einer **Summe an attraktiven Wechselwirkungen im Festkörper**, da eine anschließende NMR-Titration in Cyclohexan- d_{12} ergab, dass keine Wechselwirkung in Lösung bei Raumtemperatur vorliegt. Im Fall des 1,4-Diodbenzols konnten auf Grund der schlechten Löslichkeit des XB-Donors keine Messungen durchgeführt werden. Die Halogenbrücke in **352** konnte durch beidseitige Titration zunächst in Benzol- d_6 nachgewiesen werden, zeigte aber bei der Verwendung von Cyclohexan- d_{12} deutlich genauere Ergebnisse, welche der Wechselwirkung eine **Bildungsenergie von $\Delta G = -7.4 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** mit Chinuclidin als Host und **$\Delta G = -7.5 \pm 0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** mit Pentafluoriodbenzol als Host zuordnen. Auch die Identifikation dieser Wechselwirkung mittels ^1H -DOSY-NMR-Experimenten war erfolgreich. Im Anschluss konnte auch die Halogenbrücke in **354** mit einer Wechselwirkungsstärke von **$\Delta G = -7.2 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** bzw. **$\Delta G = -7.1 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** mit je Chinuclidin als Host beobachtet werden. Die Betrachtung der Fluor-Titration erwies sich durch die **auf tretende Asymmetrisierung**

des **XB-Donors Tetrafluor-1,4-diiodbenzol (349)** als weniger vertrauenswürdig, obwohl die erhaltenen Wechselwirkungsenergien von $\Delta G = -7.42 \pm 0.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G = -7.5 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die Interaktion ebenfalls repräsentativ widerspiegeln.^[118,180]

Bei der Untersuchung des **XB-Akzeptors THF** mit den perfluorierten XB-Donoren **51** und **349** konnte in keinem Fall eine Interaktion in Lösung nachgewiesen werden. Sowohl bei der Verwendung der 1D-NMR-Titrationsen, wie auch der Untersuchung der erwarteten Aufspaltung des Fluorsignals von **349** wurden **keine Indizien** erhalten, die auf einen Effekt **jenseits von Polaritätsänderungen** innerhalb der Cyclohexan-d₁₂-Lösung hinaus hindeuten.^[184]

Mit den präsentierten NMR-Kooperationsprojekten enden die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse. Im Anschluss folgt die Zusammenfassung, welche die erhaltenen Ergebnisse der übrigen Kapitel des Ergebnisteils in einen gemeinsamen Kontext fassen soll.

5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die vorgestellten Ergebnisse zusammengefasst und in einen gemeinsamen Kontext gesetzt. Dazu wird zunächst das Konzept der „*frustrierten*“ Alkylolithiumaggregate anhand der beiden untersuchten reaktiven Mischungen des *tert*-Butyllithiums in unpolarer Suspension mit **stöchiometrischen Mengen** der Liganden Tetrahydrofuran bzw. *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin vorgestellt.

„*frustrierte*“ Alkylolithiumaggregate

Aufbauend auf der überbrückenden Dimerstruktur **15** aus der eigenen Masterarbeit bestehend aus zwei *tert*-Butyllithium-Ionenpaaren und drei koordinierenden THF-Molekülen wurde die Theorie entwickelt, dass sich durch das Umklappen des überbrückenden THF-Liganden eine **höhere Reaktivität** des Aggregates ergibt. Die Grundlage für diese Annahme bildet der CIP-Effekt und die damit verbundene Überlegung, dass sich aus der **Zugänglichkeit** offener Koordinationsstellen am Lithiumkation die Reaktivität eines Lithiumalkylaggregates abschätzen lässt. Auf ähnliche Weise wurde eine mögliche, reaktive Spezies **198** bestehend aus einem *tert*-Butyllithium-Ionenpaar und einem TMEDA-Liganden abgeleitet. Diese wurde aufbauend auf zwei Monomermolekülstrukturen von **146** und **197** des *tert*-Butyllithiums unter Verwendung des Liganden TMEDA und der cyclischen Ether Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran aus der eigenen Masterarbeit begründet und weist bereits eine **offene Koordinationsstelle** auf. Quantenchemische Berechnungen zur Aggregation des *tert*-Butyllithiums mit stöchiometrischen Mengen der Liganden Tetrahydrofuran und TMEDA zeigten, dass die beiden Strukturen **15** und **198** (s. Schema 5.1) bei Verwendung der **passenden Stöchiometrie** thermodynamisch bevorzugt gebildet werden sollten, wobei sich bei der monomeren, reaktiven Spezies **198** eine Tendenz zur Ausbildung einer Annäherungsstruktur **200** an ein weiteres Monomer zeigte. Aus sterischen Gründen konnte die Bildung eines klassischen Dimers jedoch nicht beobachtet werden.

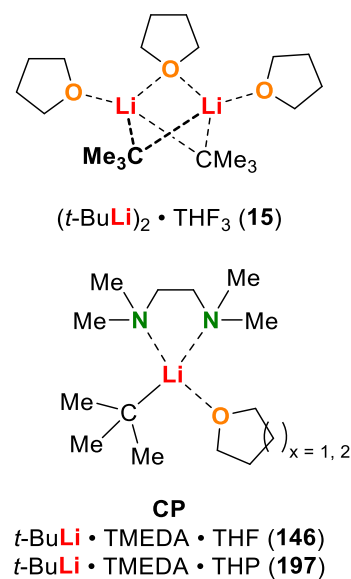


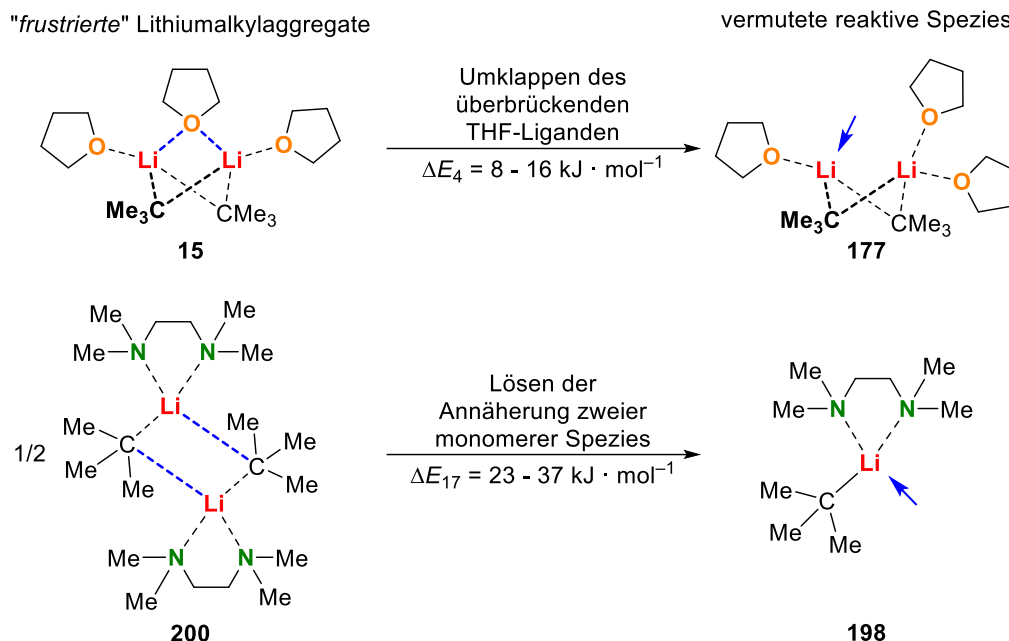
Abbildung 5.1: Aggregate **15**, **146** und **197**, welche in der eigenen Masterarbeit im Festkörper erhalten wurden.^[16]

Nach dem vorzustellenden Konzept stellen die Dimerstrukturen **15** und **200** die „*frustrierten*“ Aggregate dar, dabei lässt sich der Begriff auf die folgenden Eigenschaften zurückführen:

1. Beide Strukturen werden in unpolarer Lösung durch die **gezielte Verwendung** stöchiometrischer Mengen des jeweiligen Liganden ausgebildet und bilden sich nicht in polarer Lösung aus.
2. Beide Strukturen weisen bezogen auf die Anzahl der Liganden- und Gegenanionenkontakte **formal koordinativ abgesättigte** Lithiumkationen auf.
3. Beide Strukturen zeigen dabei **drei starke Koordinationskontakte** der Liganden oder Anionen an die jeweiligen Lithiumkationen.
4. Beide Strukturen verfügen pro Lithiumkation über **eine schwache Koordination** an welcher die gezeigten Aggregate selbst in **Gegenwart schwach LEWIS-basischer Substrate** aufbrechen können (s. Schema 5.1).

Aus diesen Eigenschaften lässt sich eine außerordentlich hohe Zugänglichkeit einer freien Koordinationsstelle erkennen. Aus dieser Zugänglichkeit sollte sich somit nach dem CIP-Effekt eine ebenso hohe Reaktivität ableiten lassen, da die Bildung eines Präliithierungskomplexes, welcher für

den Reaktionsverlauf von Lithiumalkylreaktionen essentiell ist, deutlich beschleunigt ablaufen sollte. Zudem sollte durch die **einfache Öffnung** auch eine Umsetzung von schwach LEWIS-basischen sowie wenig C–H-aciden Substraten möglich sein.



Schema 5.1: „Frustrierte“ Lithiumalkylaggregate **15** und **200** bei der Verwendung von *tert*-Butyllithium mit anderthalb bis zwei Äquivalenten THF (oben) bzw. einem Äquivalent TMEDA (unten). Die jeweils schwachen Koordinationsstellen sind in blau markiert. Zudem ist der Prozess des Aufbrechens zur jeweiligen reaktiven Spezies **177** und **198** zusammen mit seinem thermodynamischen Energiebedarf angegeben. Die freie Koordinationsstelle am Lithiumkation ist durch einen blauen Pfeil markiert. Die Berechnungen erfolgten auf dem quantenchemischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) mit und ohne der Verwendung von den Lösungsmittelmodellen PCM und SMD für die Lösungsmittel THF und *n*-Pentan.

Um eine gezielte Ausbildung der „frustrierten“ Aggregate zu ermöglichen, wurden alle Reaktionen der reaktiven Mischungen im **unpolaren, aprotischen Lösungsmittel** *n*-Pentan durchgeführt. Zur Kontrolle erfolgte in manchen Fällen ebenfalls eine Umsetzung in THF-Lösung sowie unter Varianz der Stöchiometrie der eingesetzten Liganden TMEDA und THF.

Reaktivitätsstudien

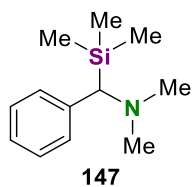


Abbildung 5.2: Das verwendete Substrat **147**.

dass die Reaktion in der **etherischen Lösung keinen Umsatz** lieferte, wodurch eine signifikante Reaktivitätssteigerung abgeleitet werden konnte. Im Zuge dieser Untersuchungen war es ebenfalls möglich eine Molekülstruktur des lithiierten Intermediates **176** an einer der Methylgruppen der Trimethylsilyl-Gruppe im Kristall zu erhalten.

Zum Einstieg in den Reaktionsvergleich wurde die Überlegung der höheren Reaktivität ausgehend von dem Konzept der „frustrierten“ Aggregation zunächst an dem Silylamin **147** unter Verwendung des Liganden THF validiert. Dabei konnte eine **Umsatzsteigerung um 55%** bei Verwendung von *t*-BuLi mit zwei Äquivalenten THF in *n*-Pentan für vier Stunden bei 0 °C im Vergleich zur Nutzung von *t*-BuLi in einer THF-Lösung unter ansonsten selbigen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Das Besondere in diesem Fall war,

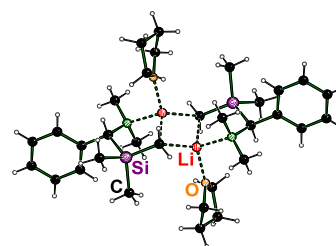
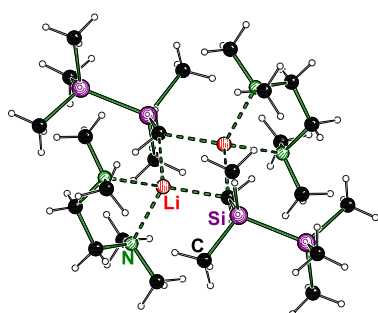


Abbildung 5.3: Molekülstruktur von **176** im Kristall.

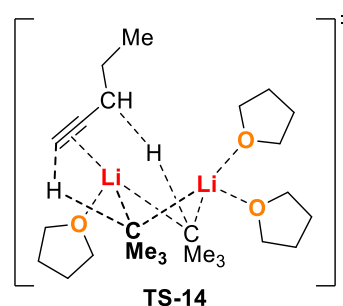
Weiterführend wurde die Komplexität der Substrate zunächst verringert. Dazu wurden die einfachen Methylsilane Tetramethylsilan (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) sowie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe 1-Pentin (**149**), β -(-)-Pinen (**152**), Benzol (**150**) und Toluol (**153**) als Substrate ausgewählt. Anhand der einfachen, nicht aktivierten Methylsilane **115** und **118** wurde durch die Kombination von experimentellen Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen die Deprotonierung an je einer Methylgruppe untersucht. Neben einer Deprotonierung mit anschließender, elektrophiler Aufarbeitung wurde auch die Kristallisation lithierter Intermediate angestrebt. Experimentell wurden die Substrate für drei Stunden auf 0 °C mit einem Äquivalent *t*-BuLi und den jeweiligen Liganden umgesetzt. Dabei entstand in *n*-Pentan unabhängig von der Wahl und Menge der Liganden jeweils eine **gelbliche Suspension**. In den anschließenden GC/EI-MS-Analysen nach einer elektrophilen Aufarbeitung mit Chlordimethylphenylsilan konnte jeweils ein höherer Umsatz des *tert*-Butyllithiums mit **115** und **148** unter Verwendung des Liganden TMEDA in *n*-Pentan erhalten werden, da der Einsatz des **THF-Liganden** vermehrt zur Bildung von **Nebenprodukten** führte. Dabei ist herauszustellen, dass die Verwendung beider Liganden gleichzeitig eine erhebliche Umsatzsenkung mit sich brachte. Vor allem, wenn TMEDA in einer THF-Lösung verwendet wurde, sanken die Umsätze drastisch oder blieben im Fall des TMS aus.



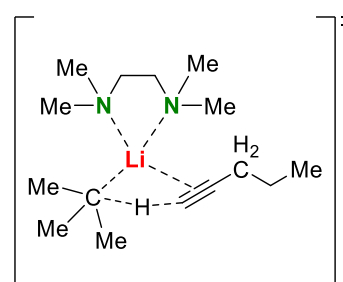
$[\text{Me}_3\text{SiSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Li}]_2 \cdot \text{TMEDA}_2$ (**208**)

Abbildung 5.5: Molekülstruktur von **208** im Kristall.

sich eine monomere, reaktive Spezies ableiten ließ. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte erneut eine **Molekülstruktur eines lithierten Intermediates** im Kristall erhalten werden. Bei **208** handelt es sich um das lithierte Intermediat der Deprotonierung des Hexamethyldisilans (**148**) mit *tert*-Butyllithium unter Verwendung des Liganden TMEDA, welches als Ausgangspunkt für die Stabilisierung der lithierten Silane in den quantenchemischen Berechnungen genutzt wurde. Ebenso wurde auch die gezielte Kristallisation von Trimethylsilylmethylithium mit stöchiometrischen Mengen an THF durchgeführt, um die Stabilisierung des lithierten Intermediates der Deprotonierung von TMS (**115**) abschätzen zu können. Dabei konnten die bekannten Aggregationsmuster des TMSCH_2Li mit THF um eine weitere Struktur **176** unter Verwendung von 0.67 Äq. Tetrahydrofuran erweitert werden.



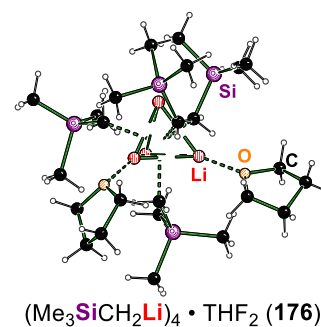
TS-14



TS-15

Abbildung 5.4: Postulierte Übergangszustände der Umsetzung des 1-Pentins (**152**) mit den reaktiven Spezies **15** und **198**.

Grund für diese Beobachtung ist die **Besetzung der freien Koordinationsstelle** in **198**. Die Verwendung des THF-Liganden ergab die höchsten Umsätze im Bereich von etwa 1.5 Äquivalenten THF, was exakt die Stöchiometrie des „frustrierten“ Aggregates **15** widerspiegelt. Auch die experimentelle Betrachtung der übrigen Substrate ergab dieselben Trends. 1-Pentin (**152**) kann an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben werden, da dieses Substrat den **Aggregationsgrad** der reaktiven Spezies sehr gut wiedergibt. Unter der Verwendung der überbrückten Dimerstruktur **15** konnte **152** zweifach substituiert werden, was einen Rückschluss auf eine dimerartige, reaktive Spezies ermöglichte. Bei Verwendung des TMEDA-Liganden war keine zweite Substitution erkennbar, woraus



$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li})_4 \cdot \text{THF}_2$ (**176**)

Abbildung 5.6: Molekülstruktur von **176** im Kristall.

In den quantenchemischen Berechnungen zeigte sich eine klare Tendenz des Ablaufes der Reaktionen über die jeweils **postulierten Mechanismen**, wobei die Ausbildung der jeweiligen Vorkoordination im Fall des Liganden Tetrahydrofuran meist mit einer geringeren Energiebarriere (je um etwa $-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) verbunden war, während die relativen Reaktionsbarrieren der Deprotonierungsschritte (im Bereich von etwa $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) vergleichbar waren. Somit zeigte sich in der experimentellen Untersuchung eine vermutlich **höhere Reaktivität** des *tert*-Butyllithiums mit dem Liganden TMEDA, während die quantenchemischen Berechnungen der Mischung aus *t*-BuLi und THF die höhere Reaktivität zusprachen. Vor allem der Ablauf der Reaktionen über die Monomerstruktur des *tert*-Butyllithiums mit dem Liganden THF unter Abspaltung eines der Liganden zur **Ausbildung einer freien Koordinationsstelle** zeigte sich in den quantenchemischen Berechnungen als besonders ungünstig. Durch die Aggregationsvergleiche der lithiierten Intermediate mit den möglichen Aggregationen des *tert*-Butyllithiums unter Verwendung des Liganden THF zeigte sich zudem, dass die variable Absättigung der lithiierten Intermediate der Methylsilane in dimeren sowie tetraedrischen Strukturen zu einer Bevorzugung der **Bildung des *tert*-Butyllithiummonomers 16** mit drei koordinierenden THF-Liganden führte, woraus sich ein **Abbruch der Reaktion** ableiten ließ, welcher auf die geringere Reaktivität von **16** im Vergleich zu **15** zurückzuführen war und die experimentellen Ergebnisse beim Vergleich der Verwendung von zwei Äquivalenten und 1.5 Äq. des Liganden THF erklärte.

Aggregation des *tert*-Butyllithiums

In Anlehnung an die NMR-Untersuchungen von WALTER BAUER aus dem Jahre 1987, wurde versucht die überbrückte Dimerstruktur **15** in einer Lösung aus *n*-Pentan nachzuweisen.^[51] In einem ersten Versuch wurde dazu die kommerzielle Lösung des *tert*-Butyllithiums mit der entsprechenden Äquivalenten Menge an THF- d^8 versetzt. Jedoch blieb auch der Versuch der Aufnahme eines Spektrums von **15** unter Verwendung von *n*-Pentan- d^{12} erfolglos, da sich eine **unzureichende Löslichkeit** des vermuteten Aggregates auf den gewählten Messtemperaturen von unter $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigte. Um diese Problematik zu umgehen, sollte eine *in situ* Analytik gefunden werden, welche die

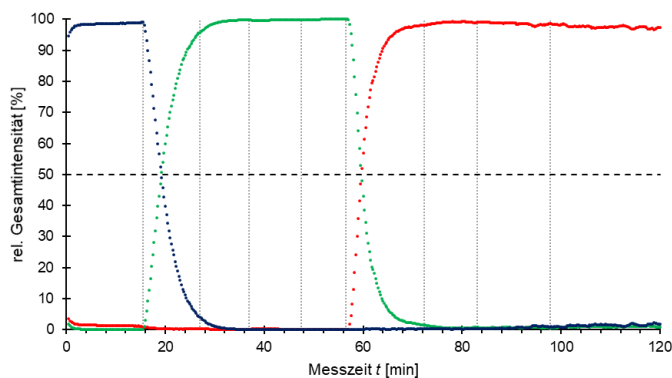


Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf der relativen Signalintensitäten zur Summe der betrachteten Signale der gewählten charakteristischen Banden von **12** ($\tilde{\nu} = 2785 \text{ cm}^{-1}$; blau), **15** ($\tilde{\nu} = 2739 \text{ cm}^{-1}$; grün) und **16** ($\tilde{\nu} = 1332 \text{ cm}^{-1}$; rot). Die Zugabe von je einem halben Äquivalent THF ist durch vertikale gepunktete Striche markiert. Die Zeitskala beginnt mit der Zugabe des *tert*-Butyllithiums.

in unpolarer Lösung zugeordnet werden. Die zweite Spezies lag zwischen der Verwendung von 0.5 und 2.5 Äquivalenten THF vor, während die dritte Spezies ab 2.5 Äq. THF identifiziert werden konnte. Da die Beobachtungen gut zu der zuvorigen Hypothese dreier auftretender Aggregationen in

Nutzung eines mechanischen Rührers ermöglichte. Diese wurde in der *in situ* FTIR-Spektroskopie gefunden, welche jedoch nur bedingt eine klare Zuordnung der beobachteten Signale zu der realen Aggregation in Lösung zulässt. Während der schrittweisen Zugabe von je 0.5 Äquivalenten Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von unter $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Bildung von insgesamt **drei verschiedenen Spezies** beobachtet werden. Die erste Spezies lag bis zur ersten Zugabe von THF vor und konnte durch den Vergleich mit weiteren Messreihen aus der eigenen Arbeitsgruppe dem tetrameren Aggregat **12** des *tert*-Butyllithiums

Abhängigkeit von der **stöchiometrischen Menge** an THF passten, konnte zunächst geschlossen werden, dass es sich bei Spezies zwei um die überbrückte Dimerespezies **15** und bei Spezies drei um das von BAUER *et al.* postulierte Monomer **16** handeln sollte.^[51] Um diese Hypothese final zu beweisen wurde die **Kristallisation der monomeren Spezies 16** des *tert*-Butyllithiums mit drei Tetrahydrofuran-Liganden angestrebt, welche zunächst von Frau R. SCHEEL und im Anschluss in der eigenen Arbeit unter verschiedenen Bedingungen gelang.^[148a] Dabei konnte die Molekülstruktur von **16** bei der simultanen Umsetzung von TMS (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) mit zwei Äquivalenten THF beim Versuch der Kristallisation eines lithiierten Intermediates erhalten werden, was neben der Hypothese der Aggregation auch die Aussagekraft der quantenchemischen Berechnungen deutlich bestärkte.

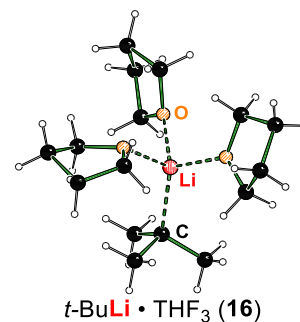
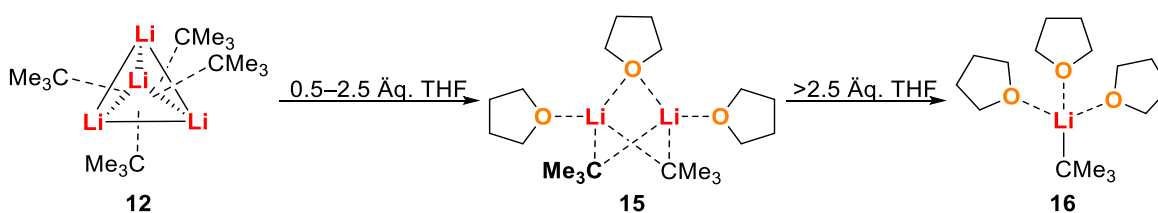


Abbildung 5.8: Molekülstruktur von **16** im Kristall.



Schema 5.2: Antizipiertes Aggregationsverhalten des *tert*-Butyllithiums mit dem Liganden THF in *n*-Pentan.

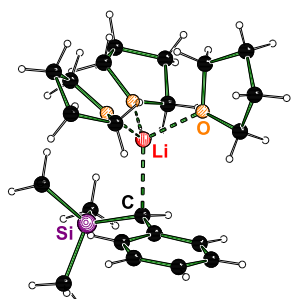
Weiterführend sollte auch das Aggregationsverhalten des *tert*-Butyllithiums unter Verwendung des Liganden TMEDA untersucht werden. Da sich jedoch erneut eine Suspension in *n*-Pentan ausbildete, schied die NMR-Spektroskopie erneut als Analytikmethode aus. Um eine gezielte *in situ* FTIR-spektroskopische Untersuchung vorzunehmen, sollte zuvor ein Anhaltspunkt mit einer anderen Analytik geschaffen werden, da eine Identifikation einer möglicherweise, beobachteten Spezies auf Grund der, als sehr ähnlich angenommenen, Bindungen reine Spekulation wäre. Da jegliche Kristallisationsversuche von *t*-BuLi mit TMEDA scheiterten, ließ der Erkenntnisstand die Möglichkeit einer erfolgreichen *in situ* FTIR-Untersuchung nicht zu, womit die Aggregation des Lithiumalkyls unter Verwendung des Liganden **TMEDA weiterhin unbekannt** bleibt und sich auf die Hypothesen zur Aggregationen auf Basis der quantenchemischen Berechnungen und der bereits vorgestellten Monomere **146** und **197** bezogen wurde. Diese wiesen darauf hin, dass unter Verwendung je eines Äquivalentes TMEDA und *t*-BuLi eine angenäherte Dimerstruktur **200** aus zwei formalen Monomeren entsteht, welche bereits in Schema 5.1 gezeigt war.

Umsetzung funktionalisierter Silane

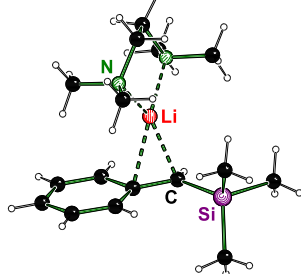
Um die Reaktivität der beiden „*frustrierten*“ Aggregate **15** und **200** sowie ihrer reaktiven Spezies **177** und **198** besser einschätzen zu können, wurde das Substratspektrum auf funktionalisierte Methylsilane erweitert. Dabei wurden ungesättigte Molekülteile sowie koordinierende Substituenten verwendet. Zudem sollte durch einen direkten **Selektivitätsvergleich** der einfachen Methylsilane untereinander die Tendenzen der Bildung von Vorkoordinationen abgeschätzt werden und mit der bisherigen Beobachtung, dass auch der Aggregationsgrad der reaktiven Spezies für die Selektivität einer Reaktion entscheidend sein kann, überprüft werden. Zuletzt sollte anhand der Kristallisation lithiiertes Intermediate die Stabilisierung der negativen Ladung ausgehend vom Silicium untersucht werden.

Benzyltrimethylsilan

Anhand der Umsetzung des Benzyltrimethylsilans (**118**) konnte der **Einfluss der Statistik** auf den Ablauf der Deprotonierungen erkannt werden. Dabei ergab sich, ausgehend von den unterschiedlichen Aggregationsgraden der reaktiven Spezies **177** und **198**, im Fall des Liganden



$\text{Me}_3\text{SiCHPhLi} \cdot \text{THF}_3$ (233)



$\text{Me}_3\text{SiCHPhLi} \cdot \text{TMEDA}$ (236)

Abbildung 5.9: Molekülstrukturen von **233** und **236** im Kristall.

Stabilisierung der Ladung, welcher sich anhand einer starken Bindungsverkürzung von 4.2% bzw. 4.9% der $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{ipso}}$ -Bindung zeigt. Zudem liegen auch die Bindungen der *ortho*-Kohlenstoffzentren zum *ipso*-Kohlenstoff um 2.2% bis 2.4% verlängert vor. Damit widersprachen die erhaltenen Molekülstrukturen zunächst den von Frau R. SEYMEN vorhergesagten Trends, welche eher auf das Vorliegen einer Punktladung durch die Stabilisierung des Siliciums schließen ließen. Jedoch zeigte sich anhand der Kristallisation des lithiierten Intermediates des Diphenylmethans (**327**) im späteren Verlauf der Arbeit, dass das Siliciumzentrum in **233** zu einer signifikant **stärkeren Lokalisierung der negativen Ladung** auf dem benzylicischen Kohlenstoffzentrum führte, was anhand der Stellung des Lithiumkations deutlich wurde und mit den vorhergesagten Trends von Frau R. SEYMEN vereinbar war.^[151] Auch das Intermediat der Depro-

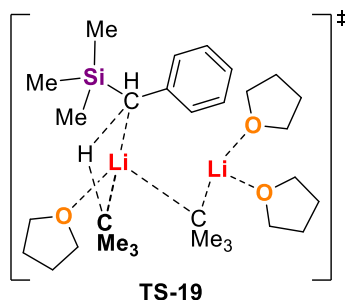
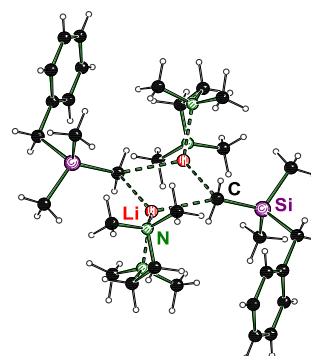


Abbildung 5.11: Polarer Übergangszustand **TS-19** der Deprotonierung von **118** mit der reaktiven Spezies **177** in Benzylposition.

TMEDA die Möglichkeit, dass mehrere Vorkoordinationen gebildet werden könnten, aus denen eine **Deprotonierung** an der thermodynamisch bevorzugten **Benzylfunktion** nicht ablaufen kann. In diesen Fällen sollte es zu der statistisch bevorzugten Deprotonierung des **Methylsubstituenten** kommen. Dieser Einfluss führte nahezu temperaturunabhängig zu einer Produktverteilung der beiden möglichen Produkte von etwa eins zu eins bei Einsatz des Liganden **TMEDA**. Bei der Umsetzung des Benzyltrimethylsilans mit der reaktiven Mischung bestehend aus *tert*-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF wurde im Wesentlichen die Bildung des erwarteten Benzylproduktes beobachtet. Durch das Einführen eines zweiten Benzylsubstituenten konnte beim Umsatz des Dibenzyltrimethylsilans (**229**) keine Bildung eines Methylsubstituierten Produktes beobachtet werden, da die statistische Bevorzugung durch die zusätzliche Benzylfunktionalität aufgehoben wurde und sich weniger Vorkoordinationen bilden konnten, aus denen keine Deprotonierung in Benzylposition möglich ist. In anschließenden Kristallisationsuntersuchungen konnten alle erwarteten, **lithiierten Intermediate in Form von Einkristallen** erhalten werden. In den Molekülstrukturen der in Benzylposition lithiierten Intermediate **233** und **236** zeigt sich dabei ein starker Einfluss des Phenylrings auf die



$(\text{BnMe}_2\text{SiCH}_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA})_2$ (**237**)

Abbildung 5.10: Molekülstruktur von **237** im Kristall.

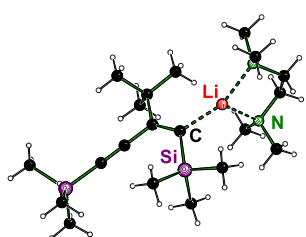
nierung einer Methylgruppe unter Verwendung des Liganden TMEDA konnte einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden und zeigte eine deutliche Ladungsstabilisierung der negativen Ladung ausgehend von dem Siliciumzentrum. Dabei wurde eine annähernd antiperiplanare Stellung des Benzylsubstituenten zum ladungstragenden Orbital der Carbanions ausgebildet, woraus sich eine Ladungsstabilisierung durch **negative Hyperkonjugation** ableiten ließ, welche durch die deutliche Bindungsverlängerung der $\text{C}_\alpha\text{-Si}$ -Bindung von 2.1% bestätigt wurde. Aus den quantenchemischen Berechnungen ging hervor, dass die **Vorkoordination** für eine Deprotonierung in **Benzylposition** und somit unter Beteiligung einer ungesättigten Kohlenwasserstofffunktionalität energetisch um $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber einer Vorkoordination

einer Methylgruppe bevorzugt ist. Im Fall des Liganden TMEDA wurden für die Übergangszustände der Deprotonierungen in Methyl- wie Benzylposition mit $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vergleichbare relative Reaktionsbarrieren in Bezug auf ihre jeweiligen Vorkoordinationen erhalten. Bei den Berechnungen unter Verwendung von THF als Ligand wurde für die Methyl-Deprotonierung eine relative Reaktionsbarriere von $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten, wohingegen die Deprotonierung in Benzyl-Position mit einer relativen Reaktionsbarriere von $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch deutlich höher lag. Diese Diskrepanz ließ sich bei Betrachtung der geometrieoptimierten Strukturen der **Übergangszustände** auf stark **unterschiedliche Polaritäten** in diesen zurückführen, welche dazu führten, dass der polarere Übergangszustand energetisch stark überschätzt werden könnte. In diesem Fall zeigte sich die Übergangsstruktur der Deprotonierung der CH_2 -Einheit der Benzylgruppe als deutlich polarer.

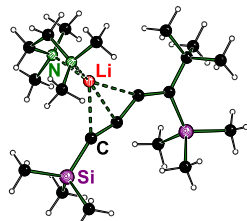
Aufbauend auf der stärkeren Tendenz zur Bildung von Vorkoordinationen unter Beteiligung ungesättigter Kohlenwasserstofffunktionalitäten wurde abgeleitet, dass bei einer Konkurrenzsituation zwischen einem Methylsilan und einem Methylphenylsilan letzteres schneller stärkere Vorkoordinationen ausbilden sollte und so in einer direkten Konkurrenzreaktion eher reagieren sollte. Diese Hypothese wurde anschließend durch die simultane Umsetzung von TMS (**115**) und Hexamethyldisilan (**148**) sowie Hexamethyldisilan und Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**) mit den jeweils reaktiven Mischungen bestehend aus *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA bzw. zwei Äquivalenten THF überprüft. Dabei ließ sich die Reaktivitätsreihenfolge **260** >> **148** >> **115** aufstellen, welche den Trend bestätigte.

1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin

Bei der Untersuchung des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiins (**151**) wurde die Konkurrenzsituation erweitert und die Selektivität der reaktiven Spezies **177** und **198**, eine **Additionsreaktion** an eine der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen oder eine Deprotonierung einer der Methylgruppen des Siliciums einzugehen, untersucht. Dabei zeigte sich in beiden Fällen eine klare Bevorzugung der Additionsreaktion. Nur unter Verwendung des Liganden TMEDA war es möglich, das Produkt der Deprotonierung zu beobachten. Zudem konnte bei der Verwendung des Liganden Tetrahydrofuran eine Abspaltung einer Trimethylsilyl-

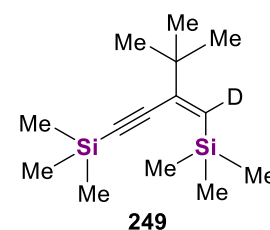


$\text{Me}_3\text{SiCCC}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$
• TMEDA (**252**)

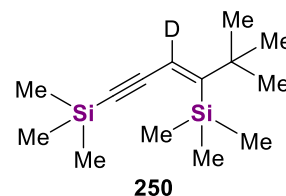


$\text{Me}_3\text{SiC}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{CCSiMe}_3)\text{Li}$
• TMEDA (**253**)

Abbildung 5.13: Molekülstrukturen von **252** und **253** im Kristall.



249



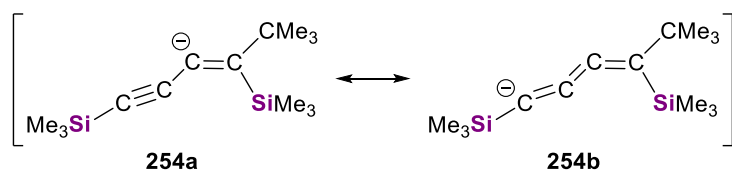
250

Abbildung 5.12: Deuterierte Verbindungen **249** und **250**.

endgruppe identifiziert werden. Durch einen Wechsel des Elektrophils von Chlordimethylphenylsilan auf Methanol- d_4 konnte erkannt werden, dass es sich bei den ablaufenden Additionsreaktionen sowohl um eine **α -Lithium- β -Alkyl-Addition** als auch um eine **β -Lithium- α -Alkyl-Addition** jeweils ausgehend vom Silicium handelte. Wobei eines der Konstitutionsisomere gegenüber dem anderen etwa in einem Verhältnis von fünf zu eins bevorzugt gebildet wurde. Da sich die identifizierten Verbindungen jedoch nicht eindeutig den Signalen in den GC/EI-MS-Analysen zuordnen ließen, wurde zur Aufklärung der Isomerenverhältnisse die Kristallisation der jeweiligen lithiierten Intermediate angestrebt. Diese war mit dem Liganden TMEDA erfolgreich und es konnten **Einkristalle beider lithiierten Intermediate 252** und **253** nebeneinander erhalten und einkristallröntgenstruktur-

analytisch untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass das α -Lithium- β -Alkyl-Additionsintermediat **252**, in dem die negative Ladung des carbanionischen Zentrums durch das Silicium in

direkter Nachbarschaft stabilisiert werden kann, bevorzugt gebildet wurde. Zudem konnte dieses Intermediat mit dem Liganden (*R,R*)-TMEDA ebenfalls in einkristalliner Form erhalten werden. Das Intermediat **253** der β -Lithium- α -Alkyl-Additionsreaktion zeichnete sich durch ein auffälliges Anionen-Strukturmotiv aus, welches vermutlich durch die Delokalisierung der negativen Ladung im π -System



Schema 5.3: Stabilisierung der negativen Ladung im Anion **254** des Intermediates der β -Lithium- α -Alkyl-Additionsreaktion.

der **konjugierten C \equiv C-Dreifachbindung** seine lineare Struktur verlor. Ein vergleichbares Motiv weist auch der anionische Teil der Verbindungsklasse der mesoionischen *N*-heterocyclischen Vinylidinketene auf, welche in der Arbeitsgruppe von Prof. MAX HANSMANN an der eigenen Universität untersucht werden.^[157]

Da im Fall von **253** neben der Delokalisierung in Analogie zu den mesoionischen *N*-heterocyclischen Vinylidinketenen auch das Lithiumkation zu der Abweichung von der linearen Anordnung hätte führen können, wurde im Rahmen der quantenchemischen Berechnungen mit einem Geometrievergleich der **freien Anionenstrukturen** und den lithiierten Intermediaten begonnen. Dabei zeigte sich, dass das Lithiumkation im Fall des α -Lithium- β -Alkyl-Additionsintermediates **252** weitgehend keinen Einfluss auf die ausgebildete Struktur zu haben schien. Auch die Anordnung des Intermediates **253** der β -Lithium- α -Alkyl-Additionsreaktion zeigte nur zwei, relevante, strukturelle Abweichungen durch das Entfernen des Lithiumkations in der Gasphase. Dabei vergrößerte sich im freien Anion der Winkel am zentralen Kohlenstoffzentrum der η^3 -Koordination und die Bindung zum benachbarten Siliciumzentrum verkürzte sich. Daraus ließ sich ableiten, dass ohne die Anwesenheit des **Lithiumkations**, die negative Ladung über die **Konjugation des Systems** stärker in α -Position zum Siliciumzentrum lokalisiert und dort durch den α -Effekt des Siliciums stabilisiert wurde. Thermodynamisch lag das weniger ausgebildete Isomer **253** um $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt vor und wies auch eine um $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringere Reaktionsbarriere auf. Der Grund weshalb dennoch das α -Lithium- β -Alkyl-Additionsintermediat **252** das hauptsächlich im Festkörper erhaltene Intermediat war, lag neben eventuellen, festkörperspezifischen Bevorzugungen daran, dass sich in den quantenchemischen Untersuchungen abzeichnete, dass **252** ausgehend von jeglicher, möglicher Vorkoordination ausgebildet werden konnte. Dabei war neben einer Vorkoordination der zentralen ungesättigten C \equiv C=C-Kohlenstoffkette, welche für die Bildung des Intermediates **252** benötigt wurde, auch eine Vorkoordination einer der Methylgruppen möglich, die eine α -Lithium- β -Alkyl-Addition weiterhin ermöglichen würde. Somit zeigte sich erneut eine auf **statistischen Einflüssen basierende Selektivität** der Intermediatsbildung, wie sie bereits bei der Umsetzung von Benzyltrimethylsilan beobachtet werden konnte.

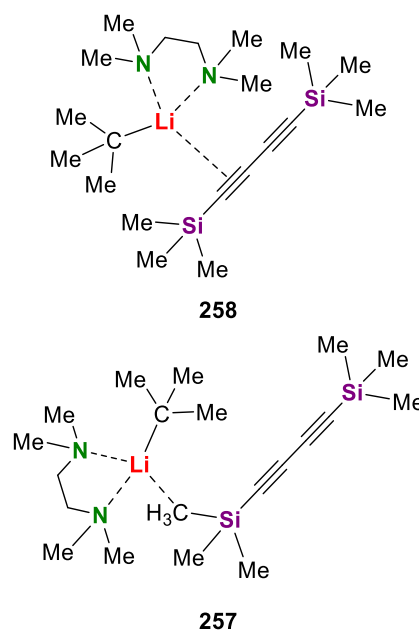


Abbildung 5.14: Vorkoordinationen **257** und **258** von **151** an die reaktive Spezies **198**.

Allyltrimethylsilan

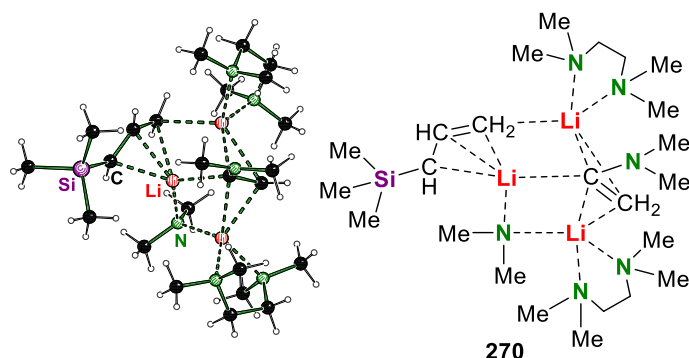


Abbildung 5.15: Molekülstruktur von **270** im Kristall.

Methylgruppen konnte bei Verwendung des Liganden TMEDA in einem Anteil von etwa 25% beobachtet werden. Daraus ließ sich erneut der stärkere Einfluss der Statistik der Vorkoordinationsbildung in **Abhängigkeit von dem Aggregationsgrad** der reaktiven Spezies **198** im Vergleich zur überbrückten Dimerstruktur **15** ableiten. Ebenfalls konnte das Produkt einer zweiten Deprotonierung je an insgesamt zwei der Methylgruppen bei Verwendung der reaktiven Mischung bestehend aus *tert*-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA identifiziert werden. In nachfolgenden Kristallisationsstudien zeigte sich erst nach etwa zwei Monaten die Bildung von Einkristallen, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Dabei wurde die Molekülstruktur eines lithiierten Intermediates der Deprotonierung am α -Kohlenstoffzentrum von **154** in Kombination mit den jeweiligen Intermediaten der **Zersetzung von TMEDA** im Kristall erhalten. Besonders auffällig war die **Koordinationsvielfalt** in **270**, wobei die drei Lithiumzentren auf insgesamt sechs verschiedene Arten koordiniert wurden. Eine weitere Besonderheit war die Struktur der deprotonierten Enamineinheit, welche bei der Zersetzung des TMEDA-Liganden gebildet wurde. Das C=C–N-Fragment, welches formal eine negative Ladung auf dem zentralen Kohlenstoffzentrum trug, zeichnete sich auf Basis der Bindungswinkel durch **drei sp^2 -hybridisierte Bindungspartner** aus, woraus sich eine Ladungsverschiebung vom Stickstoff hin zu den Kohlenstoffzentren zeigte. Anhand der Bindungslängen von 1.3683(9) Å und 1.3824(8) Å wurde ein Doppelbindungscharakter in der C–C und der C–N-Bindung deutlich, welcher die Darstellung einer eindeutigen LEWIS-Struktur für dieses Anion erschwerte.

Methoxytrimethylsilan

Ein weiteres Substrat, welches den Einfluss des **Aggregationsgrades** auf die **Selektivität** der ablaufenden Reaktion des *tert*-Butyllithiums gut widerspiegelte, war das Methoxytrimethylsilan (**155**). In diesem Fall war nicht der Einfluss der Statistik entscheidend für den Wechsel der Selektivität von einer **Substitution** der Methoxygruppe am Silicium zu einer **Deprotonierung** an einer der Methylgruppen am Silicium, sondern der **erhöhte Zugang** zu den Methylgruppen durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Lithium–Kohlenstoff-Ionenpaares. Unter Verwendung der monomeren, reaktiven Spezies **198** reagierte **155** unter Substitution der Methoxygruppe (Umsatz >95%). Wurden anstatt eines Äquivalentes TMEDA zwei Äquivalente Tetrahydrofuran genutzt und so die überbrückte Dimerstruktur **15** des *tert*-Butyllithiums ausgebildet, wurde **155** in hoher Selektivität an einer der Methylgruppen deprotoniert (**Umsatz >95%**). Durch die Erhöhung der THF-Menge konnte die Selektivität der Reaktion hin zur Substitution umgedreht werden. Zudem stieg auch der Anteil an gebildeten Nebenprodukten. Aus quantenchemischen Berechnungen der Deprotonierung ging hervor, dass die Verwendung stöchiometrischer Mengen an Tetrahydrofuran zur Ausbildung einer mit $-28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch sehr günstigen Vorkoordination führte, welche die Deprotonierung über eine insgesamt um $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ flachere Energiekurve im Vergleich zur Deprotonierung von **155** in THF-Lösung verlaufen ließ.

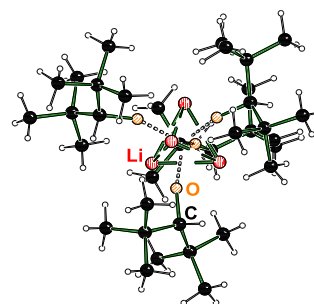
Auch bei der Umsetzung des Allyltrimethylsilans (**154**) wurde eine Deprotonierung am α -Kohlenstoffzentrum erwartet, welches die höchste C–H-Acidität aufweisen sollte. Bei Verwendung des Liganden Tetrahydrofuran wurde **154** durch das *tert*-Butyllithium im Wesentlichen an dieser Position deprotoniert, wobei sich auch Spuren eines unerwarteten **Methylsubstituierten Produkts** zeigten.

Diese Deprotonierung an einer der

Somit zeigte sich, dass das Verständnis von **Vorkoordinationen** und **reaktiven Spezies** essenziell für die **Vorhersage** und **Deutung** lithiumorganischer Reaktionen ist. Anhand des Aggregationsgrades ließ sich der Einfluss der **Statistik** auf die **Bildung der Vorkoordinationen** ableiten. Zudem spielte die **Zugänglichkeit der reaktiven Spezies** eine zentrale Rolle für den Ablauf einer Reaktion und dessen Selektivität. Dieses Verständnis der Zugänglichkeit und der gezielten Ausbildung von Vorkoordinationen spielte vor allem bei der Untersuchung der Li–H-Transferreaktion eine zentrale Rolle. Dabei zeigte sich, dass durch eine sterische Überfrachtung der Vorkoordination der Ablauf dieses zumeist übersehenen Reaktionstypus erzwungen werden konnte.

Die Li–H-Transferreaktion

In der eigenen Masterarbeit war in Kristallisationsversuchen einer Ketonkoordination des Hexamethylacetons (**156**) an das lithiierte Intermediat der Additionsreaktion des *tert*-Butyllithiums an dieses Substrat, welche erstmalig von KLAUS LEHMEN beobachtet werden konnte, die Bildung eines **Lithiumhydrid-Transferreaktionsproduktes** aufgefallen.^[16,158] Da dieses beim Versuch der Kristallisation einer Vorkoordination besagter Additionsreaktion unter zusätzlicher Verwendung des Liganden TMEDA erneut zu großen Teilen gebildet wurde, lag der Rückschluss nahe, dass dieses auch **gezielt gebildet** werden könne. Nachdem das Alter des Lithiumalkyls und eine Verunreinigung der Substrate als Quellen der Nebenreaktion ausgeschlossen werden konnten und die Molekülstruktur des Lithiumdi-*tert*-butylmethanolats **298** erhalten werden konnte, wurde ein Reaktionsscreening zur Konkurrenz der Additionsreaktion und der Li–H-Transferreaktion durchgeführt. Dabei wurden die Liganden TMEDA, TEEDA, (*R,R*)-TMEDA, PMDTA und [12]-Krone-4 ebenso wie die Lithiumalkyle *n*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, *sec*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan verwendet. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Verwendung **sterisch anspruchsvoller Liganden** wie PMDTA in Kombination mit **sterisch anspruchsvollen Alkylanionen** der Lithiumalkyle den Ablauf einer Li–H-Transferreaktion begünstigten. Dabei konnte für das Lithiumalkyl *sec*-Butyllithium die **Selektivität** von der Additionsreaktion ohne Verwendung eines Liganden zu einem selektiv, im Verhältnis von etwa neun zu eins, ablaufenden Lithiumhydrid-Transfer durch den Einsatz des Liganden PMDTA **umgekehrt werden**.



(*t*-Bu₂CHO₂Li)₄ (**298**)

Abbildung 5.16: Molekülstruktur von **298** im Kristall.

Primäre Lithiumalkyle sollten auf Grund des stabilen Carbanions und des geringen sterischen Anspruches in der entsprechenden Vorkoordination nicht in der Lage sein, eine Li–H-Transferreaktion einzugehen, was sich in den experimentellen Ergebnissen mit dem Lithiumalkyl *n*-Butyllithium zeigte. Überraschenderweise zeigte der, als sterisch am anspruchsvollsten angenommene, Ligand [12]-Krone-4 (**300**) keinen Einfluss auf die Reaktionsselektivität, was darauf zurückführen ließ, dass **300** in einer Lösung aus *n*-Pentan nicht in der Lage war, die parentalen Aggregate aufzubrechen. Um eine Deaggregation der parentalen Alkylolithiumaggregate durch den Liganden

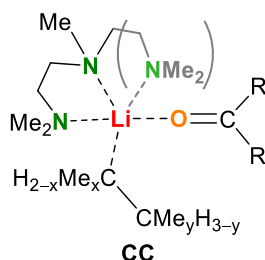


Abbildung 5.17: Vorkoordination **CC**. $2 \leq x \leq 0$; $2 \leq y \leq 0$; R = Me, *t*-Bu.

[12]-Krone-4 zu erreichen, müsste ein weiterer Ligand zugegeben werden, welcher das Aufbrechen der hochaggregierten Lithiumalkyle initiiert. Die stärkste Tendenz hin zu einer Lithiumhydrid-Transferreaktion wurde bei der Verwendung von *t*-BuLi beobachtet, welches bereits ohne die Verwendung eines Liganden in der Lage war diese Reaktion mit HMA (**156**) einzugehen. Um die **experimentellen Trends** zu validieren, wurden die konkurrierenden Reaktionstypen von Lithiumalkylen an Ketonen am Beispiel des Acetons und des Hexamethylacetons mittels quantenchemischer Berechnungen untersucht. Für die Berechnungen wurden die Liganden TMEDA und PMDTA ebenso wie die Lithiumalkyle *tert*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, Ethyl-

lithium, *n*-Propyllithium und *iso*-Butyllithium verwendet. Dabei wurden die drei möglichen Reaktionswege der **Additionsreaktion**, der **Li–H-Transferreaktion** sowie der **Enolatbildung** in den quantenchemischen Betrachtungen ausgehend von derselben Vorkoordination **CC** berechnet. Für die Additionsreaktionen konnte in keinem Fall ein Übergangszustand erhalten werden, weshalb die energetische Lage der Additionsreaktion über die Stabilisierung des lithiierten Intermediates **CD** abgeschätzt wurde. Um diesen Rückschluss zulässig zu gestalten, wurden die lithiierten Intermediate **CD**, **CE** und **CF** nicht in ihren finalen Aggregationen berechnet, sondern in einer möglichst **übergangszustandsnahen Struktur** modelliert. Indem die monomere Struktur ausgehend von **CC** beibehalten wurde und auch die entstehenden Koppelprodukte der Enolatbildung und des Li–H-Transfers zur Berechnung der lithiierten Intermediate explizit integriert wurden, sollte dieser Rückschluss zulässig sein.

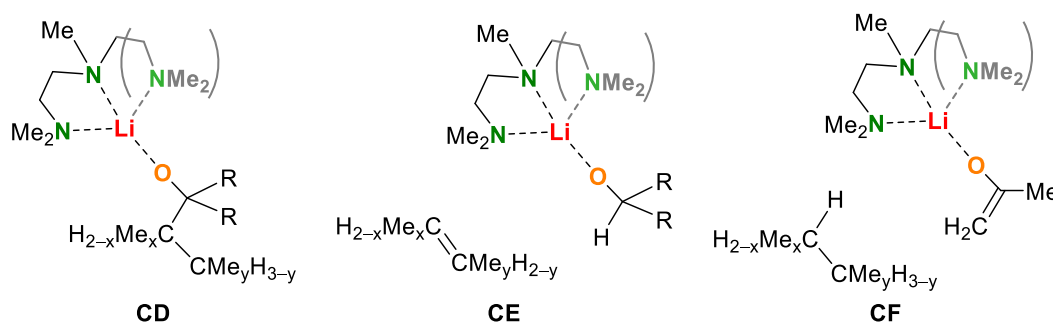


Abbildung 5.18: Lithiierte Intermediate der Additionsreaktion **CD**, des Lithiumhydrid-Transfers **CE** und der Enolatbildung **CF** jeweils in räumlicher Nähe zum entsprechenden Koppelprodukt. $2 \leq x \leq 0$; $2 \leq y \leq 0$; R = Me, *t*-Bu.

Beim Vergleich der Liganden zeigte sich im Durchschnitt eine um etwa $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringere Reaktionsbarriere für den Ablauf eines Li–H-Transfers bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Liganden PMDTA, wie es aus den experimentellen Ergebnissen zu erwarten war. Entgegen des experimentell beobachteten Trends wies die Reaktionsbarriere der Li–H-Transferreaktion mit zunehmender Sterik des Alkylanions von Ethyl zu *tert*-Butyl mit etwa $+22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auch zunehmende Energiewerte auf. Jedoch konnte anhand der Stabilisierung der lithiierten Intermediate **CD** und **CE** erkannt werden, dass die Bevorzugung der Additionsreaktion mit Abnahme des sterischen Anspruchs am Alkylanion mit etwa $-67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von *t*-BuLi zu EtLi stärker zunahm, woraus sich ein **größerer Einfluss der Sterik des Carbanions auf die Additionsreaktion** als auf die Li–H-Transferreaktion ableiten ließ, was die **experimentellen Befunde erklären** konnte. Im Fall des Acetons zeigte sich für die Enolatbildung nahezu keine Reaktionsbarriere von durchschnittlich $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was den Schluss zuließ, dass die Deprotonierung in Anwesenheit eines gut zugänglichen Protons in α -Position zur Carbonylfunktion gegenüber einer Lithiumhydrid-Transferreaktion bevorzugt ablaufen sollte. Zum Abschluss der Li–H-Transferreaktionsuntersuchungen wurde die Umsetzung des Hexamethylacetons (**156**) mit *tert*-Butyllithium und dem Liganden PMDTA mittels ***in situ* FTIR-Spektroskopie** verfolgt. Dabei konnte durch die Verfolgung der charakteristischen Banden des **Hexamethylacetons (156)** bei den Wellenzahlen 1689 cm^{-1} und 976 cm^{-1}

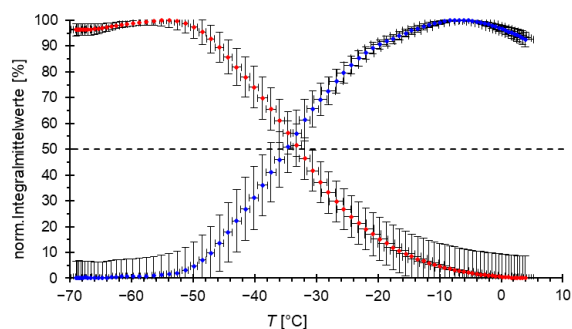
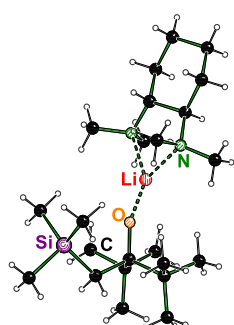


Abbildung 5.19: Auftragung der normalisierten Mittelwerte Integrationswerte der charakteristischen Banden von Hexamethylacetone (rote Rauten) und *iso*-Buten (blaue Rauten) gegen die mittlere Temperatur. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt fünf Minuten. Die Angabe der jeweiligen Standardabweichungen erfolgt durch die Fehlerindikatoren.

sowie der charakteristischen Banden des **iso-Butens** bei den Wellenzahlen 1658 cm^{-1} und 885 cm^{-1} das Lithiumalkyl als Quelle des Lithiumhydrids verifiziert werden. Die Zuordnung der Banden erfolgte dabei über die Aufnahme von Reinspektren der Reaktanden und des **Koppelproduktes** in *n*-Pentan-Lösung. Zudem konnte der Beginn der Reaktion ab einer Temperatur von -50 °C beobachtet werden, was zu den erhaltenen Reaktionsbarrieren von etwa $45\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ passte und somit die Aussagekraft der **quantenchemischen Berechnungen stützte**. Aus der Untersuchung der Li–H-Transferreaktion ließ sich erneut die Relevanz der Zugänglichkeit der reaktiven Zentren für den Ablauf von Lithiumalkylreaktionen erkennen. Zudem kann durch das Verständnis dieses Reaktionstypus auch das **Auftreten von synthetischen Problemen** vorhergesagt und erklärt werden, wie es bei der stereoselektiven Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit dem Lithiumalkyl *sec*-Butyllithium und dem chiralen Diaminliganden (–)-Spartein der Fall ist.

Eine PETERSON-Olefinierungsvorstufe

Da sich Hexamethylaceton (**156**) durch die eingeschränkte Reaktivität hinsichtlich der Additionsreaktion als vielversprechendes Substrat zeigte, wurde auch die Addition des Trimethylsilylmethylolithiums an **156** untersucht. Dabei konnte entgegen der Erwartung **keine Bildung** des entsprechenden **PETERSON-Olefinierungsproduktes** 1,1-Di-*tert*-butylethen beobachtet werden. Nachfolgende Kristallisationsstudien ermöglichten den erstmaligen Erhalt einer Molekülstruktur einer **PETERSON-Olefinierungsvorstufe 318**, welche ein Lithiumzentrum als Metallkation und das korrekte ***syn*-Konformer** bezogen auf den Silyl- und den Sauerstoffrest einer basischen PETERSON-Olefinierung aufwies. Dabei zeigte sich eine Verlängerung der Si–C-Bindung von etwa 0.01 Å der Methylgruppe entgegengesetzt zum Sauerstoff, die auf die Initiierung einer **Annäherung des anionischen Sauerstoffzentrums** an das Silicium rückschließen ließ. Auf Basis der Molekülstruktur von **318** wurden quantenchemische Berechnungen der PETERSON-



(Me_3SiCH_2)*t*- Bu_2COLi
• (*R,R*)-TMEDA (**318**)

Abbildung 5.20: Molekülstruktur von **318** im Kristall.

Olefinierung durchgeführt. Dabei zeigte sich die *syn*-Konformation gegenüber der entsprechenden *anti*-Konformation um $-26\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Im Anschluss wurde eine Potentialhyperfläche durch Variation des Si···O-Abstandes und der O–C-Bindung berechnet, in der anhand eines lokalen Minimums eine **potentielle Intermediatsstruktur** zu beobachten war. Diese konnte jedoch nicht frei optimiert werden und auch die Berechnung einer entsprechenden Übergangszustandsstruktur scheiterte. Jedoch war dies angesichts der reaktionsmechanistischen Hypothese, welche die Bildung eines Intermediates annimmt, nicht überraschend. Mit dem Erhalt der Molekülstruktur von **318** konnte ein **Grundstein** für weiterführende Studien der Lithium-basierten alkalischen PETERSON-Olefinierung gelegt werden.

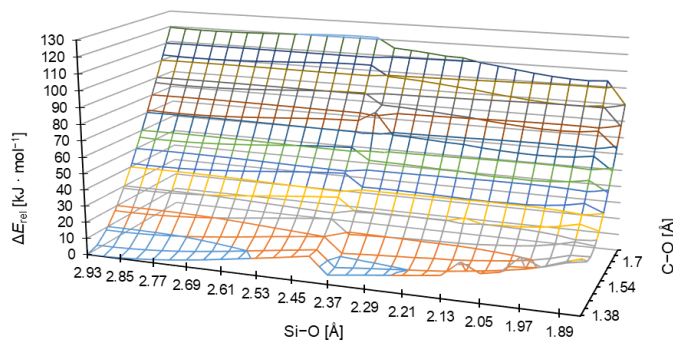
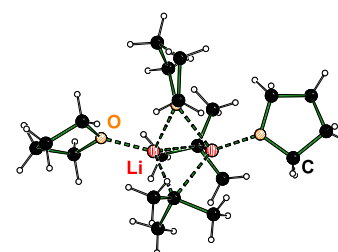


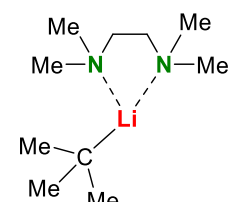
Abbildung 5.21: Potentialhyperfläche zur Bestimmung des Reaktionspfades der PETERSON-Olefinierung ausgehend von der durch den Liganden TMEDA vereinfachten Vorstufe **321**. Die Berechnungen erfolgten über das Hybridfunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d,p). Alle angegebenen Energiewerte sind relativ zur Energie der optimierten Struktur von **321** bezogen und sind SCF-Energien.

Fazit / Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Verständnis von **Aggregation** und **Reaktivität** in ihrem direkten **Zusammenhang** ausgeweitet werden. Dabei wurde das Konzept der „**frustrierten**“ **Aggregation** entwickelt. Dieses baut auf der Annahme auf, dass sich durch die gezielte Anwendung von **stöchiometrischen Mengen** an Liganden in **unpolarer, aprotischer Lösung** eine **gezielte Aggregation** erreichen lässt, die die **Öffnung einer Koordinationsstelle** über das Spalten einer **schwachen Koordination** ermöglicht. Auf diese Weise lässt sich eine **ungewöhnlich hohe Zugänglichkeit** einer freien Koordinationsstelle am Lithiumalkyl erreichen, die eine **ungewöhnlich hohe Reaktivität** des Aggregates zur Folge hat. Die Überlegungen beruhen auf dem CIP-Effekt, welcher die Reaktivität und Selektivität von Lithiumalkylreaktionen mit der entsprechenden Vorkoordination oder auch dem Präliithierungs-komplex verbindet. Folglich konnten auch **statistische Einflüsse** bei der Bildung von **Vorkoordinationen** beobachtet werden, welche bei energetisch geringen Unterschieden zwischen den jeweiligen Komplexen auftraten und in **Abhängigkeit zum Aggregationsgrad** der reaktiven Spezies standen. Im Zuge der Untersuchungen wurden hauptsächlich die reaktiven Mischungen bestehend aus **tert-Butyllithium und zwei Äquivalenten THF** sowie **tert-Butyllithium und einem Äquivalent TMEDA** in **n-Pentan-Lösung** verwendet. Dabei konnte die Aggregation von *t*-BuLi mit unterschiedlichen Mengen an Tetrahydrofuran durch eine Kombination aus **Einkristallröntgenstrukturanalysen, quantenchemischen Berechnungen und *in situ* FTIR-Untersuchungen** vollständig aufgeklärt werden. Dabei kommt es bei der Verwendung von weniger als 2.5 Äquivalenten THF zur Ausbildung einer **überbrückten Dimerstruktur 15**, welche zwei Lithium-*tert*-Butyl-Ionenpaare sowie drei THF-Liganden aufweist. Durch das **Umkappen des überbrückenden THF-Liganden** wird der Zugang zu einer **freien Koordinationsstelle** ermöglicht. Im Fall des Liganden TMEDA musste durch die Analogie der Vorkoordinationen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen und den Ergebnissen der experimentellen Reaktivitätsstudien ein Rückschluss auf die reaktive Spezies vollzogen werden. Dabei wurde eine **monomere, reaktive Spezies 198** vermutet, welche über eine **freie Koordinationsstelle** verfügt und über eine Annäherung zweier Strukturen von **198** stabilisiert wird. Die erwähnten Reaktivitätsstudien zeigten eine **stark erhöhte Reaktivität** der verwendeten, reaktiven Mischungen gegenüber anderen **Äquivalenzzahlen der Liganden**, wobei sich jedoch auch die Stabilisierung der jeweiligen, lithiierten Intermediate als Einflussfaktor für eine erfolgreiche Umsetzung zeigte. Grundsätzlich wurde bei der Verwendung des Liganden **TMEDA** zumeist ein **höherer Umsatz**, welcher sich auf eine geringere Tendenz zum Ablauf von Nebenreaktionen zurückführen ließ, sowie ein **höherer Einfluss der Statistik**, welcher auf die Bildung der monomeren, reaktiven Spezies **198** hinwies, beobachtet. Anhand des **Hexamethylacetons** konnte schließlich das Verständnis der gezielten Aggregatbildung erweitert werden, indem durch die **sterische Überfrachtung in der Vorkoordination** der Ablauf einer Additionsreaktion an das Keton unterbunden werden konnte. Stattdessen war es möglich eine **selektive Lithiumhydrid-Transferreaktion** zu beobachten, die auch mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Durch die Zuhilfenahme quantenchemischer Berechnungen konnte der **Reaktionsmechanismus** dieses meist übersehenen Reaktionstypus aufgeklärt werden. Zudem konnte mit der **erstmaligen Kristallisation einer PETERSON-Olefinierungsvorstufe** der Grundstein für weiterführende Untersuchungen dieser Olefinierungsmethode gelegt werden, die gleichzeitig die **Hauptanwendung** eines Großteils der dargestellten Verbindungen dieser Arbeit darstellt.



(*t*-BuLi)₂ · THF₃ (15)



t-BuLi · TMEDA (198)

Abbildung 5.22: Molekülstruktur der überbrückten Dimerstruktur **15** im Kristall (oben). Vermutete, monomere, reaktive Spezies **198** (unten).

6 Experimentalteil

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien (Lithiumalkylen; GRIGNARD-Reagenzien; Alkalimetallalkoxiden) wurden in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor jeder Reaktion im evakuierten Zustand ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel *n*-Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon aufbewahrt. Das Lösungsmittel Methyl-*tert*-butylether wurde bei Firma *Alfa-Aesar* getrocknet gekauft, unter Argonatmosphäre aufbewahrt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und war Produkt der Firma *Grüssing GmbH*. Das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel waren Produkt der Firmen *Deutero* und *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Alfa-Aesar*, *Sigma Aldrich GmbH*, *Thermo Fisher Scientific*, *ABCR GmbH*, *TCI Chemicals*, *Fisher Scientific GmbH*, *VWR*.

6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Eine *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* wurde verwendet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind in den jeweiligen Synthesevorschriften angegeben.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d* (CHCl_3 , $\delta = 7.26$ ppm), Toluol-*d*₈ ($\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$, $\delta = 2.09, 6.98, 7.00, 7.09$ ppm), Benzol-*d*₆ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, $\delta = 7.16$ ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ ($\text{C}_6\text{D}_{11}\text{H}$, $\delta = 1.38$ ppm), *n*-Pentan-*d*₁₂ ($\text{C}_5\text{D}_{11}\text{H}$, $\delta = 0.85, 1.25$ ppm), Tetrahydrofuran-*d*₈ ($\text{OC}_4\text{D}_7\text{H}$, $\delta = 1.73, 3.58$ ppm), Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt. Alle ¹H-NMR-Spektren wurden mittels direkter Anregung gemessen. Bei den 1D-NMR-Titrationsen wurde Tetramethylsilan ($\text{SiC}_4\text{H}_{12}$, $\delta = 0.00$ ppm) als interner Standard hinzugegeben.

⁷Li-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance III HD* (400 MHz). Locksubstanzen: Toluol-*d*₈, Cyclohexan-*d*₁₂, *n*-Pentan-*d*₁₂, Tetrahydrofuran-*d*₈; externer Standard: Lithiumchlorid,

$\delta = 0.00$ ppm; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Alle ^7Li -NMR-Spektren wurden über die *inverse gated* Methode ^1H entkoppelt aufgenommen.

^{13}C -NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d* (CDCl_3 , $\delta = 77.2$ ppm), Toluol-*d*₈ (C_7H_8 , $\delta = 20.4, 125.1, 128.0, 128.9, 137.5$ ppm), Benzol-*d*₆ (C_6D_6 , $\delta = 128.4$ ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ (C_6D_{12} , $\delta = 26.3$ ppm), *n*-Pentan-*d*₁₂ (C_5D_{12} , $\delta = 12.2, 20.9, 32.5$ ppm), Tetrahydrofuran-*d*₈ (OC_4D_8 , $\delta = 25.3, 67.2$ ppm); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Die Anzahl der Kohlenstoffatome wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden über die *power gated* Methode ^1H Breitband entkoppelt aufgenommen.

^{15}N -NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance III HD* (600 MHz). Locksubstanzen: Benzol-*d*₆, Cyclohexan-*d*₁₂; externer Standard: Nitromethan, $\delta = 0.00$ ppm; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Alle ^{15}N -NMR-Spektren wurden als 2D-HMBC-Spektrum (engl.: *Heteronuclear Multiple Bond Coherence*) über ^1H angeregt aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance III HD* (600 MHz). Locksubstanzen: Benzol-*d*₆, Cyclohexan-*d*₁₂; externer Standard: Trichlorfluormethan, $\delta = 0.00$ ppm; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Die Anzahl der Fluoratome pro Signal wurde durch den Vergleich der Integrale bestimmt. Alle ^{19}F -NMR-Spektren wurden mittels direkter Anregung gemessen. Bei den 1D-NMR-Titrationsen wurde Hexafluorbenzol (C_6F_6 , $\delta = -163.0$ ppm) als interner Standard hinzugegeben.

^{29}Si -NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance III HD* (400 MHz). Locksubstanzen: Chloroform-*d*, Toluol-*d*₈, Benzol-*d*₆; externer Standard: Tetramethylsilan, $\delta = 0.00$ ppm; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden als INEPT-Spektrum (engl.: *Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*) über ^1H angeregt aufgenommen.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Angabe der Multiplizitäten erfolgte unter Verwendung folgender Abkürzungen: s = Singulett, m = Multiplett. Es handelt sich bei allen Signalen, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *TopSpin 4.0.7* der Firma *Bruker BioSpin GmbH*.

6.1.2.1.1 DOSY-NMR-Experimente

Alle DOSY-NMR-Experimente wurden am Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) gemessen. Dazu wurden 16, 32 oder 64 Spektren mit linear verteilten Gradienten zwischen den relativen Gradientenstärken 3% und 98% aufgenommen. Für die genannten Gradientenstärken wurden zuvor einzelne 1D-Spektren aufgenommen, um die Parameter *d20* und *p30* für die maximale Gradientenstärke einzustellen.

6.1.2.1.2 NOESY-NMR-Experimente

Alle NOESY-NMR-Experimente wurden am Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) gemessen. Dazu wurden die jeweiligen Mischzeiten anhand der zuvor bestimmten Retentionszeiten gewählt. Zudem wurde der exakte 90 ° Puls mittels *pulsecal* bestimmt und anschließend über eine 180 ° Messung verifiziert.

6.1.2.2 Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag, wenn nicht anders angegeben, zugrunde: 50 °C (0.5 min) – 290 °C (2 min); Aufheizrate 20 °C min⁻¹; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülradikalkationen (*M*⁺) und den ausgewählten Fragmentionen liegen, wenn keine Isotopenmarkierung verwendet wurde, jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁹Si, ³¹P, ³²S, ³⁵Cl, ⁷⁴Ge). Bei den nicht aufgereinigten Reaktionen wurden zusätzlich die relativen Integrationswerte der einzelnen Peaks aus dem TIC-Spektrum angegeben und miteinander verglichen.

6.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *μS* und *μS 3.0 Mo* bzw. *Cu* von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik *HELIOS* und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die folgenden Programme benutzt: *APEX3 Suite* (v2018.7-2, v2019.1-0 und v2019.11-0) sowie *APEX4 Suite* (v2021.10-0) der Firma *Bruker AXS GmbH* und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*,^[185] die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*.^[186] Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX²* (V1.5)^[187]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden, wenn nicht anders angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine *multi scan*-Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde jeweils durchgeführt.

Die Tabellen der Atomkoordinaten finden sich im Anhang: U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$ für CH₂ und CH sowie mit $U_{iso}(H) = -1.5 U_{eq}(C)$ für CH₃. Die Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich ebenfalls im Anhang. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende 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 Einkristalle der metallierten Spezies wurden direkt aus der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei –130 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*^[149b] unter einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyakylether verschiedener Viskositäten der Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf einem *MicroMount*, *MicroLoop* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen* montiert, anschließend zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und vermessen.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Prof. DR. C. STROHMANN, Frau DR. L. KNAUER, Herrn DR. F. OTTE, Herrn DR. L. BRIEGER, Frau DR. R. SCHEEL, Frau A. KRUPP und Herrn J.-L. KIRCHHOFF durchgeführt.

Folgende Wassersottzentren wurden in der Differenz-FOURIER Karte gefunden und frei verfeinert:

165 (B1759): Alle Wasserstoffzentren wurden frei verfeinert.

176 (B2991): H1A, H1B, H5A, H5B, H9A, H9B, H13A, H13B wurden frei verfeinert.

208 (B1859): H7A und H7B wurden frei verfeinert.

216 (B1627): H4A und H4B wurden frei verfeinert.

217 (B1637): H12 wurde frei verfeinert.

233 (B2618): H1, H2A, H2B, H2C, H3A, H3B, H3C, H4A, H4B, H4C, H6, H7, H8, H9, H10, H11A, H11B, H12A, H12B, H13A, H13B, H14A und H14B wurden frei verfeinert.

236 (B2605): Alle Wasserstoffzentren wurden frei verfeinert.

237 (B2606): H2A und H2B wurden frei verfeinert.

270 (B2743): H1, H2, H3A, B3B, H10A und H10B wurden frei verfeinert.

329 (B2212): H1 wurde frei verfeinert.

333 (B1745): H6 und H12 wurden frei verfeinert.

6.1.2.4 *In situ* FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem *ReactIR 702L* der Firma *Mettler Toledo* ausgestattet mit einem *TEMCT* Detektor, einem *DiComp* Diamant Probenkopf und einer *AgX* Glasfasersonde (6 mm x 1.5 m, Silberhalogenid). Der Messbereich liegt zwischen 3000 cm^{-1} und 650 cm^{-1} mit einer maximalen Auflösung von 4 cm^{-1} . Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *IC IR Build 7.1.84.0*.

6.1.3 Quantenchemische Berechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface *GaussView V.6.0*^[188] erstellt. Bei der Verwendung von Einkristallstrukturdaten (*.cif*) als Startgeometrie wurden diese mit Hilfe des Programms *Mercury 4.2.0* in eine von *GaussView* bearbeitbare Datei (*.mol2*) konvertiert. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d,p)^[189] und 6-311+G(d,p)^[189] angefertigt. Genutzt wurde die Version *G09, Revision E.01*^[190] und *G16, Revision B.01*^[191], mit den DFT-Funktional *M062X*^[192]. Zudem wurden die Lösungsmittelmodelle *PCM* und *SMD* für einzelne Berechnungen hinzugezogen.^[193] Die erforderlichen Berechnungen wurden auf dem Linux-HPC-Cluster der *Technischen Universität Dortmund (LiDO3)* durchgeführt, in Teilen durch die Forschungsgroßgeräte-Initiative der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)* unter der Projektnummer 271512359 gefördert.

Die dargestellten Grundzustände wurden ohne Symmetrieeinschränkungen geometrieoptimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen, die, wenn nicht anders angegeben, über die *STQN*-Methode (*Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton-method*, *qst3*-Berchnung)^[194] ermittelt wurden, lag genau eine imaginäre Frequenz vor.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (*ZPE*) umgerechnet und die erhaltenen Enthalpien (*H*) in kJ mol^{-1} angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V.4.3*^[195]. Dabei wurden, falls nicht anders angegeben, jeweils die Strukturen der quantenchemischen Berechnungen mit dem DFT-Funktional *M062X* unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d,p) und keines Lösungsmittelmodells beispielhaft dargestellt. Die energieoptimierten Strukturen mit anderen Basissätzen oder der Verwendung von Lösungsmittelmodellen können leicht abweichen, sind jedoch in ihrer Konnektivität und generellen Anordnung identisch.

Farblegende für Molekeldarstellungen (RGB- Farbanteile sind in Klammern angegeben)



Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)



Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)



Sauerstoff (1/0.5/0)



Silicium (0.5/0/0.5)



Lithium (1/0/0)



Stickstoff (0/0.5/0)



Magnesium (0.875/0.5/1)

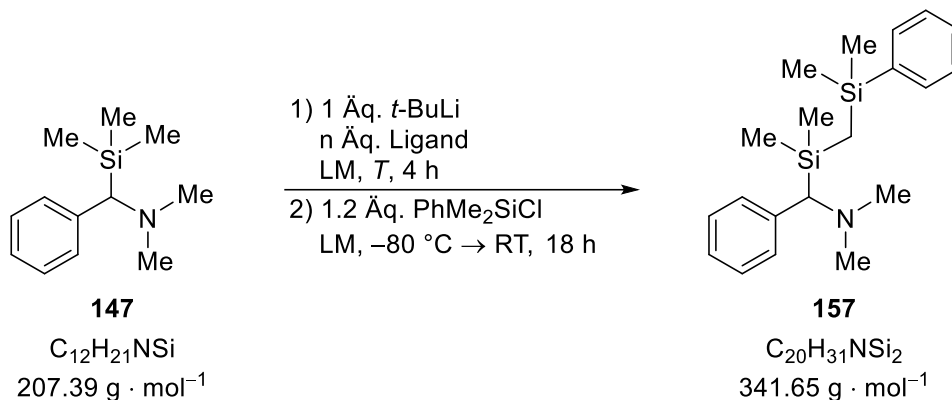


Chlor (0/0.5/0)

6.2 Synthesen

6.2.1 Reaktivitätsuntersuchungen

6.2.1.1 Umsetzung von Silylamin 147



N,N-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)ethanamin (**147**, 394 mg, 1.00 Äq., 1.90 mmol) und die jeweils verwendeten Liganden [keiner, THF (**3**, 0.31 mL, 2.00 Äq., 3.80 mmol) sowie TMEDA (**5**, 0.29 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) und THF (0.15 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol)] wurden in 5 mL (2.5 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan, THF) aufgenommen und auf Reaktionstemperatur ($T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$) gekühlt. Anschließend wurde die Lösung mit einer 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.00 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) in *n*-Pentan umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Stunden auf der gewählten Reaktionstemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.38 mL, 1.20 Äq., 2.30 mmol) bei einer Temperatur von $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **147**, **157**, **158**, **159**, **160**, **161**, **162**, **163** und **167** nachgewiesen werden.

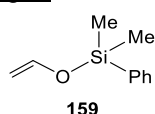
Die Varianz der Liganden, Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen T erfolgte wie in Tabelle 6.1 gezeigt.

Tabelle 6.1: Variation der Liganden, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

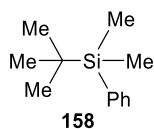
Eintrag	Liganden	Lösungsmittel	T [$^\circ\text{C}$]	Umsatz [%]
1	–	THF	-40	0
2	–	THF	0	0
3	THF (2.00 Äq.)	<i>n</i> -Pentan	-40	0
4	THF (2.00 Äq.)	<i>n</i> -Pentan	0	55
5	THF und TMEDA (je 1.00 Äq.)	<i>n</i> -Pentan	-40	0
6	THF und TMEDA (je 2.00 Äq.)	<i>n</i> -Pentan	0	20

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

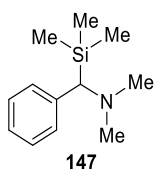
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



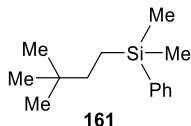
$t_{R,1} = 6.33 \text{ min}$; m/z (%): 178 (54) (M^+), 163 (79) [$(M-\text{Me})^+$], 135 (67) (SiMe_2Ph^+), 121 (100) (SiHMePh^+ und OSiPh^+), 77 (21) (Ph^+); rel. Fläche: 30 (19).



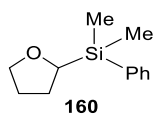
$t_{R,2} = 7.00$ min; m/z (%): 192 (2) (M^+), 135 (100) [$(M-CMe_3)^+$], 121 (4) ($SiHMePh^+$), 105 (10) [$(M-CMe_3-2 Me)^+$], 57 (6) (CMe_3^+); rel. Fläche: 4 (3).



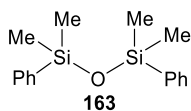
$t_{R,3} = 7.46$ min; m/z (%): 207 (1) (M^+), 192 (3) [$(M-Me)^+$], 134 (100) [$(M-SiMe_3)^+$], 91 (9) (Bn^+), 73 (9) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 100 (64).



$t_{R,4} = 8.04$ min; m/z (%): 205 (1) [$(M-Me)^+$], 163 (1) [$(M-CMe_3)^+$], 142 (9) [$(M-Ph)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (14) ($SiHMePh^+$), 105 (9) ($SiPh^+$), 57 (8) (CMe_3^+); rel. Fläche: 16 (10).

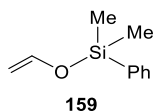


$t_{R,5} = 8.68$ min; m/z (%): 178 (30) [$(M-(CH_2)_2)^+$], 163 (80) [$(M-Me-(CH_2)_2)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (39) ($SiHMePh^+$), 105 (21) ($SiPh^+$), 71 (12) [$(M-SiMe_2Ph)^+$]; rel. Fläche: 2 (1).

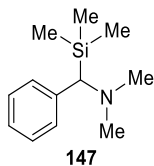


$t_{R,6} = 9.96$ min; m/z (%): 286 (17) (M^+), 271 (98) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (34) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (20) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 4 (3).

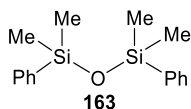
Eintrag 2: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 6.19$ min; m/z (%): 178 (46) (M^+), 163 (71) [$(M-Me)^+$], 135 (59) [$SiMe_2Ph^+$], 121 (100) ($SiHMePh^+$ und $OSiPh^+$), 77 (21) (Ph^+); rel. Fläche: 43 (30).

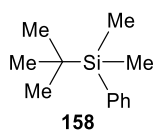


$t_{R,2} = 7.43$ min; m/z (%): 207 (1) (M^+), 192 (3) [$(M-Me)^+$], 134 (100) [$(M-SiMe_3)^+$], 91 (10) (Bn^+), 73 (8) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 100 (68).

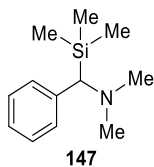


$t_{R,3} = 9.96$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (99) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (28) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (21) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 3 (2).

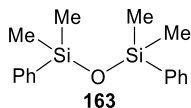
Eintrag 3: GC/EI-MS(+)



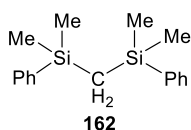
$t_{R,1} = 7.06$ min; m/z (%): 192 (2) (M^+), 135 (100) [$(M-CMe_3)^+$], 121 (2) ($SiHMePh^+$), 105 (11) [$(M-CMe_3-2 Me)^+$], 57 (6) (CMe_3^+); rel. Fläche: 19 (14).



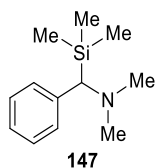
$t_{R,2} = 7.52$ min; m/z (%): 207 (1) (M^+), 192 (3) [$(M-Me)^+$], 134 (100) [$(M-SiMe_3)^+$], 91 (9) (Bn^+), 73 (9) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 100 (74).



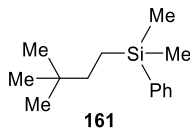
$t_{R,3} = 9.98$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (86) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (25) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (16) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 4 (3).



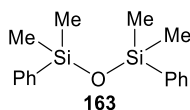
$t_{R,4} = 11.83$ min; m/z (%): 269 (100) [$(M-Me)^+$], 253 (7) [$(M-2 Me-H)^+$], 239 (7) [$(M-3 Me)^+$], 191 (97) [$(M-Me-Ph-H)^+$], 175 (12) [$(M-2 Me-Ph-2 H)^+$], 135 (61) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (10) ($SiHMePh^+$), 105 (25) ($SiPh^+$), 57 (42) (CH_2SiMe^+); rel. Fläche: 13 (9).

Eintrag 4: GC/EI-MS(+)

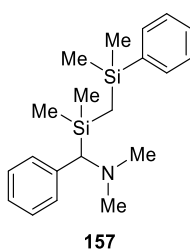
$t_{R,1} = 7.52$ min; m/z (%): 207 (2) (M^+), 192 (2) [(M -Me) $^+$], 134 (100) [(M -SiMe $_3$) $^+$], 91 (9) (Bn $^+$), 73 (10) (SiMe $_3$ $^+$); rel. Fläche: 74 (37).



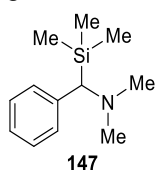
$t_{R,2} = 8.08$ min; m/z (%): 205 (1) [(M -Me) $^+$], 163 (2) [(M -CMe $_3$) $^+$], 142 (10) [(M -Ph) $^+$], 135 (100) (SiMe $_2$ Ph $^+$), 121 (15) (SiHMePh $^+$), 105 (11) (SiPh $^+$), 57 (9) (CMe $_3$ $^+$); rel. Fläche: 11 (6).



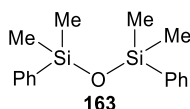
$t_{R,3} = 9.96$ min; m/z (%): 286 (16) (M^+), 271 (88) [(M -Me) $^+$], 193 (100) (SiHMeOSiMe $_2$ Ph $^+$), 135 (28) (SiMe $_2$ Ph $^+$), 105 (20) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 14 (7).



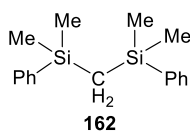
$t_{R,4} = 12.32$ min; m/z (%): 341 (0.1) (M^+), 207 (4) [(M -PhCHNMe $_2$) $^+$], 191 (4) [(M -Me-SiMe $_2$ Ph) $^+$], 177 (4) [(M -Me-CH $_2$ SiMe $_2$ Ph) $^+$], 134 (100) (PhCHNMe $_2$ $^+$), 91 (6) (Bn $^+$); rel. Fläche: 100 (50).

Eintrag 5: GC/EI-MS(+)

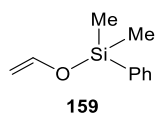
$t_{R,1} = 7.49$ min; m/z (%): 207 (1) (M^+), 192 (2) [(M -Me) $^+$], 134 (100) [(M -SiMe $_3$) $^+$], 91 (10) (Bn $^+$), 73 (9) (SiMe $_3$ $^+$); rel. Fläche: 100 (86).



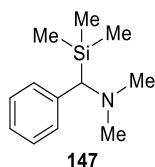
$t_{R,2} = 9.94$ min; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (98) [(M -Me) $^+$], 193 (100) (SiHMeOSiMe $_2$ Ph $^+$), 135 (29) (SiMe $_2$ Ph $^+$), 105 (18) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 9 (8).



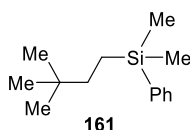
$t_{R,3} = 11.83$ min; m/z (%): 269 (100) [(M -Me) $^+$], 253 (7) [(M -2 Me-H) $^+$], 239 (7) [(M -3 Me) $^+$], 191 (95) [(M -Me-Ph-H) $^+$], 175 (11) [(M -2 Me-Ph-2 H) $^+$], 135 (62) (SiMe $_2$ Ph $^+$), 121 (8) (SiHMePh $^+$), 105 (26) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 7 (6).

Eintrag 6: GC/EI-MS(+)

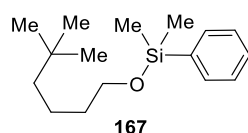
$t_{R,1} = 6.43$ min; m/z (%): 178 (53) (M^+), 163 (71) [(M -Me) $^+$], 135 (60) [SiMe $_2$ Ph $^+$], 121 (100) (SiHMePh $^+$ und OSiPh $^+$), 77 (23) (Ph $^+$); rel. Fläche: 9 (5).



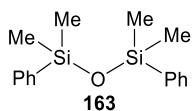
$t_{R,2} = 7.48$ min; m/z (%): 207 (1) (M^+), 192 (3) [(M -Me) $^+$], 134 (100) [(M -SiMe $_3$) $^+$], 91 (9) (Bn $^+$), 73 (9) (SiMe $_3$ $^+$); rel. Fläche: 100 (57).



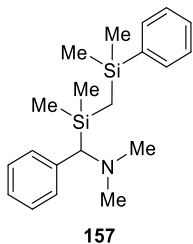
$t_{R,3} = 8.03$ min; m/z (%): 205 (1) [(M -Me) $^+$], 163 (2) [(M -CMe $_3$) $^+$], 142 (9) [(M -Ph) $^+$], 135 (100) (SiMe $_2$ Ph $^+$), 121 (14) (SiHMePh $^+$), 105 (9) (SiPh $^+$), 57 (8) (CMe $_3$ $^+$); rel. Fläche: 11 (6).



$t_{R,4} = 9.44$ min; m/z (%): 249 (40) [(M -Me) $^+$], 207 (3) [(M -CMe $_3$) $^+$], 193 (5) [(M -CH $_2$ CMe $_3$) $^+$], 137 (86) (SiOHMePh $^+$), 135 (70) (SiMe $_2$ Ph $^+$), 129 (42) [(M -SiMe $_2$ Ph) $^+$], 77 (12) (Ph $^+$), 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 9 (5).

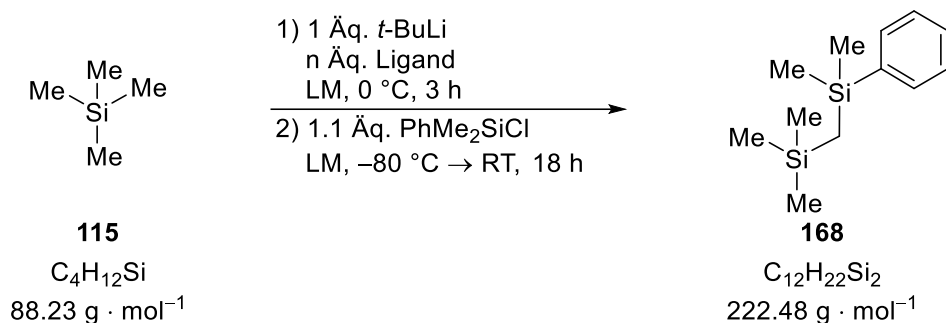


$t_{R,5} = 9.91$ min; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (92) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (26) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (17) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 9 (5).



$t_{R,6} = 12.33$ min; m/z (%): 341 (0.2) (M^+), 207 (5) [$(M-PhCHNMe_2)^+$], 191 (4) [$(M-Me-SiMe_2Ph)^+$], 177 (4) [$(M-Me-CH_2SiMe_2Ph)^+$], 134 (100) ($PhCHNMe_2^+$), 91 (6) (Bn^+); rel. Fläche: 27 (16).

6.2.1.2 Umsetzung von TMS (115)



Tetramethylsilan (**115**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 2.20 mmol) und die jeweils verwendeten Liganden [keiner, THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.2)] wurden bei 0 °C in 5 mL (2.5 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan oder THF) vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.16 mL, 1.00 Äq., 2.20 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei –80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.40 mL, 1.10 Äq., 2.42 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **158**, **159**, **161**, **162**, **163**, **166**, **167**, **168**, **169**, **170** und **202** nachgewiesen werden.

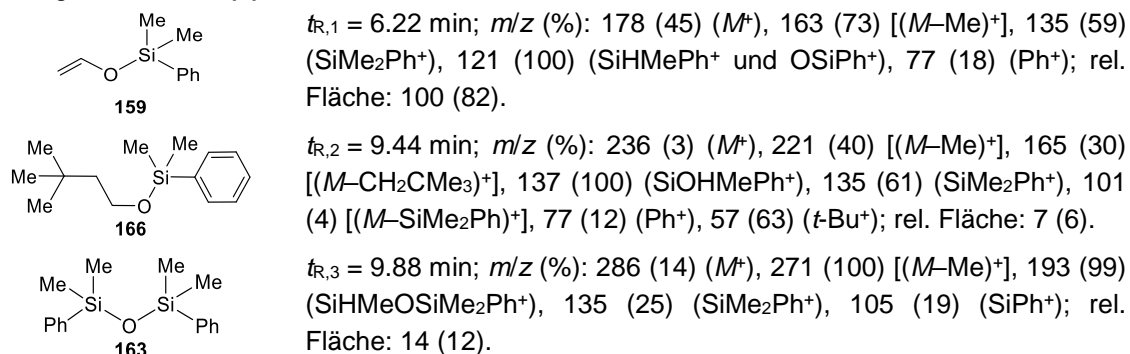
Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.2 gezeigt.

Tabelle 6.2: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

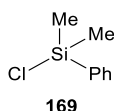
Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Lösungsmittel	Umsatz [%]
1	–	–	THF	0
2	–	–	<i>n</i> -Pentan	0
3	THF (0.05 Äq.)	0.01 mL, 0.11 mmol	<i>n</i> -Pentan	0
4	THF (0.10 Äq.)	0.02 mL, 0.22 mmol	<i>n</i> -Pentan	0
5	THF (1.00 Äq.)	0.18 mL, 2.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	10 (9)
6	THF (1.50 Äq.)	0.27 mL, 3.30 mmol	<i>n</i> -Pentan	10 (12)
7	THF (1.70 Äq.)	0.30 mL, 3.74 mmol	<i>n</i> -Pentan	10 (8)
8	THF (2.00 Äq.)	0.36 mL, 4.40 mmol	<i>n</i> -Pentan	5 (7)
9	THF (1.00 Äq.) + TMEDA (1.00 Äq.)	0.18 mL, 2.20 mmol; 0.33 mL, 2.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	5 (6)
10	TMEDA (1.00 Äq.)	0.33 mL, 2.20 mmol	THF	0
11	TMEDA (1.00 Äq.)	0.33 mL, 2.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95 (100)

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

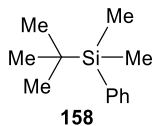
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



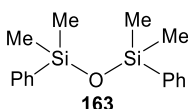
Eintrag 2: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 6.00$ min; m/z (%): 170 (17) (M^+), 155 (100) [(M -Me) $^+$], 135 (4) (SiMe₂Ph $^+$), 63 (28) (SiCl $^+$); rel. Fläche: 100 (64).

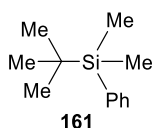


$t_{R,2} = 6.97$ min; m/z (%): 192 (2) (M^+), 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 121 (2) (SiHMePh $^+$), 105 (11) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (5) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 54 (35).

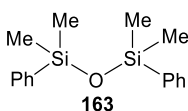


$t_{R,3} = 9.94$ min; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (100) [(M -Me) $^+$], 193 (94) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (23) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (22) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 2 (1).

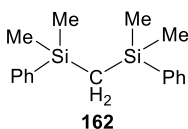
Eintrag 3: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 6.79$ min; m/z (%): 192 (3) (M^+), 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 121 (2) (SiHMePh $^+$), 105 (7) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (2) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 100 (87).

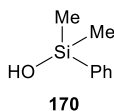


$t_{R,2} = 9.75$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [(M -Me) $^+$], 193 (82) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (15) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (9) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 5 (5).

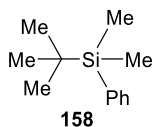


$t_{R,3} = 11.65$ min; m/z (%): 269 (100) [(M -Me) $^+$], 253 (7) [(M -2 Me-H) $^+$], 239 (5) [(M -3 Me) $^+$], 191 (80) [(M -Me-Ph-H) $^+$], 175 (7) [(M -2 Me-Ph-2 H) $^+$], 135 (32) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (5) (SiHMePh $^+$), 105 (12) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 9 (8).

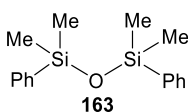
Eintrag 4: GC/EI-MS(+)



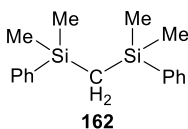
$t_{R,1} = 6.33$ min; m/z (%): 152 (12) (M^+), 137 (100) [(M -Me) $^+$], 77 (5) (Ph $^+$); rel. Fläche: 12 (7).



$t_{R,2} = 6.79$ min; m/z (%): 192 (3) (M^+), 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 121 (2) (SiHMePh $^+$), 105 (7) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (2) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 66 (37).

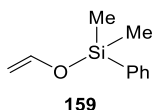


$t_{R,3} = 9.67$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [(M -Me) $^+$], 193 (78) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (13) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (7) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 100 (55).

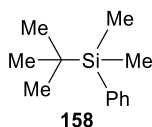


$t_{R,4} = 11.66$ min; m/z (%): 269 (100) [(M -Me) $^+$], 253 (8) [(M -2 Me-H) $^+$], 239 (5) [(M -3 Me) $^+$], 191 (85) [(M -Me-Ph-H) $^+$], 175 (8) [(M -2 Me-Ph-2 H) $^+$], 135 (34) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (5) (SiHMePh $^+$), 105 (12) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 3 (1).

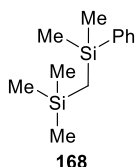
Eintrag 5: GC/EI-MS(+)



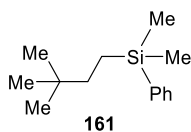
$t_{R,1} = 6.29$ min; m/z (%): 178 (57) (M^+), 163 (80) [(M -Me) $^+$], 135 (56) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (100) (SiHMePh $^+$ und OSiPh $^+$), 77 (11) (Ph $^+$); rel. Fläche: 18 (6).



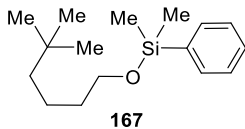
$t_{R,2} = 6.86$ min; m/z (%): 192 (3) (M^+), 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 121 (2) (SiHMePh $^+$), 105 (7) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (2) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 68 (23).



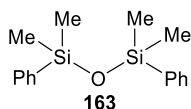
$t_{R,3} = 7.50$ min; m/z (%): 207 (100) [(*M*-Me)⁺], 191 (35) [(*M*-2 Me-H)⁺], 135 (33) [(PhMe₂Si)⁺], 121 (4) (SiHMePh⁺), 105 (6) (SiPh⁺), 73 (12) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 25 (8).



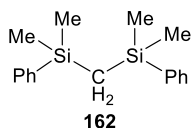
$t_{R,4} = 7.82$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (12) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (14) (SiHMePh⁺), 105 (5) (SiPh⁺), 57 (2) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (34).



$t_{R,5} = 9.27$ min; m/z (%): 249 (76) [(*M*-Me)⁺], 207 (17) [(*M*-CMe₃)⁺], 193 (12) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (100) (SiOHMePh⁺), 135 (74) (SiMe₂Ph⁺), 129 (59) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 77 (12) (Ph⁺), 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 26 (9).

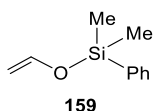


$t_{R,6} = 9.74$ min; m/z (%): 286 (14) (*M*⁺), 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (81) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (15) (SiMe₂Ph⁺), 105 (8) (SiPh⁺); rel. Fläche: 34 (11).

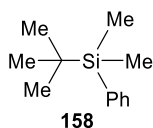


$t_{R,7} = 11.66$ min; m/z (%): 269 (100) [(*M*-Me)⁺], 253 (8) [(*M*-2 Me-H)⁺], 239 (4) [(*M*-3 Me)⁺], 191 (80) [(*M*-Me-Ph-H)⁺], 175 (7) [(*M*-2 Me-Ph-2 H)⁺], 135 (32) (SiMe₂Ph⁺), 121 (4) (SiHMePh⁺), 105 (10) (SiPh⁺); rel. Fläche: 27 (9).

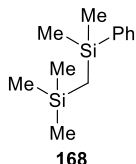
Eintrag 6: GC/EI-MS(+)



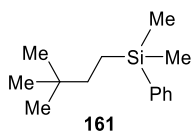
$t_{R,1} = 6.07$ min; m/z (%): 178 (56) (*M*⁺), 163 (86) [(*M*-Me)⁺], 135 (57) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (8) (Ph⁺); rel. Fläche: 36 (18).



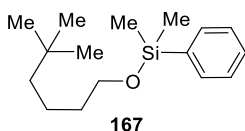
$t_{R,2} = 6.82$ min; m/z (%): 192 (3) (*M*⁺), 135 (100) [(*M*-CMe₃)⁺], 121 (2) (SiHMePh⁺), 105 (7) [(*M*-CMe₃-2 Me)⁺], 57 (2) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 16 (8).



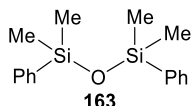
$t_{R,3} = 7.44$ min; m/z (%): 207 (100) [(*M*-Me)⁺], 191 (35) [(*M*-2 Me-H)⁺], 135 (33) [(PhMe₂Si)⁺], 121 (4) (SiHMePh⁺), 105 (5) (SiPh⁺), 73 (11) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 23 (12).



$t_{R,4} = 7.77$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (12) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (14) (SiHMePh⁺), 105 (6) (SiPh⁺), 57 (2) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (50).

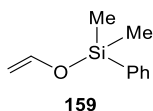


$t_{R,5} = 9.24$ min; m/z (%): 249 (78) [(*M*-Me)⁺], 207 (6) [(*M*-CMe₃)⁺], 193 (12) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (100) (SiOHMePh⁺), 135 (73) (SiMe₂Ph⁺), 129 (58) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 77 (6) (Ph⁺), 57 (80) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 16 (8).

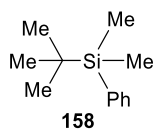


$t_{R,6} = 9.73$ min; m/z (%): 286 (14) (*M*⁺), 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (81) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (15) (SiMe₂Ph⁺), 105 (7) (SiPh⁺); rel. Fläche: 10 (5).

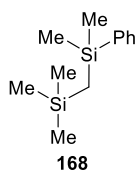
Eintrag 7: GC/EI-MS(+)



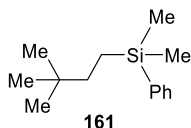
$t_{R,1} = 6.11$ min; m/z (%): 178 (57) (*M*⁺), 163 (85) [(*M*-Me)⁺], 135 (57) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (9) (Ph⁺); rel. Fläche: 37 (18).



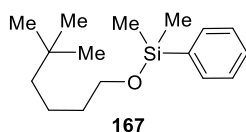
$t_{R,2} = 6.85$ min; m/z (%): 192 (3) (M^+), 135 (100) [$(M-CMe_3)^+$], 121 (2) ($SiHMePh^+$), 105 (7) [$(M-CMe_3-2 Me)^+$], 57 (2) (CMe_3^+); rel. Fläche: 9 (5).



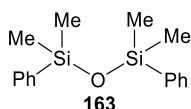
$t_{R,3} = 7.46$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-Me)^+$], 191 (36) [$(M-2 Me-H)^+$], 135 (35) [$(PhMe_2Si)^+$], 121 (4) ($SiHMePh^+$), 105 (6) ($SiPh^+$), 73 (13) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 14 (7).



$t_{R,4} = 7.78$ min; m/z (%): 205 (2) [$(M-Me)^+$], 163 (2) [$(M-CMe_3)^+$], 142 (12) [$(M-Ph)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (14) ($SiHMePh^+$), 105 (6) ($SiPh^+$), 57 (2) (CMe_3^+); rel. Fläche: 100 (50).

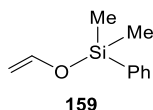


$t_{R,5} = 9.23$ min; m/z (%): 249 (78) [$(M-Me)^+$], 207 (8) [$(M-CMe_3)^+$], 193 (12) [$(M-CH_2CMe_3)^+$], 137 (100) ($SiOHMePh^+$), 135 (74) ($SiMe_2Ph^+$), 129 (59) [$(M-SiMe_2Ph)^+$], 77 (6) (Ph^+), 57 (87) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 21 (11).

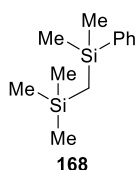


$t_{R,6} = 9.72$ min; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (82) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (15) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (8) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 19 (9).

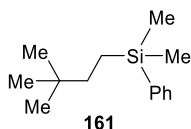
Eintrag 8: GC/EI-MS(+)



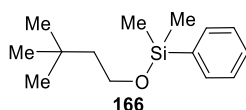
$t_{R,1} = 6.10$ min; m/z (%): 178 (56) (M^+), 163 (83) [$(M-Me)^+$], 135 (56) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (100) ($SiHMePh^+$ und $OSiPh^+$), 77 (8) (Ph^+); rel. Fläche: 57 (26).



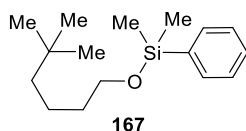
$t_{R,2} = 7.45$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-Me)^+$], 191 (35) [$(M-2 Me-H)^+$], 135 (33) [$(PhMe_2Si)^+$], 121 (4) ($SiHMePh^+$), 105 (6) ($SiPh^+$), 73 (13) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 13 (6).



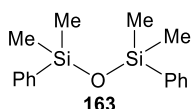
$t_{R,3} = 7.78$ min; m/z (%): 205 (2) [$(M-Me)^+$], 163 (2) [$(M-CMe_3)^+$], 142 (12) [$(M-Ph)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (14) ($SiHMePh^+$), 105 (5) ($SiPh^+$), 57 (2) (CMe_3^+); rel. Fläche: 100 (46).



$t_{R,4} = 8.09$ min; m/z (%): 236 (4) (M^+), 221 (95) [$(M-Me)^+$], 207 (9) [$(M-2 Me+H)^+$], 165 (44) [$(M-CH_2CMe_3)^+$], 137 (100) ($SiOHMePh^+$), 135 (70) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (13) ($SiHMePh^+$), 105 (12) ($SiPh^+$), 57 (43) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 13 (6).

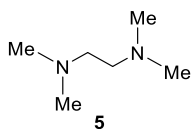


$t_{R,5} = 9.24$ min; m/z (%): 249 (77) [$(M-Me)^+$], 207 (15) [$(M-CMe_3)^+$], 193 (14) [$(M-CH_2CMe_3)^+$], 137 (100) ($SiOHMePh^+$), 135 (75) ($SiMe_2Ph^+$), 129 (59) [$(M-SiMe_2Ph)^+$], 77 (7) (Ph^+), 57 (81) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 14 (7).

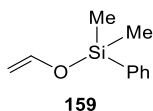


$t_{R,6} = 9.72$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (83) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (15) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (8) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 19 (9).

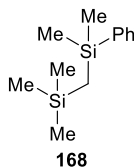
Eintrag 9: GC/EI-MS(+)



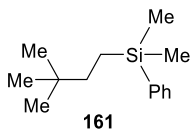
$t_{R,1} = 4.43$ min; m/z (%): 116 (4) (M^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 22 (7).



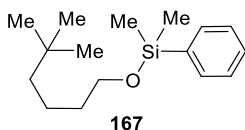
$t_{R,2} = 6.10$ min; m/z (%): 178 (44) (M^+), 163 (73) [$(M-Me)^+$], 135 (55) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (100) ($SiHMePh^+$ und $OSiPh^+$), 77 (19) (Ph^+); rel. Fläche: 55 (17).



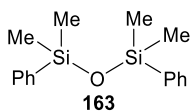
$t_{R,3} = 7.61$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-Me)^+$], 191 (40) [$(M-2 Me-H)^+$], 135 (51) [$(PhMe_2Si)^+$], 121 (8) ($SiHMePh^+$), 105 (12) ($SiPh^+$), 73 (31) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 15 (5).



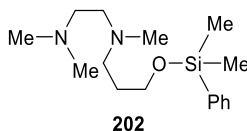
$t_{R,4} = 7.93$ min; m/z (%): 205 (1) [$(M-Me)^+$], 163 (2) [$(M-CMe_3)^+$], 142 (9) [$(M-Ph)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (14) ($SiHMePh^+$), 105 (9) ($SiPh^+$), 57 (7) (CMe_3^+); rel. Fläche: 100 (31).



$t_{R,5} = 9.35$ min; m/z (%): 249 (42) [$(M-Me)^+$], 207 (2) [$(M-CMe_3)^+$], 193 (6) [$(M-CH_2CMe_3)^+$], 137 (81) ($SiOHMePh^+$), 135 (64) ($SiMe_2Ph^+$), 129 (45) [$(M-SiMe_2Ph)^+$], 77 (7) (Ph^+), 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 73 (23).

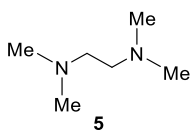


$t_{R,6} = 9.83$ min; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (99) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (27) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (19) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 47 (15).

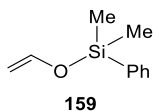


$t_{R,7} = 10.82$ min; m/z (%): 294 (21) (M^+), 279 (100) [$(M-Me)^+$], 221 (23) [$(M-2 Me-NMe_2+H)^+$], 159 (25) [$(M-SiMe_2Ph)^+$], 135 (58) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (40) ($SiPh^+$), 58 (17) ($CH_2NMe_2^+$); rel. Fläche: 6 (2).

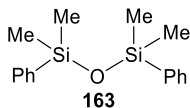
Eintrag 10: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.10$ min; m/z (%): 116 (4) (M^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 30 (20).

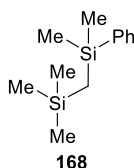


$t_{R,2} = 6.17$ min; m/z (%): 178 (45) (M^+), 163 (73) [$(M-Me)^+$], 135 (57) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (100) ($SiHMePh^+$ und $OSiPh^+$), 77 (18) (Ph^+); rel. Fläche: 100 (67).

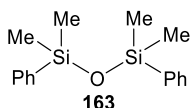


$t_{R,3} = 9.86$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (95) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (24) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (17) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 20 (13).

Eintrag 11: GC/EI-MS(+)

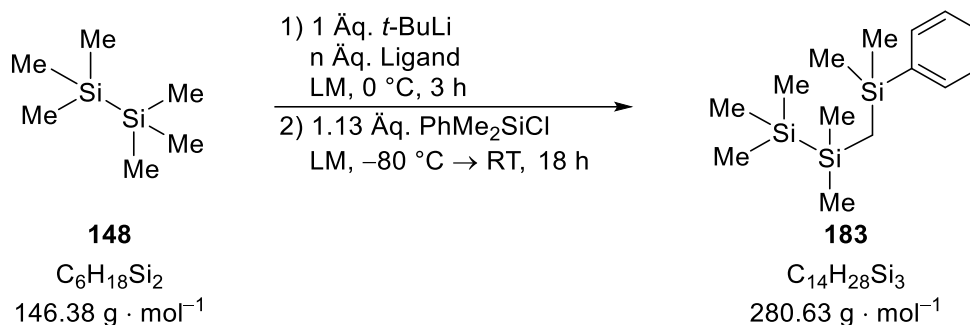


$t_{R,1} = 7.42$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-Me)^+$], 191 (36) [$(M-2 Me-H)^+$], 135 (34) [$(PhMe_2Si)^+$], 121 (4) ($SiHMePh^+$), 105 (5) ($SiPh^+$), 73 (12) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 100 (87).



$t_{R,2} = 9.70$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (83) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (14) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (9) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 15 (13).

6.2.1.3 Umsetzung von Hexamethyldisilan (148)



Hexamethyldisilan (**148**, 0.39 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) und die jeweils verwendeten Liganden [keiner, THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.3)] wurden bei 0 °C in 5 mL (2.5 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan oder THF) vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.00 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.35 mL, 1.13 Äq., 2.14 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **158**, **159**, **161**, **163**, **166**, **167**, **169** und **183** nachgewiesen werden.

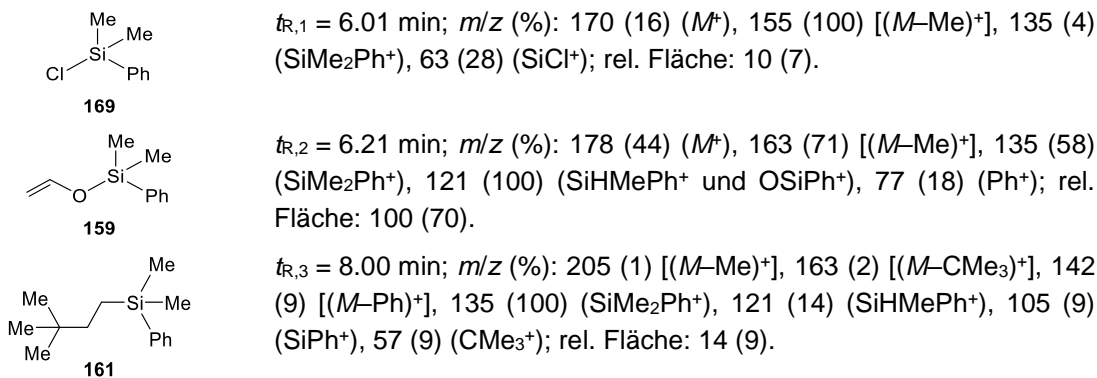
Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.3 gezeigt.

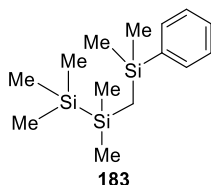
Tabelle 6.3: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Lösungsmittel	Umsatz [%]
1	–	–	THF	15
2	–	–	<i>n</i> -Pentan	0
3	THF (1.50 Äq.)	0.23 mL, 2.85 mmol	<i>n</i> -Pentan	35
4	THF (2.00 Äq.)	0.30 mL, 3.80 mmol	<i>n</i> -Pentan	30
5	THF (1.00 Äq.) + TMEDA (1.00 Äq.)	0.15 mL, 1.90 mmol; 0.29 mL, 1.90 mmol	<i>n</i> -Pentan	45
6	TMEDA (1.00 Äq.)	0.29 mL, 1.90 mmol	THF	10
7	TMEDA (1.00 Äq.)	0.29 mL, 1.90 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95

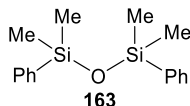
Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



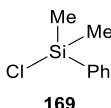


$t_{R,4} = 9.24$ min; m/z (%): 265 (2) [($M-Me$)⁺], 207 (100) [($M-SiMe_3$)⁺], 191 (46) [($M-SiMe_3-Me-H$)⁺], 177 (12) [($M-SiMe_3-2 Me$)⁺], 135 (52) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 105 (8) ($SiPh$ ⁺), 73 (67) ($SiMe_3$ ⁺); rel. Fläche: 17 (12).

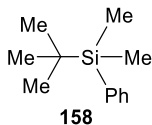


$t_{R,5} = 9.93$ min; m/z (%): 286 (10) (M^+), 271 (100) [($M-Me$)⁺], 193 (93) ($SiHMeOSiMe_2Ph$ ⁺), 135 (42) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 105 (20) ($SiPh$ ⁺); rel. Fläche: 3 (2).

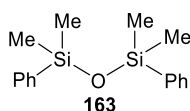
Eintrag 2: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 6.03$ min; m/z (%): 170 (17) (M^+), 155 (100) [($M-Me$)⁺], 135 (4) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 63 (28) ($SiCl$ ⁺); rel. Fläche: 100 (75).

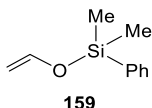


$t_{R,2} = 7.00$ min; m/z (%): 192 (2) (M^+), 135 (100) [($M-CMe_3$)⁺], 121 (2) ($SiHMePh$ ⁺), 105 (11) [($M-CMe_3-2 Me$)⁺], 57 (6) (CMe_3 ⁺); rel. Fläche: 29 (22).

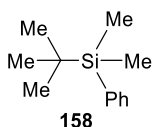


$t_{R,3} = 9.93$ min; m/z (%): 286 (11) (M^+), 271 (95) [($M-Me$)⁺], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph$ ⁺), 135 (29) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 105 (17) ($SiPh$ ⁺); rel. Fläche: 3 (3).

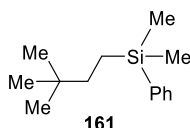
Eintrag 3: GC/EI-MS(+)



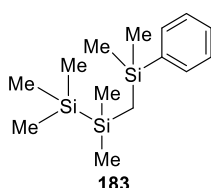
$t_{R,1} = 6.32$ min; m/z (%): 178 (55) (M^+), 163 (84) [($M-Me$)⁺], 135 (54) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 121 (100) ($SiHMePh$ ⁺ und $OSiPh$ ⁺), 77 (9) (Ph ⁺); rel. Fläche: 22 (8).



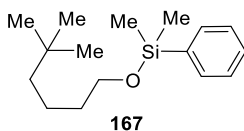
$t_{R,2} = 6.92$ min; m/z (%): 192 (3) (M^+), 135 (100) [($M-CMe_3$)⁺], 121 (3) ($SiHMePh$ ⁺), 105 (8) [($M-CMe_3-2 Me$)⁺], 57 (2) (CMe_3 ⁺); rel. Fläche: 16 (6).



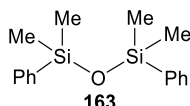
$t_{R,3} = 7.82$ min; m/z (%): 205 (2) [($M-Me$)⁺], 163 (2) [($M-CMe_3$)⁺], 142 (11) [($M-Ph$)⁺], 135 (100) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 121 (14) ($SiHMePh$ ⁺), 105 (6) ($SiPh$ ⁺), 57 (2) (CMe_3 ⁺); rel. Fläche: 100 (39).



$t_{R,4} = 9.07$ min; m/z (%): 265 (3) [($M-Me$)⁺], 207 (100) [($M-SiMe_3$)⁺], 191 (40) [($M-SiMe_3-Me-H$)⁺], 177 (7) [($M-SiMe_3-2 Me$)⁺], 135 (33) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 105 (4) ($SiPh$ ⁺), 73 (25) ($SiMe_3$ ⁺); rel. Fläche: 78 (30).

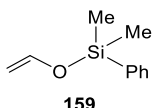


$t_{R,5} = 9.29$ min; m/z (%): 249 (72) [($M-Me$)⁺], 207 (14) [($M-CMe_3$)⁺], 193 (10) [($M-CH_2CMe_3$)⁺], 137 (100) ($SiOHMePh$ ⁺), 135 (76) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 129 (54) [($M-SiMe_2Ph$)⁺], 77 (6) (Ph ⁺), 57 (86) ($t-Bu$ ⁺); rel. Fläche: 19 (7).

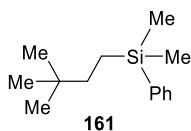


$t_{R,6} = 9.75$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [($M-Me$)⁺], 193 (81) ($SiHMeOSiMe_2Ph$ ⁺), 135 (15) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 105 (8) ($SiPh$ ⁺); rel. Fläche: 25 (10).

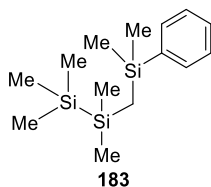
Eintrag 4: GC/EI-MS(+)



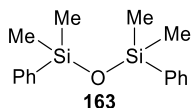
$t_{R,1} = 6.29$ min; m/z (%): 178 (49) (M^+), 163 (80) [($M-Me$)⁺], 135 (62) ($SiMe_2Ph$ ⁺), 121 (100) ($SiHMePh$ ⁺ und $OSiPh$ ⁺), 77 (23) (Ph ⁺); rel. Fläche: 27 (14).



$t_{R,2} = 7.92$ min; m/z (%): 205 (1) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (9) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (15) (SiHMePh⁺), 105 (9) (SiPh⁺), 57 (8) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (54).

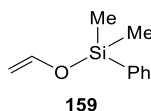


$t_{R,3} = 9.21$ min; m/z (%): 265 (3) [(*M*-Me)⁺], 207 (100) [(*M*-SiMe₃)⁺], 191 (44) [(*M*-SiMe₃-Me-H)⁺], 177 (13) [(*M*-SiMe₃-2 Me)⁺], 135 (54) (SiMe₂Ph⁺), 105 (9) (SiPh⁺), 73 (75) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 54 (30).

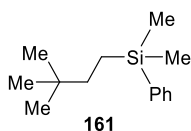


$t_{R,4} = 9.91$ min; m/z (%): 286 (11) (*M*⁺), 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (99) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (32) (SiMe₂Ph⁺), 105 (20) (SiPh⁺); rel. Fläche: 3 (2).

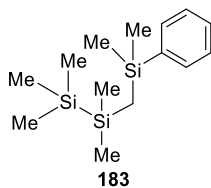
Eintrag 5: GC/ESI-MS(+)



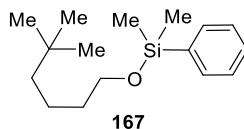
$t_{R,1} = 6.31$ min; m/z (%): 178 (41) (*M*⁺), 163 (67) [(*M*-Me)⁺], 135 (59) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (19) (Ph⁺); rel. Fläche: 37 (15).



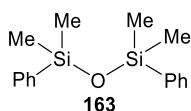
$t_{R,2} = 7.96$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (10) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (14) (SiHMePh⁺), 105 (9) (SiPh⁺), 57 (7) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 47 (18).



$t_{R,3} = 9.20$ min; m/z (%): 265 (3) [(*M*-Me)⁺], 207 (100) [(*M*-SiMe₃)⁺], 191 (48) [(*M*-SiMe₃-Me-H)⁺], 177 (13) [(*M*-SiMe₃-2 Me)⁺], 135 (55) (SiMe₂Ph⁺), 105 (9) (SiPh⁺), 73 (68) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (39).

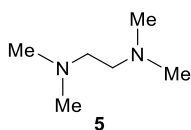


$t_{R,4} = 9.38$ min; m/z (%): 249 (34) [(*M*-Me)⁺], 207 (6) [(*M*-CMe₃)⁺], 193 (5) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (77) (SiOHMePh⁺), 135 (66) (SiMe₂Ph⁺), 129 (40) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 77 (7) (Ph⁺), 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 42 (16).

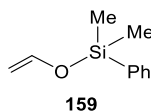


$t_{R,5} = 9.85$ min; m/z (%): 286 (12) (*M*⁺), 271 (91) [(*M*-Me)⁺], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (26) (SiMe₂Ph⁺), 105 (18) (SiPh⁺); rel. Fläche: 31 (12).

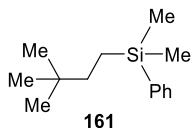
Eintrag 6: GC/ESI-MS(+)



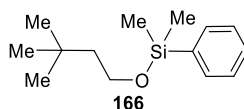
$t_{R,1} = 4.43$ min; m/z (%): 116 (4) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 19 (13).



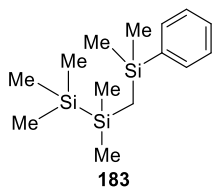
$t_{R,2} = 6.10$ min; m/z (%): 178 (45) (*M*⁺), 163 (71) [(*M*-Me)⁺], 135 (58) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (18) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (69).



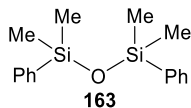
$t_{R,3} = 8.08$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (3) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (9) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (17) (SiHMePh⁺), 105 (8) (SiPh⁺), 57 (10) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 2 (1).



$t_{R,4} = 8.33$ min; m/z (%): 221 (67) [(*M*-Me)⁺], 207 (6) [(*M*-2 Me+H)⁺], 165 (38) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (100) (SiOHMePh⁺), 135 (73) (SiMe₂Ph⁺), 121 (14) (SiHMePh⁺), 105 (23) (SiPh⁺), 57 (68) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 2 (2).

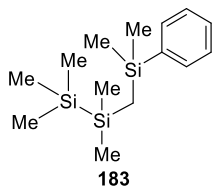


$t_{R,5} = 9.26$ min; m/z (%): 265 (2) [(*M*-Me)⁺], 207 (100) [(*M*-SiMe₃)⁺], 191 (51) [(*M*-SiMe₃-Me-H)⁺], 177 (13) [(*M*-SiMe₃-2 Me)⁺], 135 (56) (SiMe₂Ph⁺), 105 (11) (SiPh⁺), 73 (76) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 9 (6).

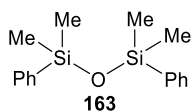


$t_{R,6} = 9.88$ min; m/z (%): 286 (12) (*M*⁺), 271 (93) [(*M*-Me)⁺], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (25) (SiMe₂Ph⁺), 105 (19) (SiPh⁺); rel. Fläche: 13 (9).

Eintrag 7: GC/EI-MS(+)

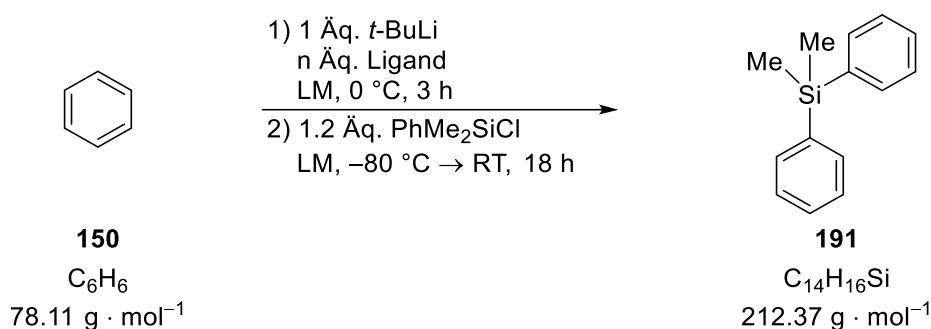


$t_{R,1} = 9.03$ min; m/z (%): 265 (4) [(*M*-Me)⁺], 207 (100) [(*M*-SiMe₃)⁺], 191 (41) [(*M*-SiMe₃-Me-H)⁺], 177 (7) [(*M*-SiMe₃-2 Me)⁺], 135 (32) (SiMe₂Ph⁺), 105 (4) (SiPh⁺), 73 (23) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (92).



$t_{R,2} = 9.73$ min; m/z (%): 286 (13) (*M*⁺), 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (82) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (15) (SiMe₂Ph⁺), 105 (8) (SiPh⁺); rel. Fläche: 8 (8).

6.2.1.4 Umsetzung von Benzol (150)



Benzol (**150**, 0.17 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) und die jeweils verwendeten Liganden [keiner, THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.4)] wurden bei 0 °C in 5 mL (2.5 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan oder THF) vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.00 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.40 mL, 1.20 Äq., 2.38 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **158**, **159**, **161**, **163**, **166**, **167**, **169** und **191** nachgewiesen werden.

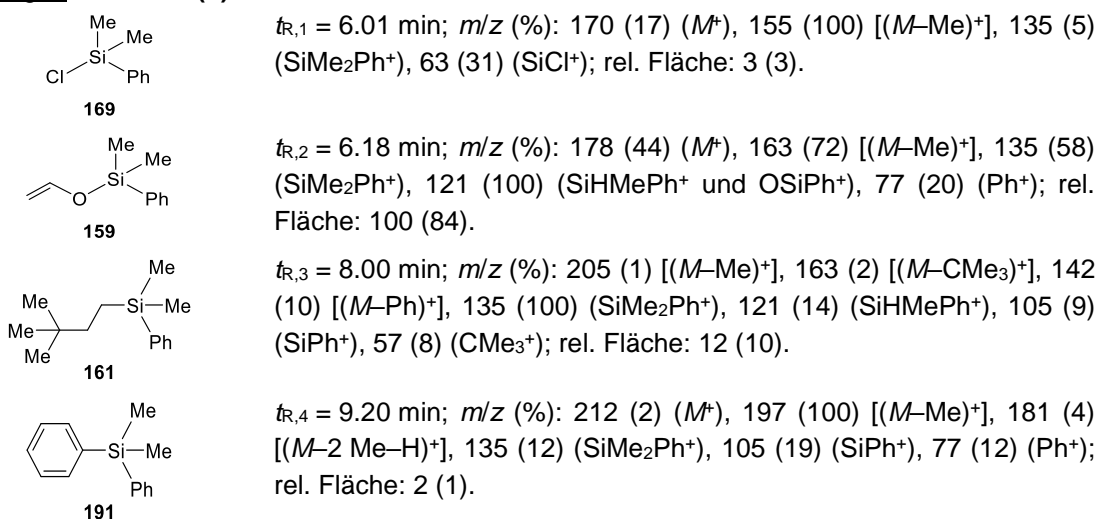
Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.4 gezeigt.

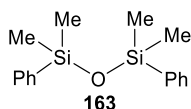
Tabelle 6.4: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Lösungsmittel	Umsatz [%]
1	–	–	THF	<5
2	–	–	<i>n</i> -Pentan	0
3	THF (2.00 Äq.)	0.30 mL, 3.80 mmol	<i>n</i> -Pentan	10
4	THF (1.00 Äq.) + TMEDA (1.00 Äq.)	0.15 mL, 1.90 mmol; 0.29 mL, 1.90 mmol	<i>n</i> -Pentan	30
5	TMEDA (1.00 Äq.)	0.29 mL, 1.90 mmol	THF	<5
6	TMEDA (1.00 Äq.)	0.29 mL, 1.90 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

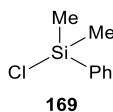
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



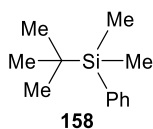


$t_{R,5} = 9.90$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [(M -Me) $^+$], 193 (97) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (37) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (22) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 3 (2).

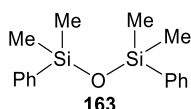
Eintrag 2: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 6.01$ min; m/z (%): 170 (17) (M^+), 155 (100) [(M -Me) $^+$], 135 (4) (SiMe₂Ph $^+$), 63 (28) (SiCl $^+$); rel. Fläche: 100 (80).

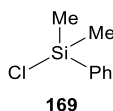


$t_{R,2} = 7.00$ min; m/z (%): 192 (2) (M^+), 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 121 (2) (SiHMePh $^+$), 105 (11) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (6) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 23 (19).

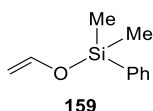


$t_{R,3} = 9.94$ min; m/z (%): 271 (84) [(M -Me) $^+$], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (28) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (27) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 2 (1).

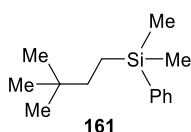
Eintrag 3: GC/EI-MS(+)



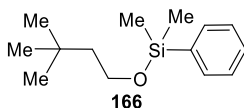
$t_{R,1} = 5.91$ min; m/z (%): 170 (16) (M^+), 155 (100) [(M -Me) $^+$], 135 (3) (SiMe₂Ph $^+$), 63 (29) (SiCl $^+$); rel. Fläche: 12 (5).



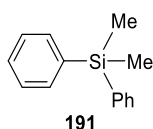
$t_{R,2} = 6.13$ min; m/z (%): 178 (43) (M^+), 163 (71) [(M -Me) $^+$], 135 (58) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (100) (SiHMePh $^+$ und OSiPh $^+$), 77 (19) (Ph $^+$); rel. Fläche: 55 (25).



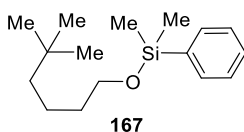
$t_{R,3} = 7.82$ min; m/z (%): 205 (1) [(M -Me) $^+$], 163 (2) [(M -CMe₃) $^+$], 142 (10) [(M -Ph) $^+$], 135 (100) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (15) (SiHMePh $^+$), 105 (9) (SiPh $^+$), 57 (7) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 100 (46).



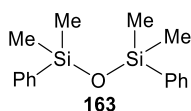
$t_{R,4} = 8.19$ min; m/z (%): 236 (2) (M^+), 221 (66) [(M -Me) $^+$], 207 (1) [(M -2 Me+H) $^+$], 165 (34) [(M -CH₂CMe₃) $^+$], 137 (100) (SiOHMePh $^+$), 135 (74) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (15) (SiHMePh $^+$), 105 (16) (SiPh $^+$), 57 (62) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 10 (5).



$t_{R,5} = 9.11$ min; m/z (%): 212 (18) (M^+), 197 (100) [(M -Me) $^+$], 181 (4) [(M -2 Me-H) $^+$], 135 (10) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (21) (SiPh $^+$), 77 (9) (Ph $^+$); rel. Fläche: 20 (9).

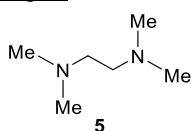


$t_{R,6} = 9.36$ min; m/z (%): 249 (35) [(M -Me) $^+$], 207 (2) [(M -CMe₃) $^+$], 193 (6) [(M -CH₂CMe₃) $^+$], 137 (78) (SiOHMePh $^+$), 135 (64) (SiMe₂Ph $^+$), 129 (40) [(M -SiMe₂Ph) $^+$], 77 (8) (Ph $^+$), 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 12 (6).

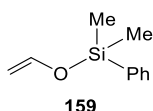


$t_{R,7} = 9.83$ min; m/z (%): 286 (12) (M^+), 271 (90) [(M -Me) $^+$], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (27) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (22) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 9 (4).

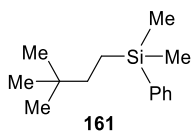
Eintrag 4: GC/EI-MS(+)



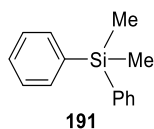
$t_{R,1} = 4.40$ min; m/z (%): 116 (5) (M^+), 58 (100) (Me₂NCH₂ $^+$); rel. Fläche: 49 (11).



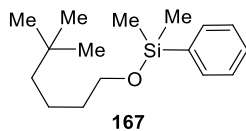
$t_{R,2} = 6.25$ min; m/z (%): 178 (45) (M^+), 163 (71) [(M -Me) $^+$], 135 (59) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (100) (SiHMePh $^+$ und OSiPh $^+$), 77 (21) (Ph $^+$); rel. Fläche: 74 (17).



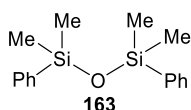
$t_{R,3} = 7.93$ min; m/z (%): 205 (1) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (10) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (15) (SiHMePh⁺), 105 (9) (SiPh⁺), 57 (8) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 86 (19).



$t_{R,4} = 9.10$ min; m/z (%): 212 (18) (*M*⁺), 197 (100) [(*M*-Me)⁺], 181 (5) [(*M*-2 Me-H)⁺], 135 (10) (SiMe₂Ph⁺), 105 (21) (SiPh⁺), 77 (9) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (22).

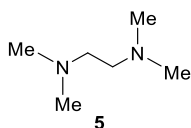


$t_{R,5} = 9.34$ min; m/z (%): 249 (36) [(*M*-Me)⁺], 207 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 193 (5) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (77) (SiOHMePh⁺), 135 (64) (SiMe₂Ph⁺), 129 (43) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 77 (7) (Ph⁺), 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 67 (15).

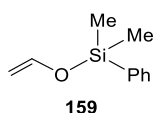


$t_{R,6} = 9.91$ min; m/z (%): 286 (11) (*M*⁺), 271 (89) [(*M*-Me)⁺], 193 (99) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (26) (SiMe₂Ph⁺), 105 (20) (SiPh⁺); rel. Fläche: 72 (16).

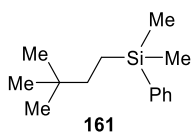
Eintrag 5: GC/EI-MS(+)



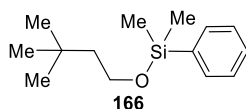
$t_{R,1} = 4.24$ min; m/z (%): 116 (4) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 19 (13).



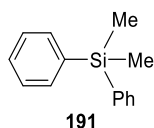
$t_{R,2} = 6.17$ min; m/z (%): 178 (45) (*M*⁺), 163 (73) [(*M*-Me)⁺], 135 (58) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (20) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (68).



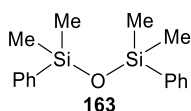
$t_{R,3} = 8.02$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (11) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (15) (SiHMePh⁺), 105 (10) (SiPh⁺), 57 (8) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 3 (2).



$t_{R,4} = 8.32$ min; m/z (%): 221 (71) [(*M*-Me)⁺], 207 (10) [(*M*-2 Me+H)⁺], 165 (40) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (100) (SiOHMePh⁺), 135 (77) (SiMe₂Ph⁺), 121 (18) (SiHMePh⁺), 105 (23) (SiPh⁺), 57 (71) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 2 (2).

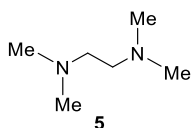


$t_{R,5} = 9.18$ min; m/z (%): 212 (21) (*M*⁺), 197 (100) [(*M*-Me)⁺], 181 (4) [(*M*-2 Me-H)⁺], 135 (11) (SiMe₂Ph⁺), 105 (19) (SiPh⁺), 77 (10) (Ph⁺); rel. Fläche: 2 (1).

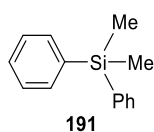


$t_{R,6} = 9.84$ min; m/z (%): 286 (12) (*M*⁺), 271 (92) [(*M*-Me)⁺], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (24) (SiMe₂Ph⁺), 105 (18) (SiPh⁺); rel. Fläche: 21 (14).

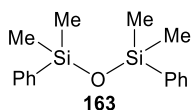
Eintrag 6: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.85$ min; m/z (%): 116 (4) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 5 (5).

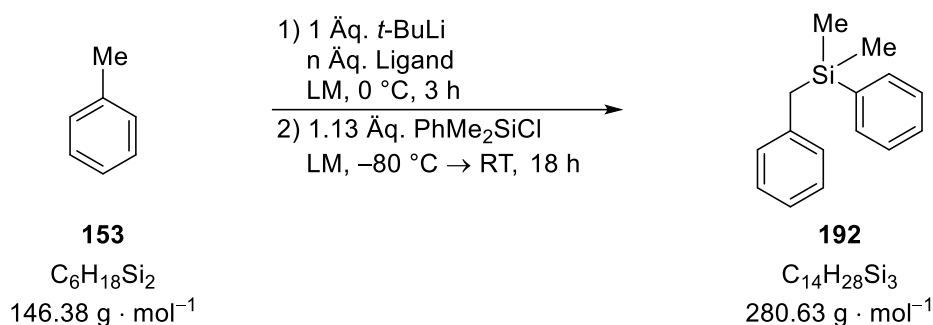


$t_{R,4} = 9.04$ min; m/z (%): 212 (21) (*M*⁺), 197 (100) [(*M*-Me)⁺], 181 (5) [(*M*-2 Me-H)⁺], 135 (10) (SiMe₂Ph⁺), 105 (18) (SiPh⁺), 77 (5) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (86).



$t_{R,3} = 9.80$ min; m/z (%): 286 (12) (*M*⁺), 271 (90) [(*M*-Me)⁺], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (24) (SiMe₂Ph⁺), 105 (18) (SiPh⁺); rel. Fläche: 11 (9).

6.2.1.5 Umsetzung von Toluol (153)



Toluol (**153**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) und die jeweils verwendeten Liganden [keiner, THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.5)] wurden bei 0 °C in 5 mL (2.5 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan oder THF) vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.00 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.35 mL, 1.13 Äq., 2.14 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **158**, **159**, **161**, **162**, **163**, **166**, **167**, **169** und **192** nachgewiesen werden.

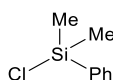
Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.5 gezeigt.

Tabelle 6.5: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

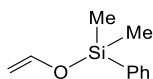
Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Lösungsmittel	Umsatz [%]
1	–	–	THF	5
2	–	–	<i>n</i> -Pentan	0
3	THF (2.00 Äq.)	0.30 mL, 3.80 mmol	<i>n</i> -Pentan	65
4	THF (1.00 Äq.) + TMEDA (1.00 Äq.)	0.15 mL, 1.90 mmol; 0.29 mL, 1.90 mmol	<i>n</i> -Pentan	40
5	TMEDA (1.00 Äq.)	0.29 mL, 1.90 mmol	THF	20
6	TMEDA (1.00 Äq.)	0.29 mL, 1.90 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

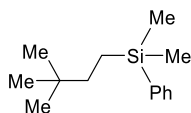
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)

**169**

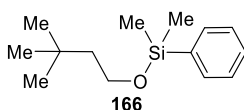
$t_{R,1} = 6.15 \text{ min}$; m/z (%): 170 (16) (M^+), 155 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 135 (3) (SiMe_2Ph^+), 63 (24) (SiCl^+); rel. Fläche: 4 (3).

**159**

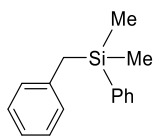
$t_{R,2} = 6.31 \text{ min}$; m/z (%): 178 (47) (M^+), 163 (78) [$(M-\text{Me})^+$], 135 (62) (SiMe_2Ph^+), 121 (100) (SiHMePh^+ und OSiPh^+), 77 (19) (Ph^+); rel. Fläche: 100 (76).

**161**

$t_{R,3} = 7.81 \text{ min}$; m/z (%): 163 (15) [$(M-\text{CMe}_3)^+$], 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 121 (13) (SiHMePh^+), 105 (18) (SiPh^+), 57 (13) (CMe_3^+); rel. Fläche: 2 (1).

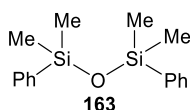
**166**

$t_{R,4} = 8.42 \text{ min}$; m/z (%): 221 (63) [$(M-\text{Me})^+$], 165 (36) [$(M-\text{CH}_2\text{CMe}_3)^+$], 137 (100) (SiOHMePh^+), 135 (62) (SiMe_2Ph^+), 121 (15) (SiHMePh^+), 105 (14) (SiPh^+), 57 (65) ($t\text{-Bu}^+$); rel. Fläche: 3 (3).



192

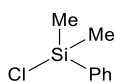
$t_{R,5} = 9.79$ min; m/z (%): 226 (6) (M^+), 211 (2) [$(M-Me)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 119 (4) ($SiBn^+$), 105 (9) ($SiPh^+$), 91 (24) (Bn^+), 65 (8) ($C_5H_5^+$); rel. Fläche: 8 (6).



163

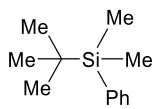
$t_{R,6} = 9.93$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (96) [$(M-Me)^+$], 193 (100) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (25) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 14 (11).

Eintrag 2: GC/EI-MS(+)



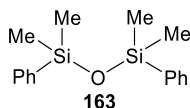
169

$t_{R,1} = 6.05$ min; m/z (%): 170 (17) (M^+), 155 (100) [$(M-Me)^+$], 135 (4) ($SiMe_2Ph^+$), 63 (27) ($SiCl^+$); rel. Fläche: 100 (56).



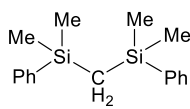
158

$t_{R,2} = 7.00$ min; m/z (%): 192 (2) (M^+), 135 (100) [$(M-CMe_3)^+$], 121 (2) ($SiHMePh^+$), 105 (11) [$(M-CMe_3-2 Me)^+$], 57 (5) (CMe_3^+); rel. Fläche: 74 (42).



163

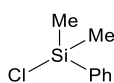
$t_{R,3} = 9.97$ min; m/z (%): 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (78) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (21) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (23) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 2 (1).



162

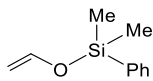
$t_{R,4} = 11.86$ min; m/z (%): 269 (74) [$(M-Me)^+$], 253 (18) [$(M-2 Me-H)^+$], 191 (66) [$(M-Me-Ph-H)^+$], 135 (50) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (28) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 1 (1).

Eintrag 3: GC/EI-MS(+)



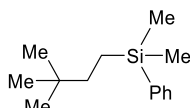
169

$t_{R,1} = 6.33$ min; m/z (%): 170 (16) (M^+), 155 (100) [$(M-Me)^+$], 63 (27) ($SiCl^+$); rel. Fläche: 1 (1).



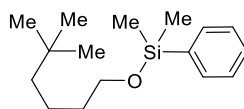
159

$t_{R,1} = 6.51$ min; m/z (%): 178 (40) (M^+), 163 (75) [$(M-Me)^+$], 135 (60) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (100) ($SiHMePh^+$ und $OSiPh^+$), 77 (24) (Ph^+); rel. Fläche: 11 (7).



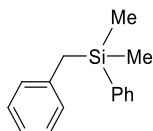
161

$t_{R,3} = 8.04$ min; m/z (%): 205 (2) [$(M-Me)^+$], 163 (2) [$(M-CMe_3)^+$], 142 (9) [$(M-Ph)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (14) ($SiHMePh^+$), 105 (9) ($SiPh^+$), 57 (7) (CMe_3^+); rel. Fläche: 31 (18).



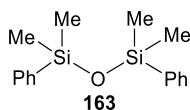
167

$t_{R,4} = 9.43$ min; m/z (%): 249 (37) [$(M-Me)^+$], 207 (5) [$(M-CMe_3)^+$], 193 (6) [$(M-CH_2CMe_3)^+$], 137 (94) ($SiOHMePh^+$), 135 (72) ($SiMe_2Ph^+$), 129 (38) [$(M-SiMe_2Ph)^+$], 77 (9) (Ph^+), 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 6 (3).



192

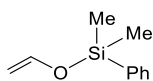
$t_{R,5} = 9.67$ min; m/z (%): 226 (5) (M^+), 211 (2) [$(M-Me)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 119 (3) ($SiBn^+$), 105 (12) ($SiPh^+$), 91 (16) (Bn^+), 65 (8) ($C_5H_5^+$); rel. Fläche: 100 (58).



163

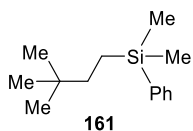
$t_{R,6} = 9.90$ min; m/z (%): 286 (4) (M^+), 271 (38) [$(M-Me)^+$], 193 (39) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (18) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 23 (13).

Eintrag 4: GC/EI-MS(+)

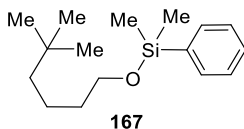


159

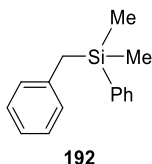
$t_{R,1} = 6.51$ min; m/z (%): 178 (55) (M^+), 163 (83) [$(M-Me)^+$], 135 (61) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (100) ($SiHMePh^+$ und $OSiPh^+$), 77 (21) (Ph^+); rel. Fläche: 27 (9).



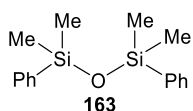
$t_{R,2} = 8.03$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (11) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (15) (SiHMePh⁺), 105 (8) (SiPh⁺), 57 (6) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 57 (18).



$t_{R,3} = 9.39$ min; m/z (%): 249 (44) [(*M*-Me)⁺], 207 (3) [(*M*-CMe₃)⁺], 193 (7) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 137 (88) (SiOHMePh⁺), 135 (69) (SiMe₂Ph⁺), 129 (45) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 77 (6) (Ph⁺), 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 69 (22).

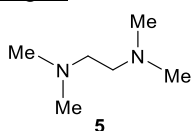


$t_{R,4} = 9.67$ min; m/z (%): 226 (5) (*M*⁺), 211 (5) [(*M*-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 119 (4) (SiBn⁺), 105 (12) (SiPh⁺), 91 (14) (Bn⁺), 65 (7) (C₅H₅⁺); rel. Fläche: 100 (32).

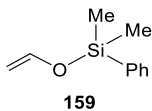


$t_{R,5} = 9.87$ min; m/z (%): 286 (12) (*M*⁺), 271 (83) [(*M*-Me)⁺], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (68) (SiMe₂Ph⁺), 105 (21) (SiPh⁺); rel. Fläche: 61 (19).

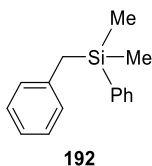
Eintrag 5: GC/EI-MS(+)



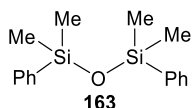
$t_{R,1} = 4.54$ min; m/z (%): 116 (4) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 14 (9).



$t_{R,1} = 6.26$ min; m/z (%): 178 (43) (*M*⁺), 163 (73) [(*M*-Me)⁺], 135 (56) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (14) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (61).

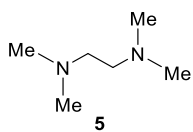


$t_{R,5} = 9.70$ min; m/z (%): 226 (5) (*M*⁺), 211 (2) [(*M*-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 119 (3) (SiBn⁺), 105 (11) (SiPh⁺), 91 (13) (Bn⁺), 65 (6) (C₅H₅⁺); rel. Fläche: 25 (15).

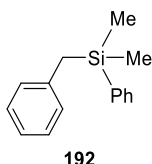


$t_{R,5} = 9.88$ min; m/z (%): 286 (11) (*M*⁺), 271 (88) [(*M*-Me)⁺], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (74) (SiMe₂Ph⁺), 105 (21) (SiPh⁺); rel. Fläche: 25 (15).

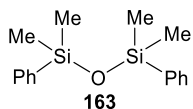
Eintrag 6: GC/EI-MS(+)



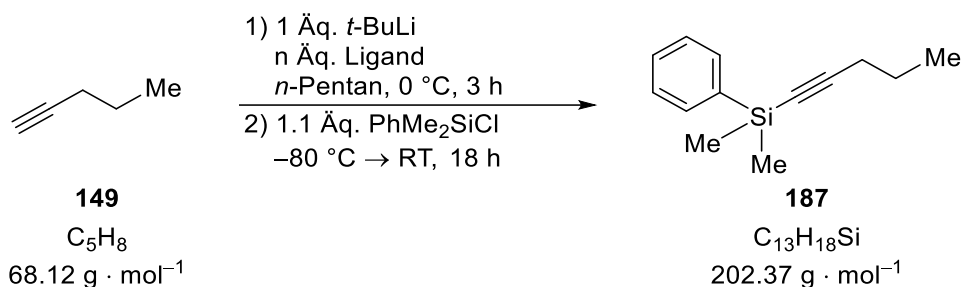
$t_{R,1} = 4.43$ min; m/z (%): 116 (5) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 3 (3).



$t_{R,5} = 9.63$ min; m/z (%): 226 (5) (*M*⁺), 211 (5) [(*M*-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 119 (3) (SiBn⁺), 105 (11) (SiPh⁺), 91 (13) (Bn⁺), 65 (7) (C₅H₅⁺); rel. Fläche: 100 (86).

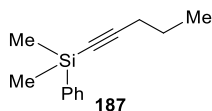


$t_{R,6} = 9.87$ min; m/z (%): 286 (8) (*M*⁺), 271 (51) [(*M*-Me)⁺], 193 (61) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (19) (SiPh⁺); rel. Fläche: 12 (11).

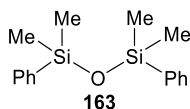
6.2.1.6 Umsetzung von *n*-Pentin (149)

n-Pentin (**149**, 0.22 mL, 1.00 Äq., 2.20 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.33 mL, 1.70 Äq., 3.74 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 2.20 mmol)] wurden in 5 mL (2.5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.16 mL, 1.00 Äq., 2.20 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei –80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.39 mL, 1.10 Äq., 2.42 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **163**, **187** und **188** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung beider Liganden THF und TMEDA konnten keine Nebenprodukte detektiert werden. Jedoch war bei der Verwendung von THF ein zweifach substituiertes Produkt erkennbar, woraus sich die Umsätze von 85% für **187** und 15% für das zweifach substituierte Produkt **188** ergeben. Nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik ergibt sich im Fall des TMEDA ein Umsatz von >95% für **187**.

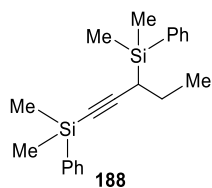
Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 7.85 \text{ min}$; m/z (%): 202 (4) (M^+), 187 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 174 (12) $\{[M-(\text{CH}_2)_2]^+\}^a$, 159 (6) $\{[M-(\text{CH}_2)_2\text{Me}]^+\}$, 158 (5) $\{[M-\text{CH}_2\text{Me}-\text{Me}]^+\}$ 135 (3) (SiPhMe_2^+), 121 (3) (SiHPhMe^+), 105 (9) (SiPh^+); rel. Fläche: 100 (82).

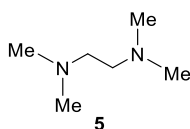


$t_{R,2} = 9.75 \text{ min}$; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 193 (79) ($\text{SiHMeOSiMe}_2\text{Ph}^+$), 135 (15) (SiMe_2Ph^+), 105 (10) (SiPh^+); rel. Fläche: 3 (2).

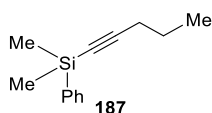


$t_{R,3} = 11.95 \text{ min}$; m/z (%): 336 (11) (M^+), 321 (1) [$(M-\text{Me})^+$], 186 (31) [$(M-\text{Me}-\text{SiPhMe}_2)^+$], 171 (20) [$(M-2 \text{ Me}-\text{SiPhMe}_2)^+$], 159 (8) ($\text{SiMe}_2\text{PhCC}^+$), 135 (100) (SiPhMe_2^+), 105 (11) (SiPh^+); rel. Fläche: 20 (16).

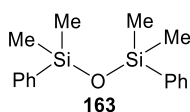
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.45 \text{ min}$; m/z (%): 116 (5) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fläche: 22 (17).

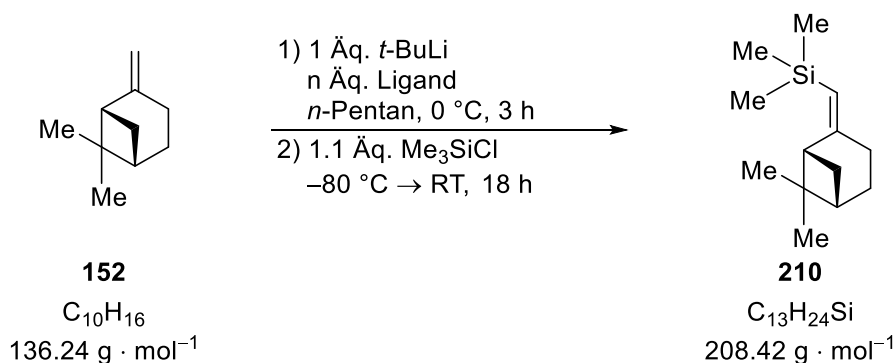


$t_{R,2} = 7.85 \text{ min}$; m/z (%): 202 (4) (M^+), 187 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 174 (12) $\{[M-(\text{CH}_2)_2]^+\}^a$, 159 (6) $\{[M-(\text{CH}_2)_2\text{Me}]^+\}$, 158 (5) $\{[M-\text{CH}_2\text{Me}-\text{Me}]^+\}$ 135 (3) (SiPhMe_2^+), 121 (3) (SiHPhMe^+), 105 (9) (SiPh^+); rel. Fläche: 100 (80).



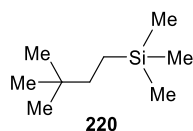
$t_{R,3} = 9.75 \text{ min}$; m/z (%): 286 (14) (M^+), 271 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 193 (80) ($\text{SiHMeOSiMe}_2\text{Ph}^+$), 135 (15) (SiMe_2Ph^+), 105 (10) (SiPh^+); rel. Fläche: 4 (3).

^a Umlagerung über eine McLafferty-Umlagerung; der Mechanismus verläuft über die Bildung eines Sechsrings unter Abspaltung der endständigen Ethylgruppe als stabiles Ethen.

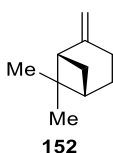
6.2.1.7 Umsetzung von (-)- β -Pinen (152)

(-)- β -Pinen (**152**, 0.36 mL, 1.00 \u00c5q. , 2.30 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.32 mL, 1.70 \u00c5q. , 3.91 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.35 mL, 1.00 \u00c5q. , 2.30 mmol)] wurden in 5 mL (2.5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 $^\circ\text{C}$ vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.21 mL, 1.00 \u00c5q. , 2.30 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und f\u00fcr drei Stunden ger\u00fchrt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80°C mit Chlortrimethylsilan (**169**, 0.32 mL, 1.10 \u00c5q. , 2.53 mmol) umgesetzt und \u00fcber Nacht auf Raumtemperatur ger\u00fchrt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **152**, **210**, **220** und **221** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung des Liganden THF konnte das Produkt **210** in einem Umsatz von 5% nach der, in den Textbl\u00f6cken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden. Der Umsatz bei Verwendung von TMEDA lag bei 10%. Das tiefgestellte \downarrow repr\u00e4sentiert die wahrscheinlichste Verbindung. Eine klare Zuordnung war hier nicht m\u00f6glich und Isomere Verbindungen sind ebenfalls denkbar.

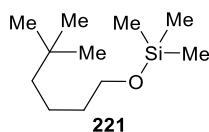
Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)



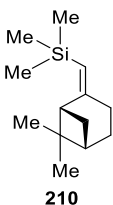
$t_{R,1} = 3.77 \text{ min}$; m/z (%): 158 (1) (M^+), 143 (4) [$(M-\text{Me})^+$], 101 (17) [$(M-\text{CMe}_3)^+$], 73 (100) (SiMe_3^+), 59 (16) (SiHMe_2^+), 57 (6) (CMe_3^+); rel. Fl\u00e4che: 41 (26).



$t_{R,2} = 4.82 \text{ min}$; m/z (%): 136 (9) (M^+), 121 (13) [$(M-\text{Me})^+$], 107 (5) [$(M-\text{Me}-\text{CH}_2)^+$], 93 (100) [$(M-\text{C}_3\text{H}_7)^+$], 69 (36) (C_5H_9^+); rel. Fl\u00e4che: 100 (63).

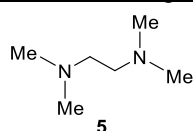


$t_{R,3} = 5.66 \text{ min}$; m/z (%): 187 (61) [$(M-\text{Me})^+$], 145 (7) [$(M-\text{CMe}_3)^+$], 131 (15) [$(M-\text{CH}_2\text{CMe}_3)^+$], 75 (66) (SiOHMe_2^+), 73 (50) (SiMe_3^+), 57 (100) ($t\text{-Bu}^+$); rel. Fl\u00e4che: 12 (7).

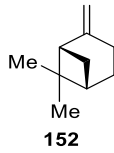


$t_{R,4} = 6.96 \text{ min}$; m/z (%): 208 (6) (M^+), 149 (14) [$(M-\text{SiMe}_2\text{H})^+$], 91 (12) [$(M-2 \text{ Me}-\text{SiMe}_3-\text{CH}_2)^+$], 73 (100) (SiMe_3^+), 59 (8) (SiMe_2H^+); rel. Fl\u00e4che: 7 (4).

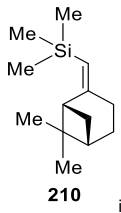
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.46 \text{ min}$; m/z (%): 116 (4) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fl\u00e4che: 24 (17).

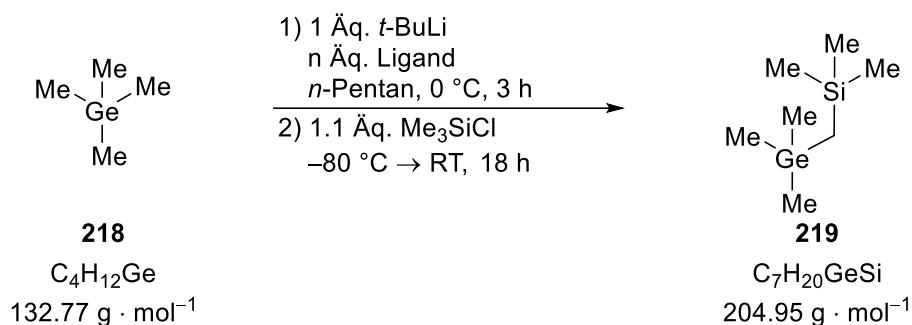


$t_{R,2} = 4.83$ min; m/z (%): 136 (9) (M^+), 121 (13) [$(M-Me)^+$], 107 (5) [$(M-Me-CH_2)^+$], 93 (100) [$(M-C_3H_7)^+$], 69 (36) ($C_5H_9^+$); rel. Fläche: 100 (74).



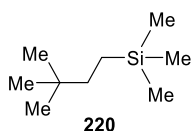
$t_{R,3} = 6.96$ min; m/z (%): 208 (6) (M^+), 149 (15) [$(M-SiMe_2H)^+$], 91 (12) [$(M-2 Me-SiMe_3-CH_2)^+$], 73 (100) ($SiMe_3^+$), 59 (8) ($SiMe_2H^+$); rel. Fläche: 11 (8).

6.2.1.8 Umsetzung von Tetramethylgerman (218)

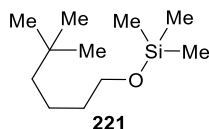


Tetramethylgerman (**218**, 0.14 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.14 mL, 1.70 Äq., 1.70 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.15 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol)] wurden in 3 mL (3 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.52 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlortrimethylsilan (**169**, 0.14 mL, 1.10 Äq., 1.10 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **219**, **220**, **221** und **222** nachgewiesen werden. Lediglich bei der Verwendung des Liganden TMEDA konnte das Produkt **219** in einem Umsatz von 75% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden, wobei nicht alle erwarteten Nebenprodukte detektierbar waren.

Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)

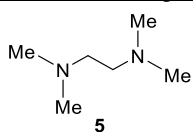


$t_{R,1} = 3.79$ min; m/z (%): 143 (4) [(*M*-Me)⁺], 101 (18) [(*M*-CMe₃)⁺], 73 (100) (SiMe₃⁺), 59 (13) (SiHMe₂⁺), 57 (3) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 39 (28).

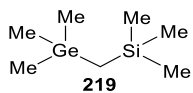


$t_{R,2} = 5.68$ min; m/z (%): 187 (72) [(*M*-Me)⁺], 145 (7) [(*M*-CMe₃)⁺], 131 (18) [(*M*-CH₂CMe₃)⁺], 75 (69) (SiOHMe₂⁺), 73 (53) (SiMe₃⁺), 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (72).

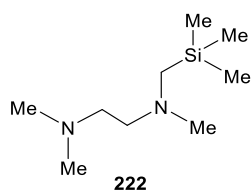
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.49$ min; m/z (%): 116 (5) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 100 (58).

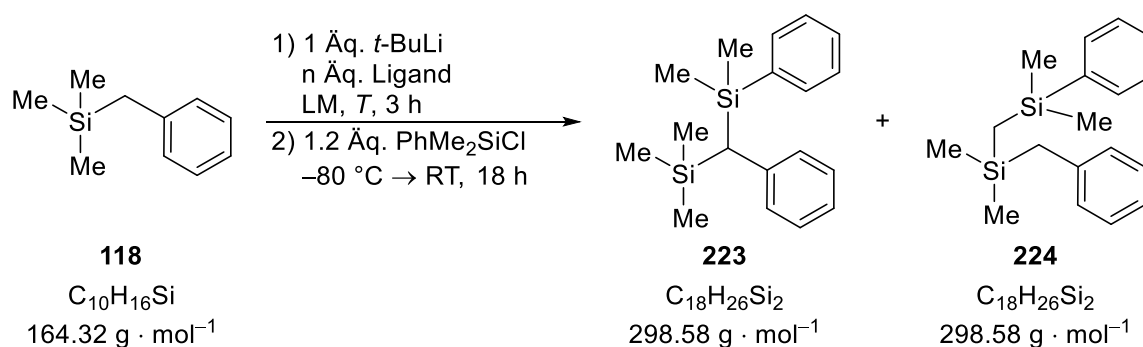


$t_{R,2} = 3.85$ min; m/z (%): 191 (100) [(*M*-Me)⁺], 119 (37) (GeMe₃⁺), 89 (13) (GeMe⁺), 87 (13) (CH₂SiMe₃⁺), 73 (64) (SiMe₃⁺), 59 (17) (SiHMe₂⁺); rel. Fläche: 55 (31).



$t_{R,3} = 5.67$ min; m/z (%): 188 (1) (*M*⁺), 173 (5) [(*M*-Me)⁺], 130 (100) [(*M*-CH₂NMe₂)⁺], 116 (2) [(*M*-(CH₂)₂NMe₂)⁺], 87 (4) (CH₂SiMe₃⁺), 73 (20) (SiMe₃⁺), 59 (27) (SiHMe₂⁺), 58 (36) (CH₂NMe₂⁺); rel. Fläche: 19 (11).

6.2.1.9 Umsetzung von Benzyltrimethylsilan (118)



Benzyltrimethylsilan (**118**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 1.05 mmol) und der jeweilige Ligand [THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.6)] wurden in 5 mL (5 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan oder THF) auf der gewählten Temperatur (-40 °C, -20 °C, 0 °C oder RT) vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.55 mL, 1.00 Äq., 1.05 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden auf der Reaktionstemperatur *T* gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.21 mL, 1.20 Äq., 1.26 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **118**, **158**, **159**, **161**, **163**, **169**, **223**, **224** und **225** nachgewiesen werden.

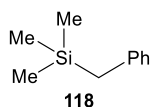
Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.6 gezeigt.

Tabelle 6.6: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

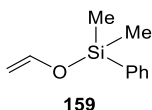
Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	Umsatz ^a [%]	223:224
1	–	–	THF	0	50	>95:5
2	–	–	<i>n</i> -Pentan	0	0	–
3	THF (2.00 Äq.)	0.17 mL, 2.10 mmol	<i>n</i> -Pentan	0	95	95:5
4	THF (4.00 Äq.)	0.34 mL, 4.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	0	85	95:5
5	TMEDA (1.00 Äq.)	0.16 mL, 1.05 mmol	<i>n</i> -Pentan	-40	5	50:50
6	TMEDA (1.00 Äq.)	0.16 mL, 1.05 mmol	<i>n</i> -Pentan	-20	40	60:40
7	TMEDA (1.00 Äq.)	0.16 mL, 1.05 mmol	<i>n</i> -Pentan	0	90	45:55
8	TMEDA (1.00 Äq.)	0.16 mL, 1.05 mmol	<i>n</i> -Pentan	25	40	60:40
9 ^b	TMEDA (2.00 Äq.)	0.32 mL, 2.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	0	95	60:40
10	TMEDA (2.00 Äq.)	0.32 mL, 2.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	0	75	45:55
11	TMEDA (0.19 Äq.)	0.03 mL, 0.20 mmol	<i>n</i> -Pentan	0	25	40:60

^a Bezogen auf die Gesamtzahl der Produkte im Verhältnis zum Edukt. ^b Die verwendeten Mengen an *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan sowie Chlordimethylphenylsilan wurden jeweils auch verdoppelt.

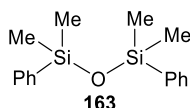
Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

Eintrag 1: GC/EI-MS(+)

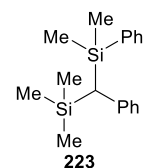
$t_{R,1} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (44) (M^+), 149 (25) [(M -Me) $^+$], 121 (27) [(M -SiMe) $^+$], 91 (80) (Bn $^+$), 89 (10) (Me₃SiCH₂ $^+$), 73 (100) (SiMe₃ $^+$), 65 (19) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 95 (37).



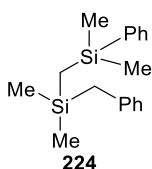
$t_{R,2} = 5.89$ min; m/z (%): 178 (59) (M^+), 163 (92) [(M -Me) $^+$], 135 (72) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (100) (SiHMePh $^+$ und OSiPh $^+$), 77 (27) (Ph $^+$); rel. Fläche: 58 (22).



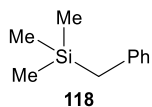
$t_{R,3} = 9.59$ min; m/z (%): 271 (78) [(M -Me) $^+$], 193 (100) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$); rel. Fläche: 2 (1).



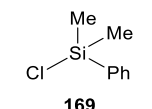
$t_{R,4} = 10.55$ min; m/z (%): 298 (3) (M^+), 283 (3) [(M -Me) $^+$], 210 (14) [(M -SiMe₃-Me) $^+$], 148 (77) [(M -SiMe₂Ph-Me) $^+$], 135 (100) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (10) (SiPh $^+$), 73 (18) (SiMe₃ $^+$); rel. Fläche: 100 (39).



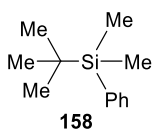
$t_{R,5} = 11.18$ min; m/z (%): 207 (100) [(M -Bn) $^+$], 191 (46) [(M -Bn-Me-H) $^+$], 135 (27) (SiMe₂Ph $^+$), 91 (29) (Bn $^+$); rel. Fläche: 3 (1).

Eintrag 2: GC/EI-MS(+)

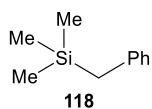
$t_{R,1} = 5.56$ min; m/z (%): 164 (35) (M^+), 149 (21) [(M -Me) $^+$], 121 (22) [(M -SiMe) $^+$], 91 (66) (Bn $^+$), 89 (10) (Me₃SiCH₂ $^+$), 73 (100) (SiMe₃ $^+$), 65 (25) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 100 (65).



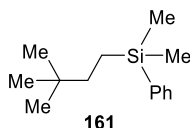
$t_{R,2} = 5.65$ min; m/z (%): 170 (19) (M^+), 155 (100) [(M -Me) $^+$], 135 (4) (SiMe₂Ph $^+$), 63 (13) (SiCl $^+$); rel. Fläche: 50 (32).



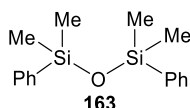
$t_{R,3} = 6.70$ min; m/z (%): 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 105 (15) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (6) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 5 (3).

Eintrag 3: GC/EI-MS(+)

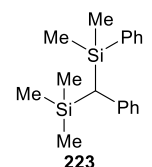
$t_{R,1} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (64) (M^+), 149 (29) [(M -Me) $^+$], 121 (26) [(M -SiMe) $^+$], 91 (54) (Bn $^+$), 89 (5) (Me₃SiCH₂ $^+$), 73 (100) (SiMe₃ $^+$), 65 (21) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 4 (3).



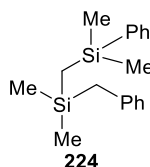
$t_{R,2} = 7.69$ min; m/z (%): 205 (6) [(M -Me) $^+$], 142 (11) [(M -Ph) $^+$], 135 (100) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (15) (SiHMePh $^+$), 105 (5) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 3 (3).



$t_{R,3} = 9.60$ min; m/z (%): 286 (12) (M^+), 271 (100) [(M -Me) $^+$], 193 (93) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (9) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (7) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 2 (1).

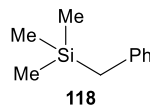


$t_{R,4} = 10.55$ min; m/z (%): 298 (6) (M^+), 283 (5) [(M -Me) $^+$], 210 (13) [(M -SiMe₃-Me) $^+$], 148 (100) [(M -SiMe₂Ph-Me) $^+$], 135 (94) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (10) (SiPh $^+$), 73 (10) (SiMe₃ $^+$); rel. Fläche: 100 (88).

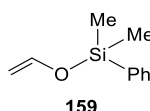


$t_{R,5} = 11.19$ min; m/z (%): 207 (100) [(*M*-Bn)⁺], 191 (31) [(*M*-Bn-Me-H)⁺], 135 (17) (SiMe₂Ph⁺), 91 (4) (Bn⁺); rel. Fläche: 5 (5).

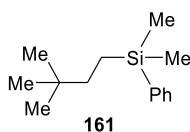
Eintrag 4: GC/EI-MS(+)



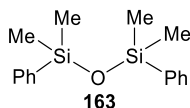
$t_{R,1} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (45) (*M*⁺), 149 (26) [(*M*-Me)⁺], 121 (28) [(*M*-SiMe)⁺], 91 (87) (Bn⁺), 89 (10) (Me₃SiCH₂⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺), 65 (23) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 19 (14).



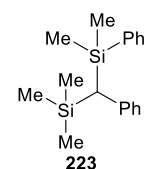
$t_{R,2} = 5.88$ min; m/z (%): 178 (52) (*M*⁺), 163 (89) [(*M*-Me)⁺], 135 (67) (SiMe₂Ph⁺), 121 (100) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 77 (28) (Ph⁺); rel. Fläche: 3 (3).



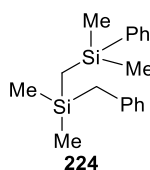
$t_{R,3} = 7.67$ min; m/z (%): 205 (2) [(*M*-Me)⁺], 163 (2) [(*M*-CMe₃)⁺], 142 (9) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (14) (SiHMePh⁺), 105 (12) (SiPh⁺), 57 (7) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 3 (2).



$t_{R,4} = 9.59$ min; m/z (%): 286 (14) (*M*⁺), 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (82) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (8) (SiMe₂Ph⁺), 105 (7) (SiPh⁺); rel. Fläche: 2 (2).

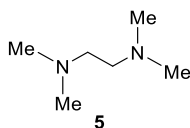


$t_{R,5} = 10.57$ min; m/z (%): 298 (10) (*M*⁺), 283 (8) [(*M*-Me)⁺], 210 (27) [(*M*-SiMe₃-Me)⁺], 148 (67) [(*M*-SiMe₂Ph-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (21) (SiPh⁺), 73 (40) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (76).

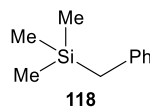


$t_{R,6} = 11.17$ min; m/z (%): 207 (100) [(*M*-Bn)⁺], 191 (43) [(*M*-Bn-Me-H)⁺], 135 (25) (SiMe₂Ph⁺), 91 (16) (Bn⁺); rel. Fläche: 5 (4).

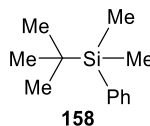
Eintrag 5: GC/EI-MS(+)



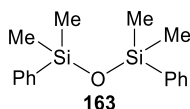
$t_{R,1} = 3.36$ min; m/z (%): 116 (7) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 42 (24).



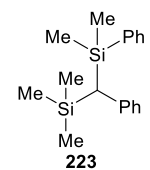
$t_{R,2} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (15) (*M*⁺), 149 (10) [(*M*-Me)⁺], 121 (13) [(*M*-SiMe)⁺], 91 (31) (Bn⁺), 89 (5) (Me₃SiCH₂⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺), 65 (19) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 100 (57).



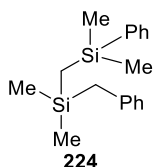
$t_{R,3} = 6.69$ min; m/z (%): 192 (2) (*M*⁺), 135 (100) [(*M*-CMe₃)⁺], 105 (33) [(*M*-CMe₃-2 Me)⁺], 57 (19) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 25 (14).



$t_{R,4} = 9.59$ min; m/z (%): 286 (6) (*M*⁺), 271 (50) [(*M*-Me)⁺], 193 (58) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (29) (SiMe₂Ph⁺), 105 (30) (SiPh⁺), 91 (100) (Hintergrund), 77 (50) (Ph⁺); rel. Fläche: 3 (2).

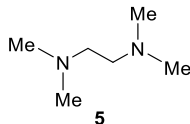


$t_{R,5} = 10.55$ min; m/z (%): 283 (2) [(*M*-Me)⁺], 210 (14) [(*M*-SiMe₃-Me)⁺], 148 (36) [(*M*-SiMe₂Ph-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (40) (SiPh⁺), 73 (98) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 2 (1).

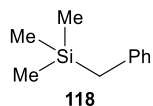


$t_{R,6} = 11.17$ min; m/z (%): 207 (23) [(*M*-Bn)⁺], 191 (12) [(*M*-Bn-Me-H)⁺], 135 (48) (SiMe₂Ph⁺), 91 (100) (Bn⁺); rel. Fläche: 2 (1).

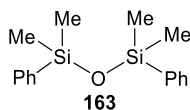
Eintrag 6: GC/EI-MS(+)



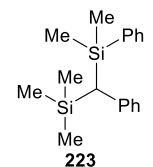
$t_{R,1} = 3.37$ min; m/z (%): 116 (8) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 19 (10).



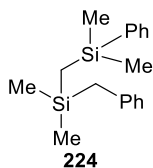
$t_{R,2} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (14) (*M*⁺), 149 (9) [(*M*-Me)⁺], 121 (11) [(*M*-SiMe)⁺], 91 (53) (Bn⁺), 89 (7) (Me₃SiCH₂⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺), 65 (29) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 100 (53).



$t_{R,3} = 9.59$ min; m/z (%): 286 (5) (*M*⁺), 271 (32) [(*M*-Me)⁺], 193 (32) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (26) (SiMe₂Ph⁺), 105 (23) (SiPh⁺), 91 (100) (Hintergrund), 77 (59) (Ph⁺); rel. Fläche: 6 (3).

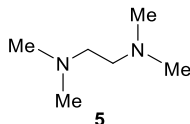


$t_{R,4} = 10.54$ min; m/z (%): 298 (1) (*M*⁺), 283 (1) [(*M*-Me)⁺], 210 (10) [(*M*-SiMe₃-Me)⁺], 148 (31) [(*M*-SiMe₂Ph-Me)⁺], 135 (94) (SiMe₂Ph⁺), 105 (32) (SiPh⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 39 (21).

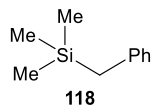


$t_{R,5} = 11.17$ min; m/z (%): 207 (18) [(*M*-Bn)⁺], 191 (9) [(*M*-Bn-Me-H)⁺], 135 (39) (SiMe₂Ph⁺), 91 (100) (Bn⁺), 65 (21) [(Bn-C₂H₂)⁺]; rel. Fläche: 24 (13).

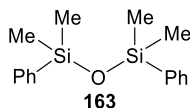
Eintrag 7: GC/EI-MS(+)



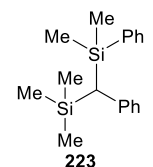
$t_{R,1} = 3.33$ min; m/z (%): 116 (15) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 2 (1).



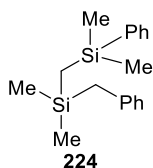
$t_{R,2} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (59) (*M*⁺), 149 (31) [(*M*-Me)⁺], 121 (30) [(*M*-SiMe)⁺], 91 (52) (Bn⁺), 89 (7) (Me₃SiCH₂⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺), 65 (15) (Bn-C₂H₂); rel. Fläche: 17 (8).



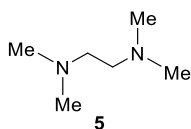
$t_{R,3} = 9.59$ min; m/z (%): 286 (15) (*M*⁺), 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (84) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 135 (13) (SiMe₂Ph⁺), 105 (6) (SiPh⁺); rel. Fläche: 9 (4).



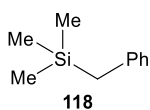
$t_{R,4} = 10.55$ min; m/z (%): 298 (7) (*M*⁺), 283 (6) [(*M*-Me)⁺], 210 (16) [(*M*-SiMe₃-Me)⁺], 148 (99) [(*M*-SiMe₂Ph-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (11) (SiPh⁺), 73 (12) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 82 (39).



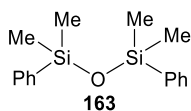
$t_{R,5} = 11.18$ min; m/z (%): 207 (100) [(*M*-Bn)⁺], 191 (40) [(*M*-Bn-Me-H)⁺], 135 (25) (SiMe₂Ph⁺), 91 (12) (Bn⁺), 65 (2) [(Bn-C₂H₂)⁺]; rel. Fläche: 100 (48).

Eintrag 8: GC/EI-MS(+)

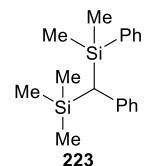
$t_{R,1} = 3.37$ min; m/z (%): 116 (7) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fläche: 23 (9).



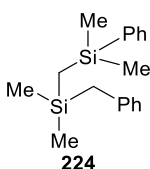
$t_{R,2} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (11) (M^+), 149 (7) [$(M-\text{Me})^+$], 121 (10) [$(M-\text{SiMe})^+$], 91 (62) (Bn^+), 89 (9) ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2^+$), 73 (100) (SiMe_3^+), 65 (32) ($\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2$); rel. Fläche: 100 (41).



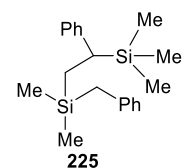
$t_{R,3} = 9.58$ min; m/z (%): 286 (3) (M^+), 271 (28) [$(M-\text{Me})^+$], 193 (29) ($\text{SiHMeOSiMe}_2\text{Ph}^+$), 135 (24) (SiMe_2Ph^+), 105 (20) (SiPh^+), 91 (100) (Hintergrund); rel. Fläche: 6 (2).



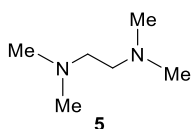
$t_{R,4} = 10.54$ min; m/z (%): 298 (1) (M^+), 283 (1) [$(M-\text{Me})^+$], 210 (9) [$(M-\text{SiMe}_3-\text{Me})^+$], 148 (29) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Ph}-\text{Me})^+$], 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 105 (31) (SiPh^+), 73 (100) (SiMe_3^+); rel. Fläche: 57 (23).



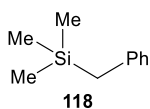
$t_{R,5} = 11.16$ min; m/z (%): 207 (14) [$(M-\text{Bn})^+$], 191 (7) [$(M-\text{Bn}-\text{Me}-\text{H})^+$], 135 (40) (SiMe_2Ph^+), 91 (100) (Bn^+), 65 (21) [$(\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2)^+$]; rel. Fläche: 42 (17).



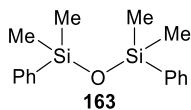
$t_{R,6} = 11.83$ min; m/z (%): 281 (17) [$(M-3\text{ Me})^+$], 249 (1) [$(M-\text{Ph})^+$], 235 (1) [$(M-\text{Bn})^+$], 163 (2) [$(\text{PhCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2^+$ oder $(\text{SiMe}_3\text{CHPh}^+)$], 149 (4) ($\text{PhCH}_2\text{SiMe}_2^+$), 135 (67) ($\text{PhCH}_2\text{SiMeH}^+$), 91 (100) (Bn^+), 73 (57) (SiMe_3^+), 59 (9) (C_5H_5^+); rel. Fläche: 18 (8)

Eintrag 9: GC/EI-MS(+)

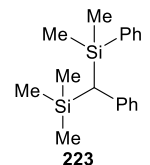
$t_{R,1} = 3.35$ min; m/z (%): 116 (13) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fläche: 14 (7).



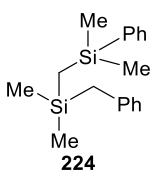
$t_{R,2} = 5.57$ min; m/z (%): 164 (41) (M^+), 121 (35) [$(M-\text{SiMe})^+$], 91 (89) (Bn^+), 73 (100) (SiMe_3^+); rel. Fläche: 7 (4).



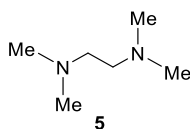
$t_{R,3} = 9.58$ min; m/z (%): 286 (21) (M^+), 271 (96) [$(M-\text{Me})^+$], 193 (100) ($\text{SiHMeOSiMe}_2\text{Ph}^+$), 135 (12) (SiMe_2Ph^+), 105 (6) (SiPh^+); rel. Fläche: 21 (10).



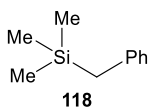
$t_{R,4} = 10.55$ min; m/z (%): 298 (4) (M^+), 283 (3) [$(M-\text{Me})^+$], 210 (13) [$(M-\text{SiMe}_3-\text{Me})^+$], 148 (100) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Ph}-\text{Me})^+$], 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 105 (11) (SiPh^+), 73 (23) (SiMe_3^+); rel. Fläche: 100 (49).



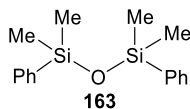
$t_{R,5} = 11.17$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-\text{Bn})^+$], 191 (37) [$(M-\text{Bn}-\text{Me}-\text{H})^+$], 135 (23) (SiMe_2Ph^+), 91 (21) (Bn^+), 65 (2) [$(\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2)^+$]; rel. Fläche: 64 (31).

Eintrag 10: GC/EI-MS(+)

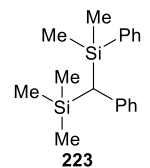
$t_{R,1} = 3.34$ min; m/z (%): 116 (15) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fläche: 86 (24).



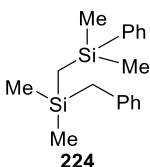
$t_{R,2} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (33) (M^+), 149 (18) [$(M-\text{Me})^+$], 121 (26) [$(M-\text{SiMe})^+$], 91 (64) (Bn^+), 89 (7) ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2^+$), 73 (100) (SiMe_3^+), 65 (15) ($\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2$); rel. Fläche: 60 (17).



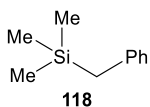
$t_{R,3} = 9.59$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 193 (83) ($\text{SiHMeOSiMe}_2\text{Ph}^+$), 135 (12) (SiMe_2Ph^+), 105 (6) (SiPh^+); rel. Fläche: 23 (7).



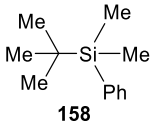
$t_{R,4} = 10.54$ min; m/z (%): 298 (4) (M^+), 283 (3) [$(M-\text{Me})^+$], 210 (11) [$(M-\text{SiMe}_3-\text{Me})^+$], 148 (86) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Ph}-\text{Me})^+$], 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 105 (12) (SiPh^+), 73 (23) (SiMe_3^+); rel. Fläche: 86 (24).



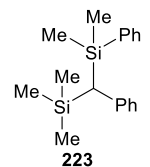
$t_{R,5} = 11.17$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-\text{Bn})^+$], 191 (43) [$(M-\text{Bn}-\text{Me}-\text{H})^+$], 135 (31) (SiMe_2Ph^+), 91 (21) (Bn^+), 65 (4) [$(\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2)^+$]; rel. Fläche: 100 (28).

Eintrag 11: GC/EI-MS(+)

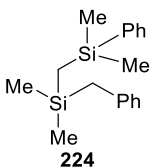
$t_{R,1} = 5.55$ min; m/z (%): 164 (37) (M^+), 149 (18) [$(M-\text{Me})^+$], 121 (22) [$(M-\text{SiMe})^+$], 91 (62) (Bn^+), 89 (7) ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2^+$), 73 (100) (SiMe_3^+), 65 (19) ($\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2$); rel. Fläche: 100 (70).



$t_{R,2} = 6.70$ min; m/z (%): 135 (100) [$(M-\text{CMe}_3)^+$], 105 (21) [$(M-\text{CMe}_3-2\text{Me})^+$], 57 (15) (CMe_3^+); rel. Fläche: 6 (4).

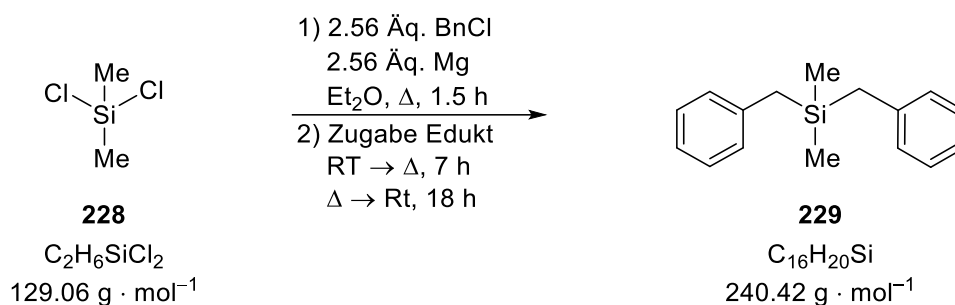


$t_{R,3} = 10.55$ min; m/z (%): 298 (6) (M^+), 210 (11) [$(M-\text{SiMe}_3-\text{Me})^+$], 148 (98) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Ph}-\text{Me})^+$], 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 105 (15) (SiPh^+), 73 (16) (SiMe_3^+); rel. Fläche: 14 (10).



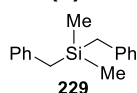
$t_{R,4} = 11.17$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-\text{Bn})^+$], 191 (30) [$(M-\text{Bn}-\text{Me}-\text{H})^+$], 135 (28) (SiMe_2Ph^+), 91 (17) (Bn^+); rel. Fläche: 23 (16).

6.2.1.10 Synthese von Dibenzyl dimethylsilan (229)



Magnesiumspäne (625 mg, 2.56 Äq., 25.7 mmol) wurden mit 25 mL Diethylether überschichtet und eine Lösung von Benzylchlorid (3.00 mL, 2.56 Äq., 25.7 mmol) in 25 mL Diethylether bei Raumtemperatur hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch bis zur Lösung der Magnesiumspäne für anderthalb Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Reaktionslösung wurde Dichlordimethylsilan (**228**, 1.22 mL, 1.00 Äq., 10.04 mmol) gegeben. Anschließend wurde die Lösung für sieben Stunden zum Rückfluss erhitzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde mit einer 2 M wässrigen Salzsäurelösung (100 mL) versetzt und drei Mal mit Diethylether extrahiert (je 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Nach destillativer Aufarbeitung (110 °C, 0.46 mbar) konnte **229** in einer Ausbeute von 30% (715 mg, 2.97 mmol) aus kaltem Ethanol (-30 °C) gefällt werden.

GC/EI-MS(+): 80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min); Aufheizrate 40 °C min⁻¹



$t_R = 5.27$ min; m/z (%): 240 (27) (M^+), 149 (100) [$(M-Bn)^+$], 121 (96) [$(M-SiBn)^+$], 91 (24) (Bn^+), 65 (11) [$(Bn-C_2H_2)^+$].

¹H-NMR

(600.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.05$ (s, 6H; SiCH₃), 2.11 (s, 4H, SiCH₂), 7.00 (m, 4H; CH₂Ph-*H*_{ortho}), 7.09 (m, 2H; CH₂Ph-*H*_{para}), 7.22 (m, 4H; CH₂Ph-*H*_{meta}) ppm.

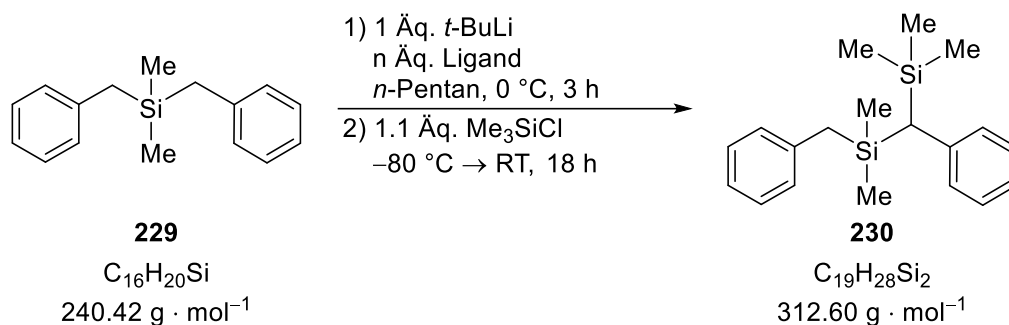
{¹H}-¹³C-NMR

(150.9 MHz, CDCl₃): $\delta = -3.9$ (2C; SiCH₃), 25.2 (2C; SiCH₂), 124.0 (2C; CH₂Ph-*C*_{para}), 128.2 (4C; CH₂Ph-*C*_{ortho}), 128.2 (4C; CH₂Ph-*C*_{meta}), 139.9 (2C; CH₂Ph-*C*_{ipso}) ppm.

{¹H}-²⁹Si-NMR

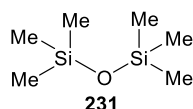
[79.5 MHz (400.3 MHz Spektrometer), CDCl₃]: $\delta = 1.8$ (1Si) ppm.

6.2.1.11 Umsetzung von Dibenzyl dimethylsilan (229)

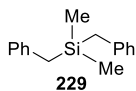


Dibenzyl dimethylsilan (**228**, 288 mg, 1.00 Äq., 1.20 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.17 mL, 1.70 Äq., 2.04 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.18 mL, 1.00 Äq., 1.20 mmol)] wurden in 5 mL (5 mL/mmol) *n*-Pentan auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.70 mL, 1.00 Äq., 1.20 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Chlortrimethylsilan (**169**, 0.17 mL, 1.1 Äq., 1.32 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **229**, **230** und **231** nachgewiesen werden. Lediglich bei der Verwendung des Liganden TMEDA konnte das Produkt **230** in einem Umsatz von 35% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden, wobei nicht alle erwarteten Nebenprodukte detektierbar waren.

Mit THF als Ligand: **GC/EI-MS(+)**: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $270 \text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min); Aufheizrate $40 \text{ }^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$

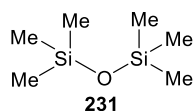


$t_{R,1} = 3.65 \text{ min}$; m/z (%): 147 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 131 (6) [$(M-2 \text{ Me}+\text{H})^+$], 73 (15) (SiMe_3^+), 59 (3) (SiHMe_2^+); rel. Fläche: 32 (24).

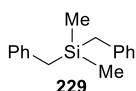


$t_{R,2} = 5.27 \text{ min}$; m/z (%): 240 (9) (M^+), 149 (100) [$(M-\text{Bn})^+$], 121 (48) [$(M-\text{SiBn})^+$], 91 (15) (Bn^+), 65 (7) [$(\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2)^+$]; rel. Fläche: 100 (76).

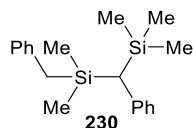
Mit TMEDA als Ligand: **GC/EI-MS(+)**: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $270 \text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min); Aufheizrate $40 \text{ }^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$



$t_{R,1} = 3.65 \text{ min}$; m/z (%): 147 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 131 (5) [$(M-2 \text{ Me}+\text{H})^+$], 73 (18) (SiMe_3^+), 59 (3) (SiHMe_2^+); rel. Fläche: 20 (12).

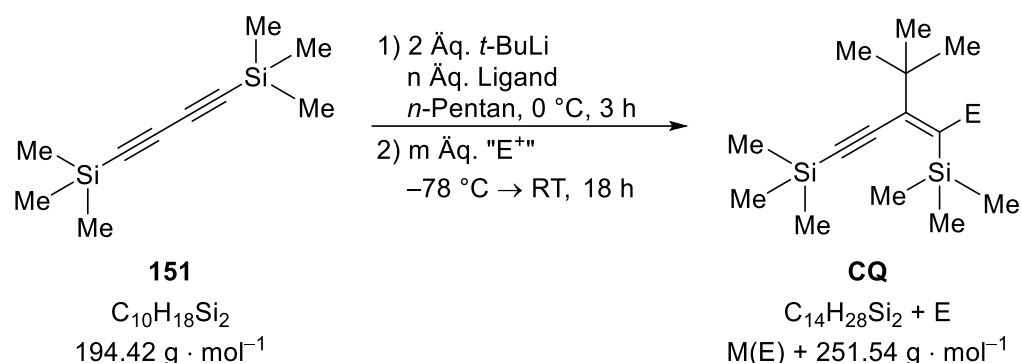


$t_{R,2} = 5.27 \text{ min}$; m/z (%): 240 (10) (M^+), 149 (100) [$(M-\text{Bn})^+$], 121 (45) [$(M-\text{SiBn})^+$], 91 (13) (Bn^+), 65 (6) [$(\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2)^+$]; rel. Fläche: 100 (59).



$t_{R,3} = 5.91 \text{ min}$; m/z (%): 312 (6) (M^+), 297 (6) [$(M-\text{Me})^+$], 221 (100) [$(M-\text{Bn})^+$], 149 (29) (SiMe_2Bn^+), 148 (25) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Bn}-\text{Me})^+$ und $(M-\text{Bn}-\text{SiMe}_3)^+$], 135 (35) (SiMeBnH^+), 121 (27) [$(M-\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)\text{Ph})^+$], 91 (9) (Bn^+), 73 (39) (SiMe_3^+), 65 (3) [$(\text{Bn}-\text{C}_2\text{H}_2)^+$], 59 (7) (SiHMe_2^+); rel. Fläche: 50 (30).

6.2.1.12 Umsetzung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**)



1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (**151**, 144 mg, 1.00 Äq., 0.75 mmol) und der jeweilige Ligand [THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.7)] wurden in 6 mL (8 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.79 mL, 2.00 Äq., 1.50 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei –80 °C mit dem verwendeten Elektrophil [Chlordimethylphenylsilan oder Methanol-*d*₄ (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.7)] umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **158**, **161**, **162**, **163**, **245**, **246**, **247**, **248**, **249**, **250** und **251** nachgewiesen werden.

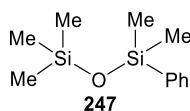
Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.7 gezeigt.

Tabelle 6.7: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

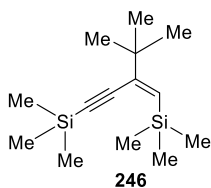
Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Elektrophil	Elektrophilmenge	Umsatz ^a [%]
1	THF (4.00 Äq.)	0.24 mL, 3.00 mmol	PhMe ₂ SiCl (2.4 Äq.)	0.30 mL 1.80 mmol	70
2^b	THF (2.00 Äq.)	0.12 mL, 1.50 mmol	Methanol- <i>d</i> ₄ (1.28 Äq.)	0.04 mL 0.96 mmol	– ^c
3	THF (4.00 Äq.)	0.24 mL, 3.00 mmol	Methanol- <i>d</i> ₄ (2.56 Äq.)	0.08 mL 1.92 mmol	– ^c
4	TMEDA (2.00 Äq.)	0.23 mL, 1.50 mmol	PhMe ₂ SiCl (2.4 Äq.)	0.30 mL 1.80 mmol	>95
5^b	TMEDA (1.00 Äq.)	0.12 mL, 0.75 mmol	Methanol- <i>d</i> ₄ (1.28 Äq.)	0.04 mL 0.96 mmol	– ^c
6	TMEDA (2.00 Äq.)	0.23 mL, 1.50 mmol	Methanol- <i>d</i> ₄ (2.56 Äq.)	0.08 mL 1.92 mmol	– ^c

^a Bezogen auf die Gesamtzahl der Additionsprodukte im Verhältnis zu den Nebenprodukten. ^b Die verwendeten Mengen an *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan wurden jeweils auch halbiert. ^c Auf Grund des Elektrophils sind keine Nebenprodukte detektierbar, was eine Bestimmung des Umsatzes unmöglich macht.

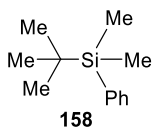
Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung. Das tiefgestellte *i* repräsentiert die wahrscheinlichste Verbindung. Eine klare Zuordnung war hier nicht möglich und Isomere Verbindungen sind ebenfalls denkbar.

Eintrag 1: GC/EI-MS(+)

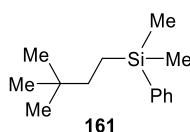
$t_{R,1} = 6.20$ min; m/z (%): 224 (2) (M^+), 209 (100) [(M -Me) $^+$], 135 (9) (SiMe₂Ph $^+$), 89 (3) (SiMe₃O $^+$), 73 (3) (SiMe₃ $^+$); rel. Fläche: 11 (6).



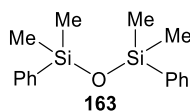
$t_{R,2} = 6.48$ min; m/z (%): 252 (35) (M^+), 237 (100) [(M -Me) $^+$], 195 (32) [(M -*t*-Bu) $^+$], 178 (53) [(M -HSiMe₃) $^+$], 163 (55) [(M -HSiMe₃-Me) $^+$], 155 (81) [(M -CCSiMe₃) $^+$ und Me₃SiCCSiMe₂ $^+$], 149 (40) [(M -SiMe₄-Me) $^+$], 97 (21) (CCSiMe₃ $^+$), 73 (90) (SiMe₃ $^+$), 59 (7) (SiMe₂H $^+$), 57 (10) (*t*-Bu $^+$); rel. Fläche: 30 (15).



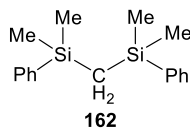
$t_{R,3} = 6.70$ min; m/z (%): 192 (3) (M^+), 135 (100) [(M -CMe₃) $^+$], 105 (7) [(M -CMe₃-2 Me) $^+$], 57 (2) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 20 (10).



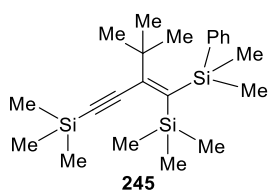
$t_{R,4} = 7.67$ min; m/z (%): 205 (2) [(M -Me) $^+$], 163 (4) [(M -CMe₃) $^+$], 142 (11) [(M -Ph) $^+$], 135 (100) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (13) (SiHMePh $^+$), 105 (5) (SiPh $^+$), 57 (2) (CMe₃ $^+$); rel. Fläche: 17 (8).



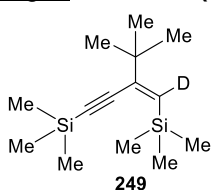
$t_{R,5} = 9.60$ min; m/z (%): 286 (13) (M^+), 271 (100) [(M -Me) $^+$], 193 (86) (SiHMeOSiMe₂Ph $^+$), 135 (9) (SiMe₂Ph $^+$), 105 (4) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 20 (10).



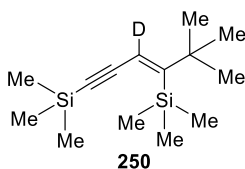
$t_{R,6} = 11.55$ min; m/z (%): 269 (100) [(M -Me) $^+$], 253 (4) [(M -2 Me-H) $^+$], 239 (5) [(M -3 Me) $^+$], 191 (79) [(M -Me-Ph-H) $^+$], 175 (8) [(M -2 Me-Ph-2 H) $^+$], 135 (25) (SiMe₂Ph $^+$), 121 (4) (SiHMePh $^+$), 105 (10) (SiPh $^+$); rel. Fläche: 5 (2).



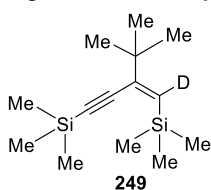
$t_{R,7} = 11.82$ min; m/z (%): 386 (17) (M^+), 371 (3) [(M -Me) $^+$], 329 (11) [(M -*t*-Bu) $^+$], 309 (8) [(M -Ph) $^+$], 241 (27) [(M -SiMe₄-*t*-Bu) $^+$], 225 (11) [(M -SiMe₄-SiMe₃) $^+$], 179 (11) [(M -SiMe₂Ph-Me-*t*-Bu) $^+$ und (M -SiMe₃-Ph-*t*-Bu) $^+$], 163 (21) [(M -SiMe₂Ph-SiMe₃-Me) $^+$ und (M -2 SiMe₃-Ph) $^+$], 159 (19) (CCSiMe₂Ph $^+$), 155 (12) [(M -CCSiMe₃-SiMe₂Ph+H) $^+$], 135 (100) (SiMe₂Ph $^+$), 97 (4) (CCSiMe₃ $^+$), 73 (22) (SiMe₃ $^+$), 57 (1) (*t*-Bu $^+$); rel. Fläche: 100 (49).

Eintrag 2: GC/EI-MS(+)

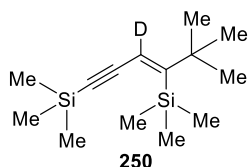
$t_{R,1} = 6.47$ min; m/z (%): 253 (4) (M^+), 238 (13) [(M -Me) $^+$], 196 (4) [(M -*t*-Bu) $^+$], 179 (7) [(M -HSiMe₃) $^+$], 164 (7) [(M -HSiMe₃-Me) $^+$], 155 (15) (Me₃SiCCSiMe₂ $^+$), 150 (9) [(M -SiMe₄-Me) $^+$], 97 (13) (CCSiMe₃ $^+$), 73 (100) (SiMe₃ $^+$), 59 (14) (SiMe₂H $^+$), 57 (28) (*t*-Bu $^+$); rel. Fläche: 100 (86).



$t_{R,2} = 7.69$ min; m/z (%): 253 (2) (M^+), 238 (2) [(M -Me) $^+$], 165 (12) [(M -SiMe₄) $^+$], 150 (19) [(M -SiMe₄-Me) $^+$], 97 (7) (CCSiMe₃ $^+$), 73 (100) (SiMe₃ $^+$), 59 (8) (SiMe₂H $^+$), 57 (4) (*t*-Bu $^+$); rel. Fläche: 16 (14).

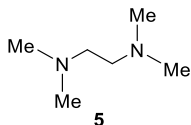
Eintrag 3: GC/EI-MS(+)

$t_{R,1} = 6.47$ min; m/z (%): 253 (4) (M^+), 238 (12) [(M -Me) $^+$], 196 (3) [(M -*t*-Bu) $^+$], 179 (6) [(M -HSiMe₃) $^+$], 164 (6) [(M -HSiMe₃-Me) $^+$], 155 (14) (Me₃SiCCSiMe₂ $^+$), 150 (9) [(M -SiMe₄-Me) $^+$], 97 (12) (CCSiMe₃ $^+$), 73 (100) (SiMe₃ $^+$), 59 (15) (SiMe₂H $^+$), 57 (33) (*t*-Bu $^+$); rel. Fläche: 100 (84).

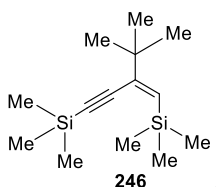


$t_{R,2} = 7.69$ min; m/z (%): 253 (2) (M^+), 238 (2) [$(M-Me)^+$], 165 (10) [$(M-SiMe_4)^+$], 150 (18) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 97 (5) ($CCSiMe_3^+$), 73 (100) ($SiMe_3^+$), 59 (8) ($SiMe_2H^+$), 57 (6) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 19 (16).

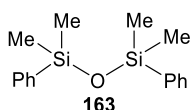
Eintrag 4: GC/EI-MS(+)



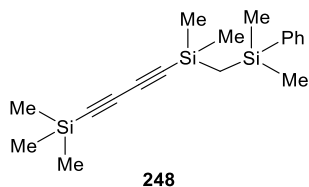
$t_{R,1} = 3.34$ min; m/z (%): 116 (27) (M^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 5 (3).



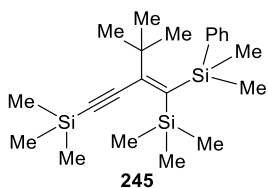
$t_{R,2} = 6.50$ min; m/z (%): 252 (29) (M^+), 237 (72) [$(M-Me)^+$], 195 (50) [$(M-t-Bu)^+$], 178 (61) [$(M-HSiMe_3)^+$], 163 (64) [$(M-HSiMe_3-Me)^+$], 155 (53) [$(M-CCSiMe_3)^+$ und $Me_3SiCCSiMe_2^+$], 149 (29) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 73 (100) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 11 (6).



$t_{R,3} = 9.60$ min; m/z (%): 286 (12) (M^+), 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (85) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (10) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (5) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 48 (28).

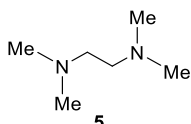


$t_{R,4} = 11.40$ min; m/z (%): 313 (17) [$(M-Me)^+$], 299 (16) [$(M-2 Me+H)^+$], 297 (14) [$(M-2 Me-H)^+$], 241 (100) [$(M-SiMe_4+H)^+$], 207 (33) [$(M-CCCCSiMe_3)^+$], 191 (78) [$(M-CCCCSiMe_3-Me-H)^+$], 177 (18) ($SiCH_2SiMe_2Ph^+$), 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 73 (64) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 11 (6).

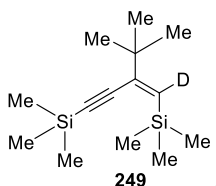


$t_{R,5} = 11.82$ min; m/z (%): 386 (16) (M^+), 371 (3) [$(M-Me)^+$], 329 (12) [$(M-t-Bu)^+$], 309 (8) [$(M-Ph)^+$], 241 (25) [$(M-SiMe_4-t-Bu)^+$], 225 (10) [$(M-SiMe_4-SiMe_3)^+$], 179 (11) [$(M-SiMe_2Ph-Me-t-Bu)^+$ und $(M-SiMe_3-Ph-t-Bu)^+$], 163 (26) [$(M-SiMe_2Ph-SiMe_3-Me)^+$ und $(M-2 SiMe_3-Ph)^+$], 159 (17) ($CCSiMe_2Ph^+$), 155 (11) [$(M-CCSiMe_3-SiMe_2Ph+H)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 97 (6) ($CCSiMe_3^+$), 73 (23) ($SiMe_3^+$), 57 (2) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 100 (57).

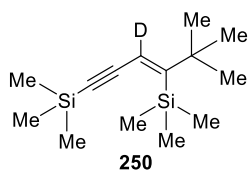
Eintrag 5: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.35$ min; m/z (%): 116 (7) (M^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 56 (32).

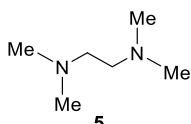


$t_{R,2} = 6.47$ min; m/z (%): 253 (6) (M^+), 238 (18) [$(M-Me)^+$], 196 (5) [$(M-t-Bu)^+$], 179 (9) [$(M-HSiMe_3)^+$], 164 (10) [$(M-HSiMe_3-Me)^+$], 155 (21) ($Me_3SiCCSiMe_2^+$), 150 (10) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 97 (15) ($CCSiMe_3^+$), 73 (100) ($SiMe_3^+$), 59 (11) ($SiMe_2H^+$), 57 (16) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 100 (57).

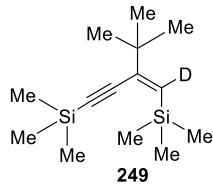


$t_{R,3} = 7.68$ min; m/z (%): 253 (4) (M^+), 238 (3) [$(M-Me)^+$], 165 (16) [$(M-SiMe_4)^+$], 150 (22) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 97 (7) ($CCSiMe_3^+$), 73 (100) ($SiMe_3^+$), 59 (9) ($SiMe_2H^+$), 57 (5) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 20 (11).

Eintrag 6: GC/EI-MS(+)

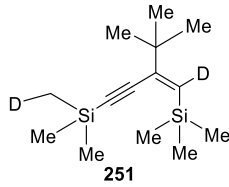


$t_{R,1} = 3.35$ min; m/z (%): 116 (6) (M^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 100 (62).



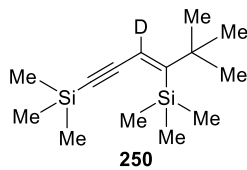
i

$t_{R,2} = 6.47$ min; m/z (%): 253 (4) (M^+), 238 (15) [$(M-Me)^+$], 196 (4) [$(M-t-Bu)^+$], 179 (8) [$(M-HSiMe_3)^+$], 164 (9) [$(M-HSiMe_3-Me)^+$], 155 (15) ($Me_3SiCCSiMe_2^+$), 150 (10) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 97 (14) ($CCSiMe_3^+$), 73 (100) ($SiMe_3^+$), 59 (13) ($SiMe_2H^+$), 57 (24) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 40 (25).



i

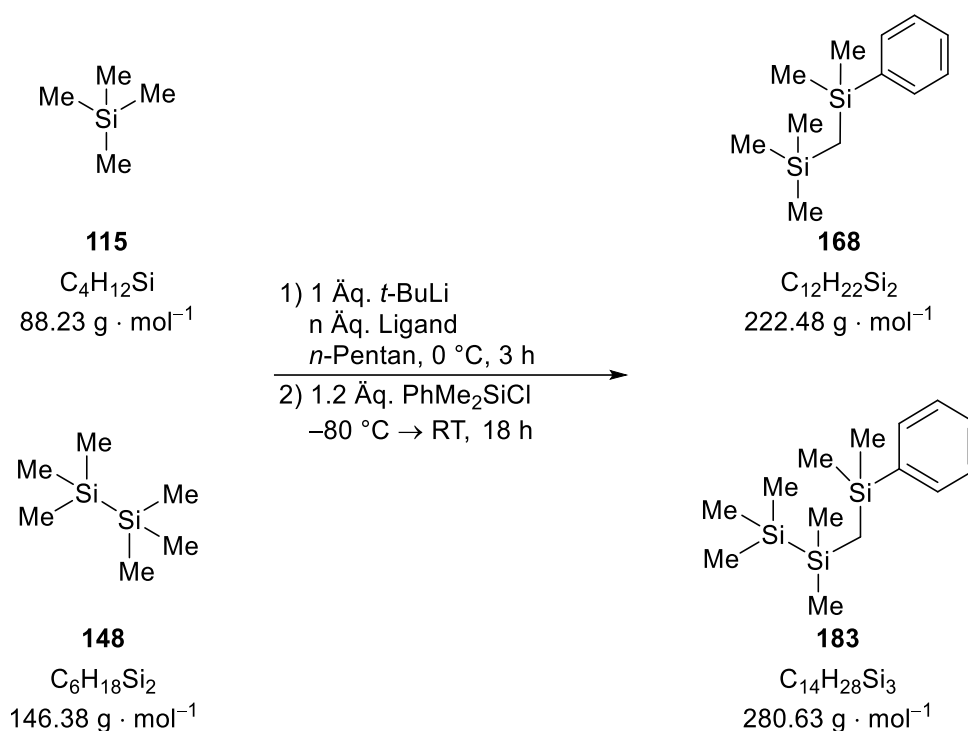
$t_{R,3} = 7.28$ min; m/z (%): 254 (4) (M^+), 239 (17) [$(M-Me)^+$], 197 (4) [$(M-t-Bu)^+$], 180 (8) [$(M-HSiMe_3)^+$], 165 (8) [$(M-HSiMe_3-Me)^+$], 156 (17) [$CH_2D(Me_2)SiCCSiMe_2^+$], 151 (7) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 150 (8) [$(M-SiMe_3CH_2D-Me)^+$], 98 (10) ($CCSiMe_2CH_2D^+$), 97 (10) ($CCSiMe_3^+$), 74 (64) ($SiMe_2CH_2D^+$), 73 (100) ($SiMe_3^+$), 60 (14) ($SiMe_2D^+$), 59 (29) ($SiMe_2H^+$), 57 (19) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 6 (4).



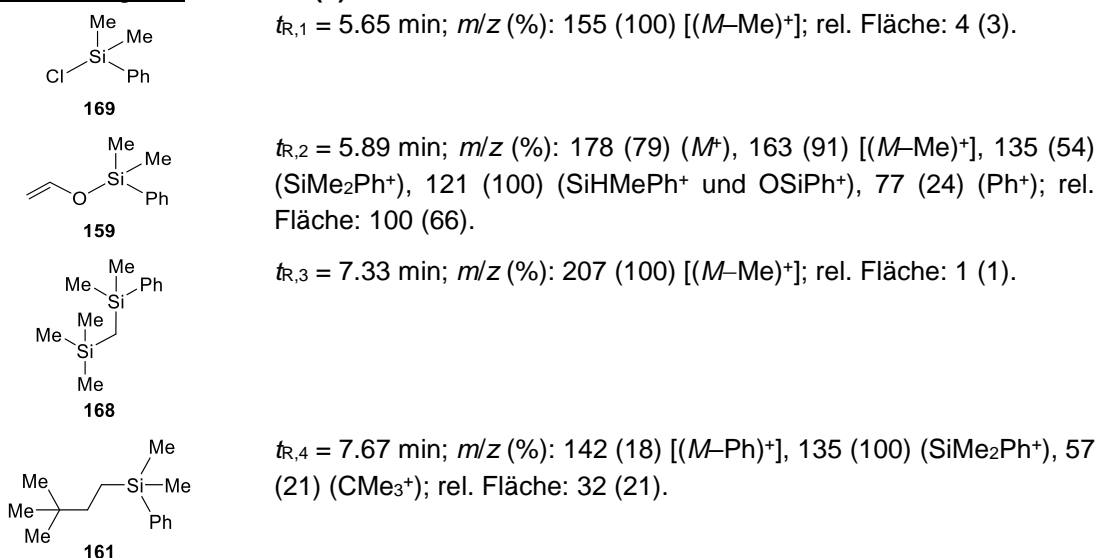
i

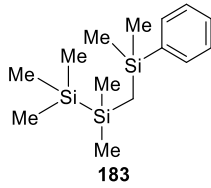
$t_{R,4} = 7.68$ min; m/z (%): 253 (3) (M^+), 238 (3) [$(M-Me)^+$], 165 (14) [$(M-SiMe_4)^+$], 150 (23) [$(M-SiMe_4-Me)^+$], 97 (6) ($CCSiMe_3^+$), 73 (100) ($SiMe_3^+$), 59 (9) ($SiMe_2H^+$), 57 (6) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 14 (9).

6.2.1.13 Umsetzung von TMS (115) neben Hexamethyldisilan (148)



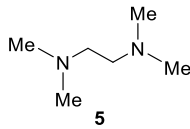
Tetramethylsilan (**115**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 1.47 mmol), Hexamethyldisilan (**148**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 1.47 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.24 mL, 2.00 Äq., 2.94 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.22 mL, 1.00 Äq., 1.47 mmol)] wurden in 5 mL (3 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.87 mL, 1.00 Äq., 1.47 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.29 mL, 1.20 Äq., 1.76 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **159**, **161**, **163**, **168**, **169** und **183** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung des Liganden THF konnte das Produkt **183** in einem Umsatz von 10% und Spuren von Produkt **168** in einem Umsatz von <5% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden. Der Umsatz bei Verwendung von TMEDA lag für **183** bei 90% und für **168** bei 10%.

Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)

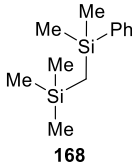


$t_{R,5} = 8.96$ min; m/z (%): 207 (100) [(M -SiMe₃)⁺], 191 (23) [(M -SiMe₃-Me-H)⁺], 73 (17) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 13 (9).

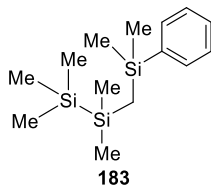
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



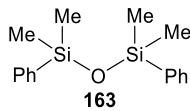
$t_{R,1} = 3.35$ min; m/z (%): 116 (15) (M^+), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 35 (24).



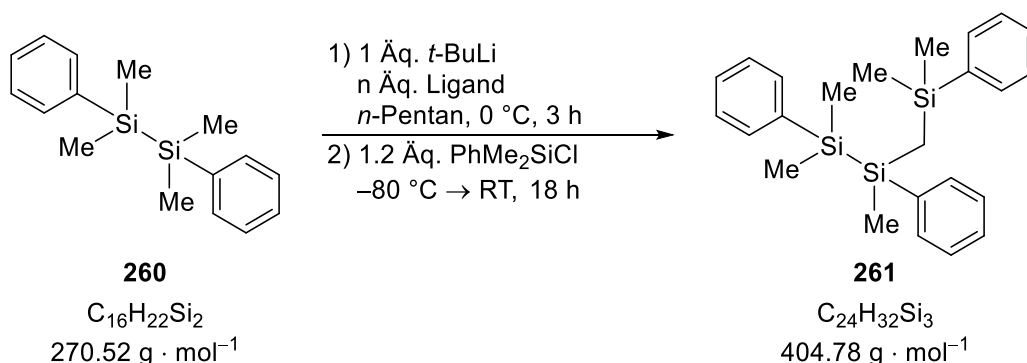
$t_{R,2} = 7.33$ min; m/z (%): 207 (100) [(M -Me)⁺], 191 (15) [(M -2 Me-H)⁺], 135 (39) [(PhMe₂Si)⁺], 121 (12) (SiHMePh⁺), 105 (13) (SiPh⁺), 73 (32) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 11 (7).



$t_{R,3} = 8.96$ min; m/z (%): 265 (2) [(M -Me)⁺], 207 (69) [(M -SiMe₃)⁺], 191 (66) [(M -SiMe₃-Me-H)⁺], 177 (39) [(M -SiMe₃-2 Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (12) (SiPh⁺), 73 (91) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (68).

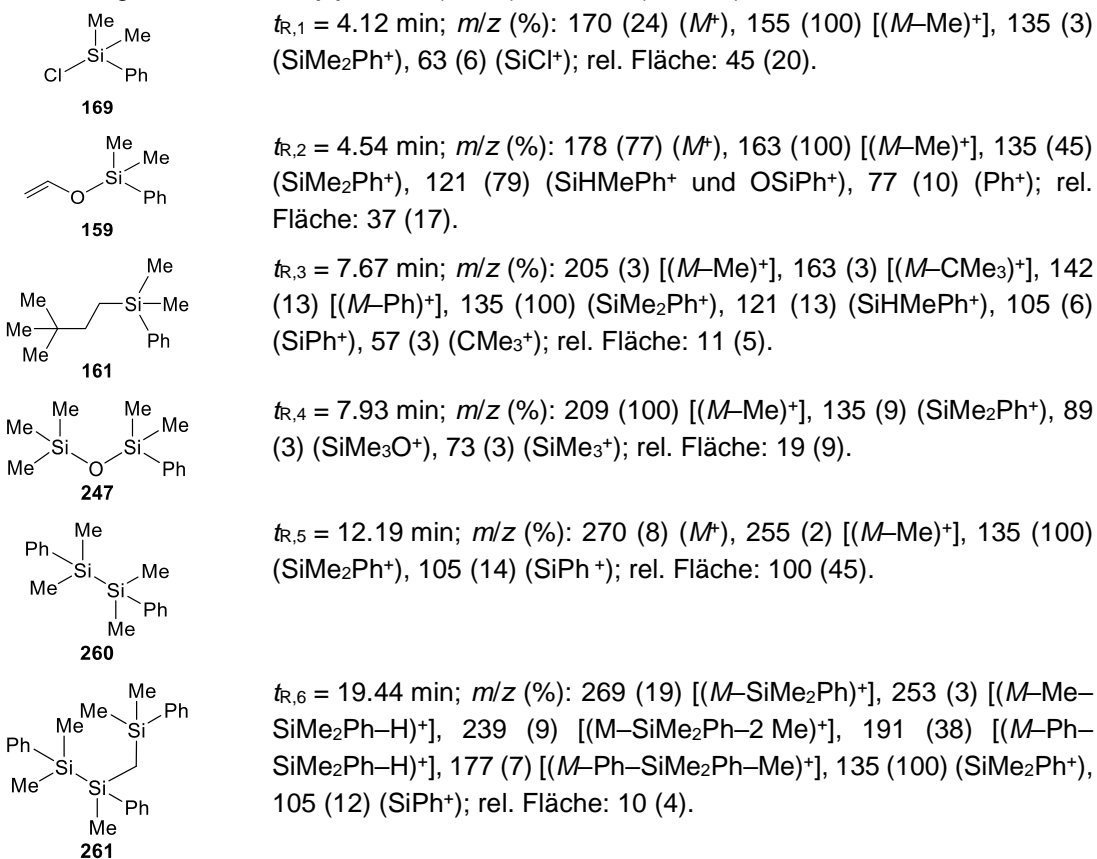


$t_{R,4} = 9.59$ min; m/z (%): 271 (100) [(M -Me)⁺]; rel. Fläche: 2 (1).

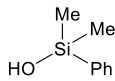
6.2.1.14 Umsetzung von Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**)


Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**, 265 mg, 1.00 Äq., 0.98 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.16 mL, 2.00 Äq., 1.96 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.15 mL, 1 Äq., 0.98 mmol)] wurden in 5 mL (5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.52 mL, 1.00 Äq., 0.98 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.20 mL, 1.20 Äq., 1.03 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **159**, **161**, **163**, **169**, **170**, **260** und **261** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung des Liganden THF konnte das Produkt **261** in einem Umsatz von 10% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden. Der Umsatz bei Verwendung von TMEDA lag bei 80%.

Mit THF als Ligand: **GC/EI-MS(+)**: 80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min); Aufheizrate 10 °C min⁻¹

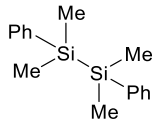


Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+): 80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min); Aufheizrate 10 °C min⁻¹



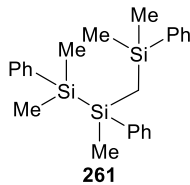
170

$t_{R,1} = 4.27$ min; m/z (%): 152 (11) (M^+), 137 (100) [($M-Me$)⁺], 77 (6) (Ph^+); rel. Fläche: 15 (11).



260

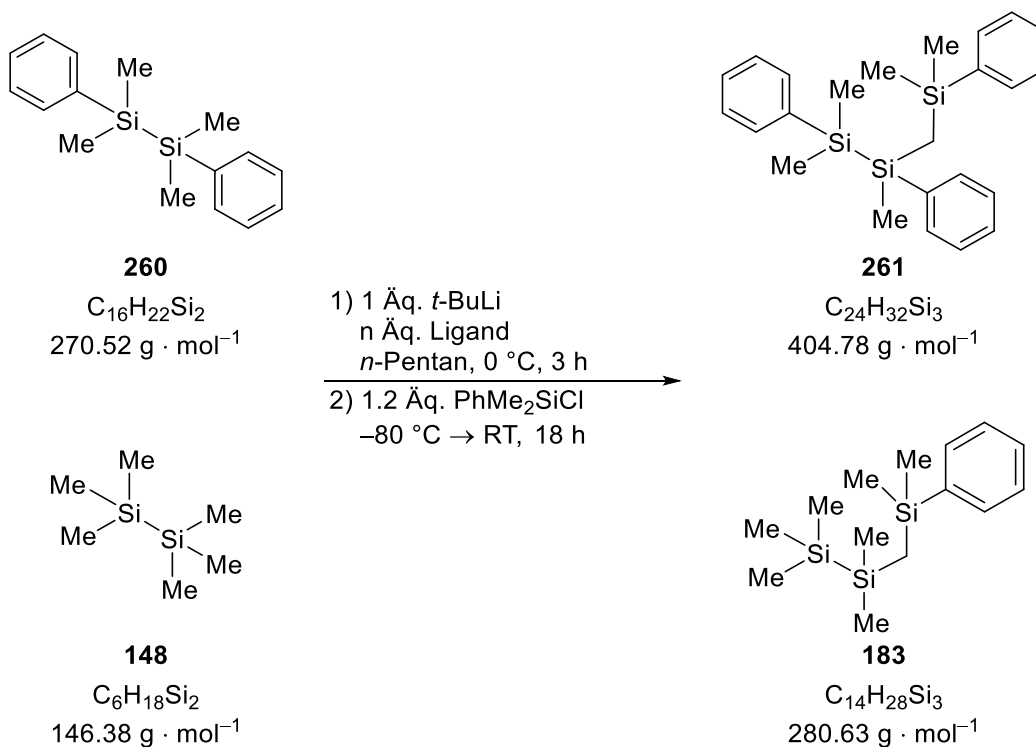
$t_{R,2} = 12.18$ min; m/z (%): 270 (5) (M^+), 255 (1) [($M-Me$)⁺], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (17) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 24 (17).



261

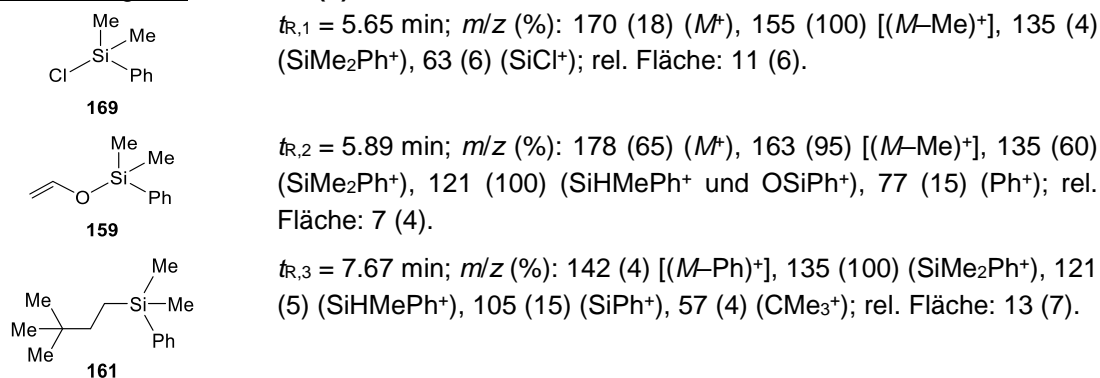
$t_{R,3} = 19.46$ min; m/z (%): 269 (42) [($M-SiMe_2Ph$)⁺], 253 (8) [($M-Me-SiMe_2Ph-H$)⁺], 239 (16) [($M-SiMe_2Ph-2 Me$)⁺], 191 (66) [($M-Ph-SiMe_2Ph-H$)⁺], 177 (13) [($M-Ph-SiMe_2Ph-Me$)⁺], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (10) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 100 (72).

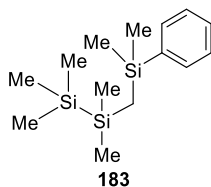
6.2.1.15 Umsetzung von Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**) neben Hexamethyldisilan (**148**)



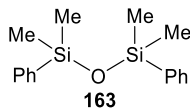
Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**260**, 265 mg, 1.00 Äq., 0.98 mmol), Hexamethyldisilan (**148**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 0.98 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.16 mL, 2.00 Äq., 1.96 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.15 mL, 1.00 Äq., 0.98 mmol)] wurden in 5 mL (5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.52 mL, 1.00 Äq., 0.98 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.20 mL, 1.20 Äq., 1.03 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **159**, **161**, **163**, **169**, **183**, **260** und **261** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung des Liganden THF konnte das Produkt **261** in einem Umsatz von 65% und Spuren von Produkt **183** in einem Umsatz von <5% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden. Der Umsatz bei Verwendung von TMEDA lag für **261** bei 85% und für **183** bei <5%.

Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)

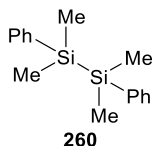




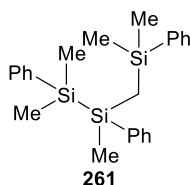
$t_{R,4} = 8.95$ min; m/z (%): 207 (100) [(*M*-SiMe₃)⁺], 191 (28) [(*M*-SiMe₃-Me-H)⁺], 73 (34) (SiMe₃⁺); in Spuren: rel. Fläche: <1 (<1).



$t_{R,5} = 9.58$ min; m/z (%): 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (49) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺); in Spuren: rel. Fläche: <1 (<1).

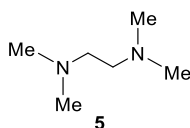


$t_{R,6} = 10.07$ min; m/z (%): 270 (5) (*M*⁺), 255 (1) [(*M*-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (21) (SiPh⁺); rel. Fläche: 57 (30).

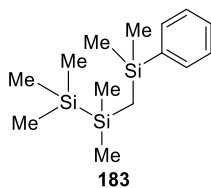


$t_{R,7} = 13.88$ min; m/z (%): 404 (1) (*M*⁺), 269 (17) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 253 (7) [(*M*-Me-SiMe₂Ph-H)⁺], 239 (16) [(*M*-SiMe₂Ph-2 Me)⁺], 191 (40) [(*M*-Ph-SiMe₂Ph-H)⁺], 177 (9) [(*M*-Ph-SiMe₂Ph-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (12) (SiPh⁺); rel. Fläche: 100 (53).

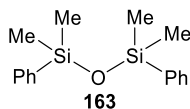
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



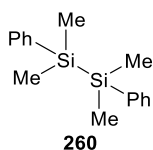
$t_{R,1} = 3.34$ min; m/z (%): 116 (10) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 25 (17).



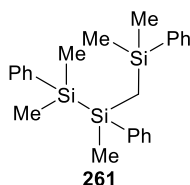
$t_{R,2} = 8.96$ min; m/z (%): 207 (31) [(*M*-SiMe₃)⁺], 191 (39) [(*M*-SiMe₃-Me-H)⁺], 177 (22) [(*M*-SiMe₃-2 Me)⁺], 135 (70) (SiMe₂Ph⁺), 105 (12) (SiPh⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 3 (2).



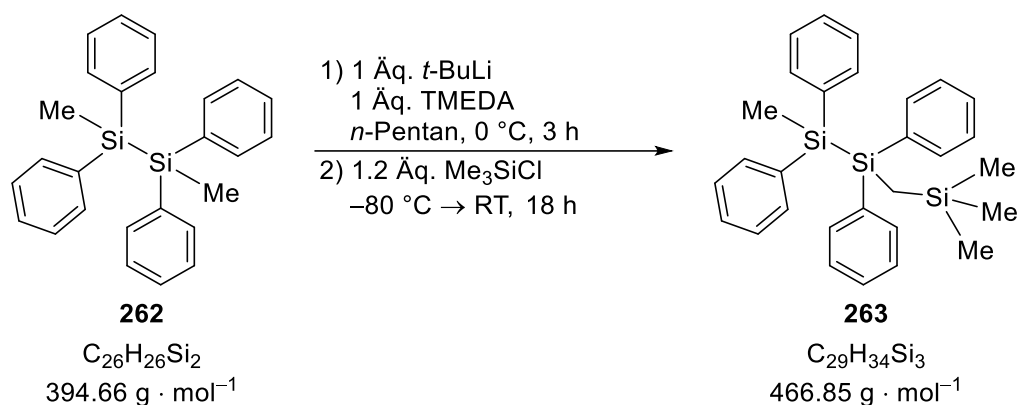
$t_{R,3} = 9.59$ min; m/z (%): 271 (54) [(*M*-Me)⁺], 193 (75) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺), 91 (100) (Hintergrund); in Spuren: rel. Fläche: <1 (<1).



$t_{R,4} = 10.06$ min; m/z (%): 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (30) (SiPh⁺); rel. Fläche: 17 (12).

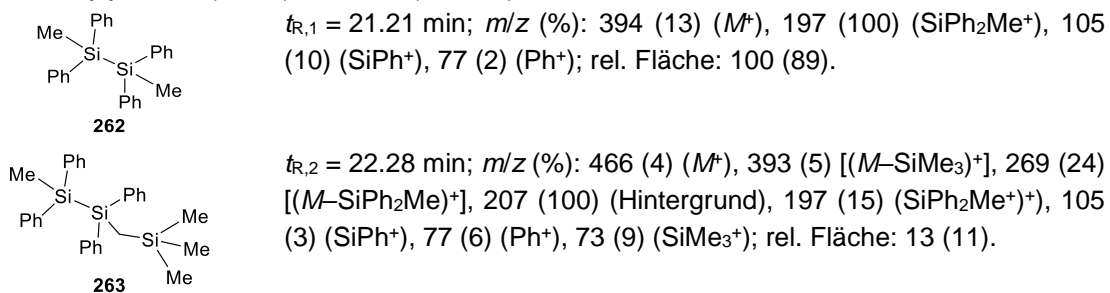


$t_{R,5} = 13.99$ min; m/z (%): 269 (8) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺], 253 (4) [(*M*-Me-SiMe₂Ph-H)⁺], 239 (11) [(*M*-SiMe₂Ph-2 Me)⁺], 191 (23) [(*M*-Ph-SiMe₂Ph-H)⁺], 177 (4) [(*M*-Ph-SiMe₂Ph-Me)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 105 (11) (SiPh⁺); rel. Fläche: 100 (69).

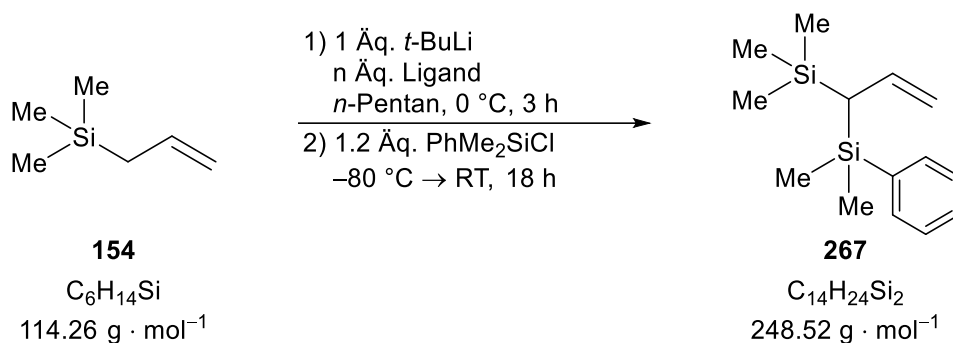
6.2.1.16 Umsetzung von Dimethyltetraphenyldisilan (**262**)

Dimethyltetraphenyldisilan (**262**, 395 mg, 1.00 Äq., 1.00 mmol) und TMEDA (**5**, 0.15 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol) wurden in 5 mL (5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.55 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlortrimethylsilan (**169**, 0.16 mL, 1.20 Äq., 1.20 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **262** und **263** nachgewiesen werden. Der Umsatz nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik beträgt 10%.

GC/EI-MS(+): 80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min); Aufheizrate 10 °C min⁻¹

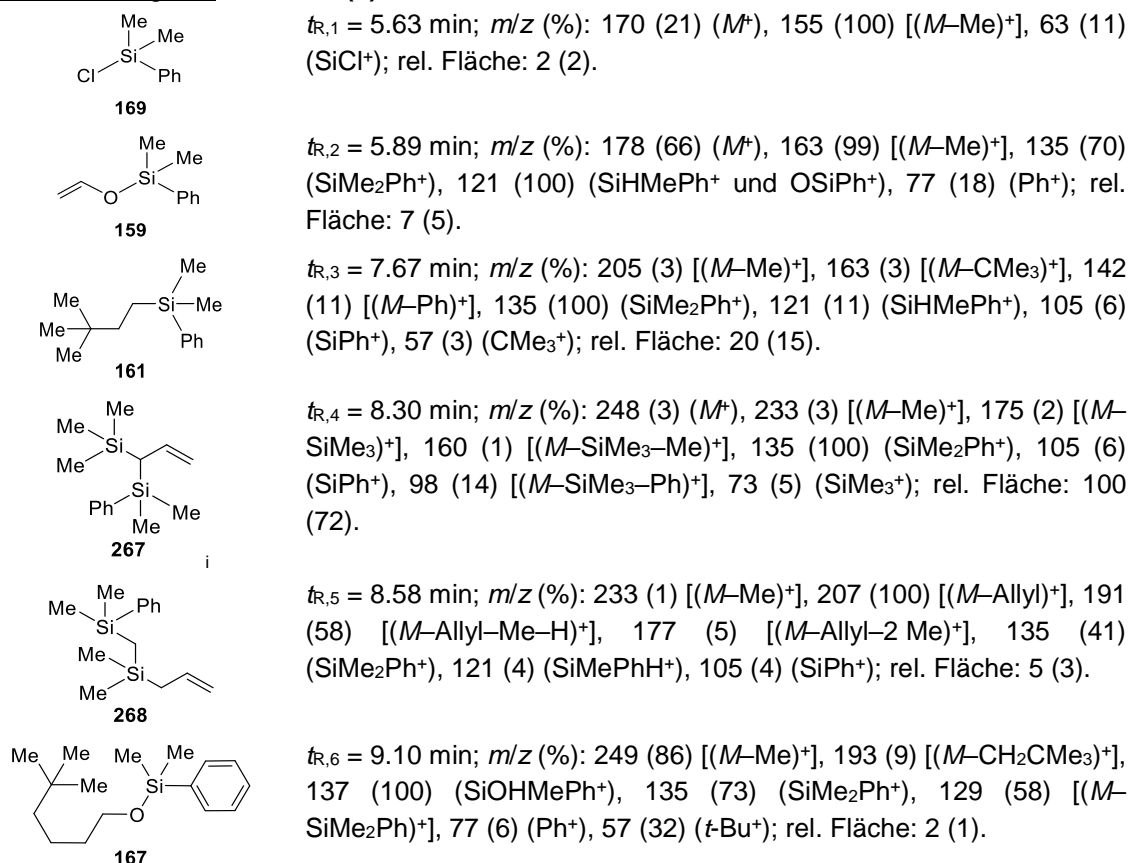


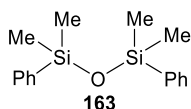
6.2.1.17 Umsetzung von Allyltrimethylsilan (154)



Allyltrimethylsilan (**154**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.31 mL, 2.00 Äq., 3.80 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.29 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol)] wurden in 5 mL (2.5 mL/mmol) n -Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.00 mL, 1.00 Äq., 1.90 mmol) in n -Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.38 mL, 1.20 Äq., 2.28 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **159**, **161**, **163**, **167**, **169**, **267**, **268** und **269** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung des Liganden THF konnte das Produkt **267** in einem Umsatz von 75% und **268** in einem Umsatz von 5% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden. Die Verwendung von TMEDA ergab dieselben Umsätze, wobei zusätzlich noch Verbindung **269** nachgewiesen werden konnte. Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung. Das tiefgestellte i repräsentiert die wahrscheinlichste Verbindung. Eine klare Zuordnung war hier nicht möglich und Isomere Verbindungen sind ebenfalls denkbar.

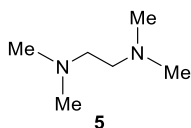
Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)



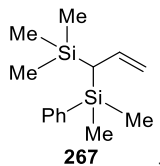


$t_{R,7} = 9.60$ min; m/z (%): 286 (18) (M^+), 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (85) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (12) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (6) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 3 (2).

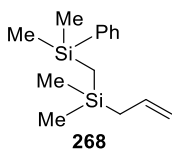
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



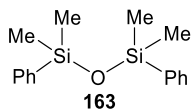
$t_{R,1} = 3.34$ min; m/z (%): 116 (10) (M^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 21 (13).



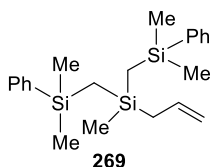
$t_{R,2} = 8.29$ min; m/z (%): 248 (3) (M^+), 233 (2) [$(M-Me)^+$], 175 (2) [$(M-SiMe_3)^+$], 160 (2) [$(M-SiMe_3-Me)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (5) ($SiPh^+$), 98 (12) [$(M-SiMe_3-Ph)^+$], 73 (3) ($SiMe_3^+$); rel. Fläche: 100 (61).



$t_{R,3} = 8.59$ min; m/z (%): 207 (100) [$(M-Allyl)^+$], 191 (56) [$(M-Allyl-Me-H)^+$], 177 (5) [$(M-Allyl-2 Me)^+$], 135 (40) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (8) ($SiMePhH^+$); rel. Fläche: 4 (2).

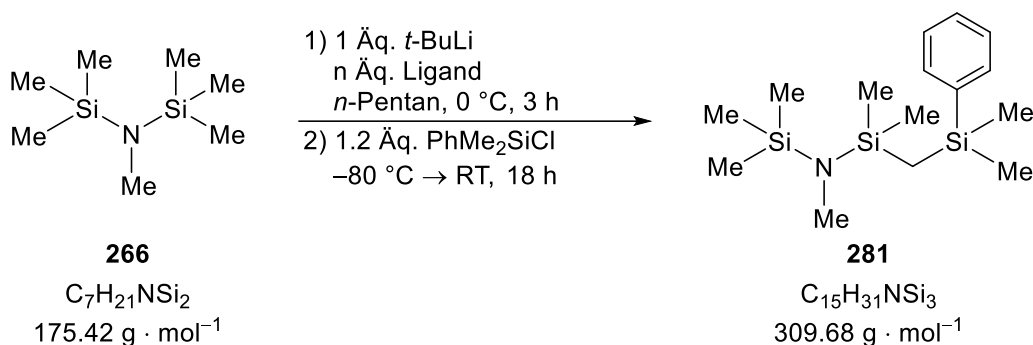


$t_{R,4} = 9.59$ min; m/z (%): 286 (12) (M^+), 271 (100) [$(M-Me)^+$], 193 (85) ($SiHMeOSiMe_2Ph^+$), 135 (14) ($SiMe_2Ph^+$), 105 (5) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 23 (14).



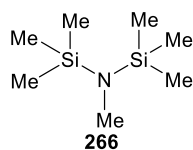
$t_{R,5} = 14.33$ min; m/z (%): 341 (100) [$(M-Allyl)^+$], 327 (11) [$(M-Allyl-Me+H)^+$], 263 (32) [$(M-Allyl-Ph-H)^+$], 249 (11) [$(M-Allyl-Ph-Me)^+$], 191 (12) [$(M-Allyl-CH_2SiMe_2Ph-H)^+$], 135 (33) ($SiMe_2Ph^+$), 121 (7) ($SiMePhH^+$), 105 (3) ($SiPh^+$); rel. Fläche: 15 (9).

6.2.1.18 Umsetzung von Heptamethyldisilazan (266)

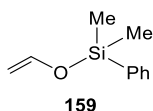


Heptamethyldisilazan (**266**, 0.33 mL, 1.00 Äq., 1.50 mmol) und die jeweils verwendeten Liganden [THF (**3**, 0.24 mL, 2.00 Äq., 3.00 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.23 mL, 1.00 Äq., 1.50 mmol)] wurden bei 0 °C in 5 mL (3 mL/mmol) *n*-Pentan vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.79 mL, 1.00 Äq., 1.50 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei –80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.30 mL, 1.20 Äq., 1.80 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **159**, **161**, **163**, **266** und **281** nachgewiesen werden. Lediglich bei der Verwendung des Liganden TMEDA konnte das Produkt **281** in einem Umsatz von 35% nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt werden.

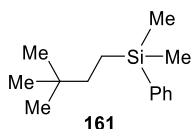
Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.85 \text{ min}$; m/z (%): 175 (17) (M^+), 160 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 144 (3) [$(M-2 \text{ Me}+\text{H})^+$], 86 (37) [$(M-\text{SiMe}_3-\text{Me}-\text{H})$], 73 (20) (SiMe_3^+), 59 (21) (SiHMe_2^+); rel. Fläche: 100 (84).

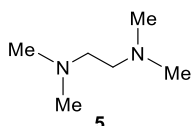


$t_{R,2} = 5.90 \text{ min}$; m/z (%): 178 (47) (M^+), 163 (93) [$(M-\text{Me})^+$], 135 (65) (SiMe_2Ph^+), 121 (100) (SiHMePh^+ und OSiPh^+), 77 (41) (Ph^+); rel. Fläche: 5 (4).

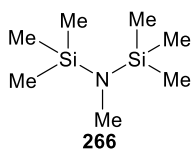


$t_{R,3} = 7.68 \text{ min}$; m/z (%): 205 (2) [$(M-\text{Me})^+$], 163 (2) [$(M-\text{CMe}_3)^+$], 142 (11) [$(M-\text{Ph})^+$], 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 121 (11) (SiHMePh^+), 105 (7) (SiPh^+), 57 (4) (CMe_3^+); rel. Fläche: 14 (12).

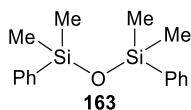
Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)



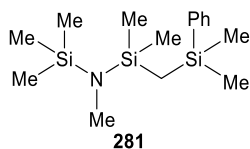
$t_{R,1} = 3.35 \text{ min}$; m/z (%): 116 (15) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fläche: 4 (3).



$t_{R,2} = 3.85 \text{ min}$; m/z (%): 175 (19) (M^+), 160 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 144 (2) [$(M-2 \text{ Me}+\text{H})^+$], 86 (36) [$(M-\text{SiMe}_3-\text{Me}-\text{H})$], 73 (19) (SiMe_3^+), 59 (22) (SiHMe_2^+); rel. Fläche: 100 (62).

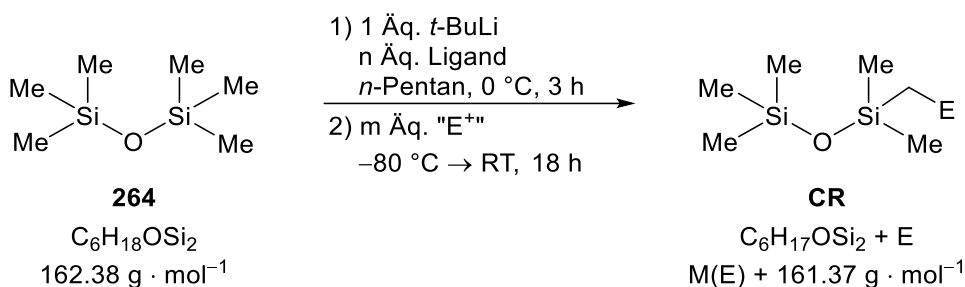


$t_{R,3} = 9.59 \text{ min}$; m/z (%): 286 (9) (M^+), 271 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 193 (83) ($\text{SiHMeOSiMe}_2\text{Ph}^+$), 135 (16) (SiMe_2Ph^+); rel. Fläche: 2 (1).



$t_{R,4} = 9.81$ min; m/z (%): 309 (4) (M^+), 294 (42) [$(M-Me)^+$], 231 (4) [$(M-Ph-H)^+$], 206 (7) [$(M-SiMe_3-2 Me)^+$], 191 (7) [$(M-Me_3SiNMe_2-H)^+$], 160 (22) [$(M-CH_2SiMe_2Ph)^+$], 144 (61) [$(M-CH_2SiMe_2Ph-Me-H)^+$], 135 (100) ($SiMe_2Ph^+$), 117 (16) ($Me_3SiNMe_2^+$), 73 (20) ($SiMe_3^+$), 59 (4) ($SiHMe_2^+$); rel. Fläche: 55 (34).

6.2.1.19 Umsetzung von Hexamethyldisiloxan (264)



Hexamethyldisiloxan (**264**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 0.95 mmol) und der jeweilige Ligand [THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.8)] wurden in 5 mL (5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.50 mL, 1.00 Äq., 0.95 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei –80 °C mit dem verwendeten Elektrophil [Chlordimethylphenylsilan oder Methanol-*d*₄ (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.8)] umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **159**, **161**, **163**, **247**, **275**, **276** und **277/278** nachgewiesen werden.

Die Varianz der Liganden und Elektrophile erfolgte wie in Tabelle 6.8 gezeigt.

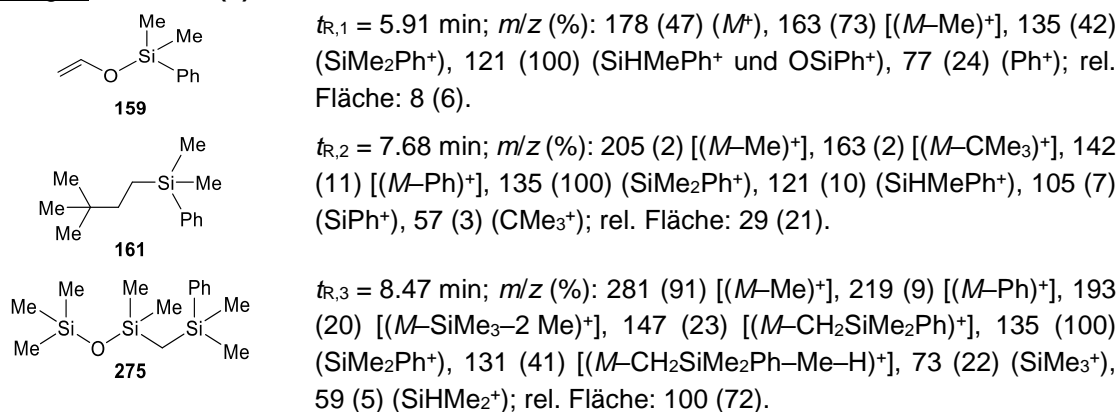
Tabelle 6.8: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

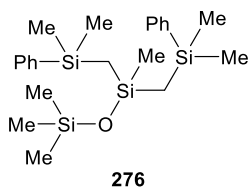
Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Elektrophil	Elektrophilmenge	Umsatz ^a [%]
1	THF (2.00 Äq.)	0.15 mL, 1.90 mmol	PhMe ₂ SiCl (1.20 Äq.)	0.19 mL 1.14 mmol	75
2	TMEDA (1.00 Äq.)	0.14 mL, 0.95 mmol	PhMe ₂ SiCl (1.20 Äq.)	0.19 mL 1.14 mmol	>95
3 ^b	TMEDA (2.00 Äq.)	0.28 mL, 1.90 mmol	PhMe ₂ SiCl (2.40 Äq.)	0.38 mL 2.28 mmol	95
4 ^b	TMEDA (2.00 Äq.)	0.28 mL, 1.90 mmol	Methanol- <i>d</i> ₄ (2.60 Äq.)	0.10 mL 2.47 mmol	>95

^a Bezogen auf die Gesamtzahl der Produkte im Verhältnis zu den Nebenprodukten. ^b Die verwendeten Mengen an *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan wurden jeweils auch verdoppelt.

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung. Das tiefgestellte ; repräsentiert die wahrscheinlichste Verbindung. Eine klare Zuordnung war hier nicht möglich und Isomere Verbindungen sind ebenfalls denkbar.

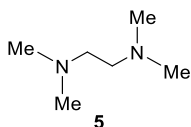
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



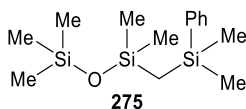


$t_{R,4} = 12.88$ min; m/z (%): 265 (46) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph-Me-H)⁺], 203 (36) [(*M*-SiMe₃-2 Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺); rel. Fläche: 3 (2).

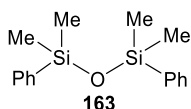
Eintrag 2: GC/EI-MS(+)



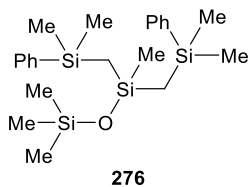
$t_{R,1} = 3.35$ min; m/z (%): 116 (18) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 10 (5).



$t_{R,2} = 8.47$ min; m/z (%): 281 (89) [(*M*-Me)⁺], 219 (7) [(*M*-Ph)⁺], 193 (21) [(*M*-SiMe₃-2 Me)⁺], 147 (19) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 131 (50) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph-Me-H)⁺], 73 (28) (SiMe₃⁺), 59 (4) (SiHMe₂⁺); rel. Fläche: 95 (46).

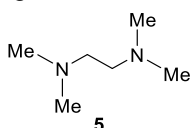


$t_{R,3} = 9.61$ min; m/z (%): 271 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (62) (SiHMeOSiMe₂Ph⁺); rel. Fläche: 2 (1).

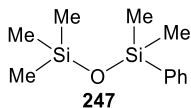


$t_{R,4} = 12.87$ min; m/z (%): 415 (10) [(*M*-Me)⁺], 353 (1) [(*M*-Ph)⁺], 281 (5) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph)⁺], 265 (28) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph-Me-H)⁺], 203 (16) [(*M*-SiMe₃-2 Ph)⁺], 191 (17) (MeSiCHSiMe₂Ph⁺), 144 (61) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph-Me-H)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 73 (9) (SiMe₃⁺), 59 (1) (SiHMe₂⁺); rel. Fläche: 100 (48).

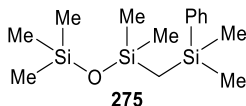
Eintrag 3: GC/EI-MS(+)



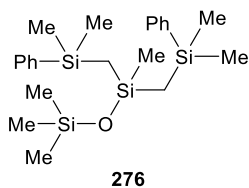
$t_{R,1} = 3.34$ min; m/z (%): 116 (24) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 64 (37).



$t_{R,2} = 6.22$ min; m/z (%): 209 (100) [(*M*-Me)⁺]; rel. Fläche: 7 (4).

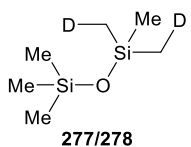


$t_{R,3} = 8.47$ min; m/z (%): 281 (100) [(*M*-Me)⁺]; rel. Fläche: 1 (1).

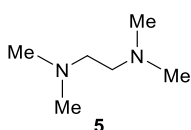


$t_{R,4} = 12.88$ min; m/z (%): 415 (5) [(*M*-Me)⁺], 353 (0) [(*M*-Ph)⁺], 281 (2) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph)⁺], 265 (13) [(*M*-CH₂SiMe₂Ph-Me-H)⁺], 203 (6) [(*M*-SiMe₃-2 Ph)⁺], 191 (7) (MeSiCHSiMe₂Ph⁺), 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 73 (6) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 100 (58).

Eintrag 4: GC/EI-MS(+): 50 °C (0.5 min) – 180 °C (2 min); Aufheizrate 10 °C min⁻¹

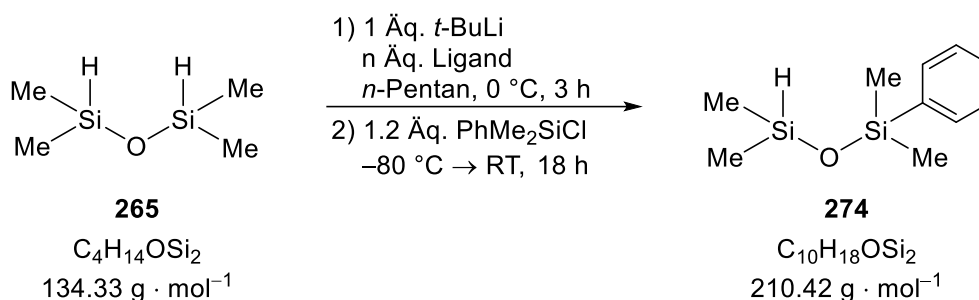


$t_{R,1} = 2.73$ min; m/z (%): 149 (100) [(*M*-Me)⁺], 148 (91) [(*M*-CH₂D)⁺], 74 (11) (SiMe₂CH₂D⁺), 73 (11) (SiMe₃⁺), 60 (4) (SiMe₂D⁺), 59 (5) (SiHMe₂⁺); rel. Fläche: 100 (76).



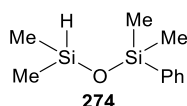
$t_{R,2} = 3.87$ min; m/z (%): 116 (6) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 64 (37).

6.2.1.20 Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**265**)



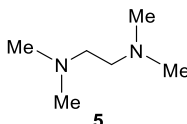
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**265**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 1.15 mmol) und der jeweilige Ligand [THF (**3**, 0.19 mL, 2.00 Äq., 2.30 mmol) oder TMEDA (**5**, 0.17 mL, 1.00 Äq., 1.15 mmol)] wurden in 5 mL (5 mL/mmol) *n*-Pentan auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.68 mL, 1.00 Äq., 1.15 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.23 mL, 1.20 Äq., 1.38 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5** und **274** nachgewiesen werden. Der Umsatz nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik beträgt >95%, wobei das Edukt sowie bekannte Nebenprodukte nicht detektierbar waren.

Mit THF als Ligand: GC/EI-MS(+)

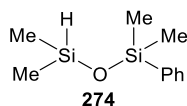


$t_{R,1} = 5.91 \text{ min}$; m/z (%): 210 (14) (M^+), 195 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 179 (35) [$(M-2 \text{ Me}-\text{H})^+$], 135 (13) (SiMe_2Ph^+), 132 (15) [$(M-\text{Ph}-\text{H})^+$], 121 (5) (SiHMePh^+), 77 (7) (Ph^+); rel. Fläche: 100 (100).

Mit TMEDA als Ligand: GC/EI-MS(+)

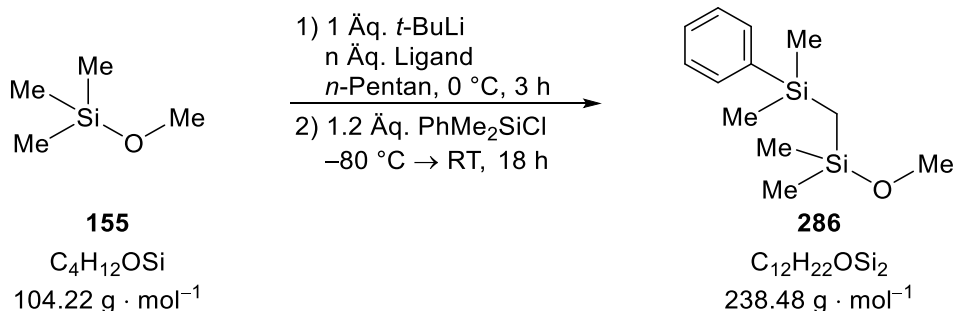


$t_{R,1} = 3.34 \text{ min}$; m/z (%): 116 (12) (M^+), 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$); rel. Fläche: 7 (7).



$t_{R,2} = 5.91 \text{ min}$; m/z (%): 210 (14) (M^+), 195 (100) [$(M-\text{Me})^+$], 179 (35) [$(M-2 \text{ Me}-\text{H})^+$], 135 (13) (SiMe_2Ph^+), 132 (15) [$(M-\text{Ph}-\text{H})^+$], 121 (5) (SiHMePh^+), 77 (7) (Ph^+); rel. Fläche: 100 (93).

6.2.1.21 Umsetzung von Trimethylmethoxysilan (155)



Trimethylmethoxysilan (**155**, 0.20 mL, 1.00 Äq., 1.45 mmol) und der jeweilige Ligand [THF oder TMEDA (Angabe der Äquivalente erfolgt in Tabelle 6.9)] wurden in in 5 mL (3 mL/mmol) des gewählten Lösungsmittels (*n*-Pentan, THF) auf 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 0.85 mL, 1.00 Äq., 1.45 mmol) in *n*-Pentan hinzugegeben und für drei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -80 °C mit Chlordimethylphenylsilan (**169**, 0.29 mL, 1.20 Äq., 1.74 mmol) umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Produktgemisch ohne weitere Aufreinigung mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen **5**, **169**, **282**, **283**, **284**, **285** und **286** nachgewiesen werden.

Die Varianz der Liganden und Lösungsmittel erfolgte wie in Tabelle 6.9 gezeigt.

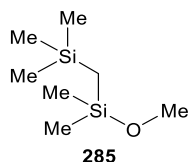
Tabelle 6.9: Eingesetzte Liganden und Lösungsmittel sowie der erhaltene Umsatz, welcher aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik bestimmt wurde.

Eintrag	Ligand	Ligandmenge	Lösungsmittel	Umsatz ^a [%]	155-H : 284 ^b
1	–	–	THF	85	<5:95
2	THF (2 Äq.)	0.24 mL, 2.9 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95	95:5
3	THF (4 Äq.)	0.48 mL, 5.8 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95	35:65
4	TMEDA (1 Äq.)	0.22 mL, 1.45 mmol	<i>n</i> -Pentan	>95	5:95

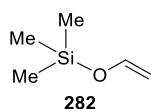
^a Bezogen auf die Gesamtzahl der Produkte im Verhältnis zu den Nebenprodukten. ^b Bezogen auf die jeweils lithiierte Komponente: Deprotonierung : Substitution; unabhängig davon mit welchem Silan diese abgefangen wurde.

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

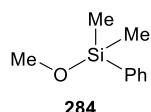
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



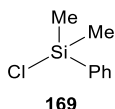
$t_{R,1} = 3.92$ min; m/z (%): 161 (100) [(*M*-Me)⁺], 131 (40) [(*M*-Me-OMe+H)⁺], 89 (4) (SiMe₂OMe), 73 (5) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 2 (2).



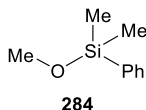
$t_{R,2} = 3.99$ min; m/z (%): 116 (37) (*M*⁺), 101 (100) [(*M*-Me)⁺], 73 (25) (SiMe₃⁺), 59 (9) (SiHMePh⁺); rel. Fläche: 20 (16).



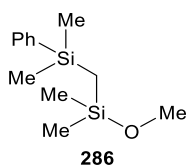
$t_{R,3} = 5.53$ min; m/z (%): 166 (10) (*M*⁺), 151 (100) [(*M*-Me)⁺], 135 (3) (SiMe₂Ph⁺), 121 (41) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 105 (5) (SiPh⁺), 77 (4) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (80).



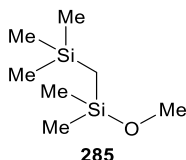
$t_{R,4} = 5.64$ min; m/z (%): 170 (17) (*M*⁺), 155 (100) [(*M*-Me)⁺], 135 (6) (SiMe₂Ph⁺), 63 (8) (SiCl⁺); rel. Fläche: 2 (2).

Eintrag 2: GC/EI-MS(+)

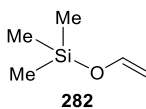
$t_{R,1} = 5.53$ min; m/z (%): 151 (100) [(*M*-Me)⁺], 121 (46) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺); rel. Fläche: 3 (3).



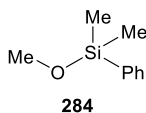
$t_{R,2} = 7.87$ min; m/z (%): 223 (68) [(*M*-Me)⁺], 193 (21) [(*M*-Me-OMe+H)⁺], 191 (23) [(*M*-Me-OMe-H)⁺], 161 (46) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (47) (SiHMePh⁺), 105 (30) (SiPh⁺), 89 (79) (SiMe₂OMe); rel. Fläche: 100 (97).

Eintrag 3: GC/EI-MS(+)

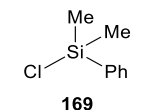
$t_{R,1} = 3.92$ min; m/z (%): 161 (100) [(*M*-Me)⁺], 145 (3) [(*M*-OMe)⁺], 131 (44) [(*M*-Me-OMe+H)⁺], 129 (2) [(*M*-Me-OMe-H)⁺], 115 (4) [(*M*-2 Me-OMe)⁺], 89 (4) (SiMe₂OMe), 73 (5) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 20 (11).



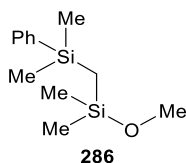
$t_{R,2} = 3.99$ min; m/z (%): 116 (40) (*M*⁺), 101 (100) [(*M*-Me)⁺], 73 (41) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 2 (1).



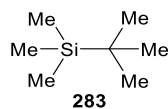
$t_{R,3} = 5.53$ min; m/z (%): 166 (10) (*M*⁺), 151 (100) [(*M*-Me)⁺], 135 (3) (SiMe₂Ph⁺), 121 (42) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 105 (5) (SiPh⁺), 77 (3) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (52).



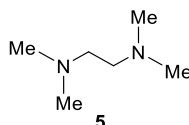
$t_{R,4} = 5.64$ min; m/z (%): 170 (24) (*M*⁺), 155 (100) [(*M*-Me)⁺], 135 (3) (SiMe₂Ph⁺), 63 (8) (SiCl⁺); rel. Fläche: 32 (17).



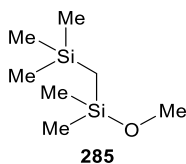
$t_{R,5} = 7.87$ min; m/z (%): 223 (85) [(*M*-Me)⁺], 193 (15) [(*M*-Me-OMe+H)⁺], 191 (35) [(*M*-Me-OMe-H)⁺], 161 (61) [(*M*-Ph)⁺], 135 (100) (SiMe₂Ph⁺), 121 (39) (SiHMePh⁺), 105 (34) (SiPh⁺), 89 (79) (SiMe₂OMe); rel. Fläche: 37 (19).

Eintrag 4: GC/EI-MS(+)

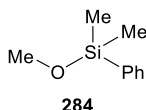
$t_{R,1} = 2.67$ min; m/z (%): 130 (6) (*M*⁺), 73 (100) (SiMe₃⁺), 57 (7) (CMe₃⁺); rel. Fläche: 37 (23).



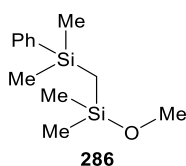
$t_{R,2} = 3.33$ min; m/z (%): 116 (11) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 20 (12).



$t_{R,3} = 3.91$ min; m/z (%): 161 (87) [(*M*-Me)⁺], 131 (100) [(*M*-Me-OMe+H)⁺], 89 (12) (SiMe₂OMe), 73 (26) (SiMe₃⁺); rel. Fläche: 2 (1).

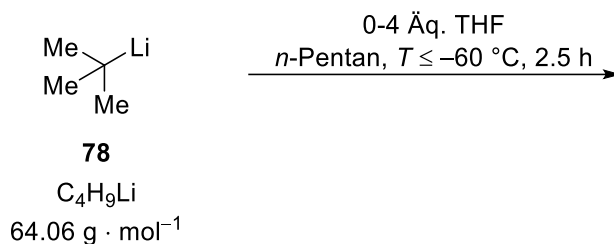


$t_{R,4} = 5.52$ min; m/z (%): 166 (11) (*M*⁺), 151 (100) [(*M*-Me)⁺], 135 (4) (SiMe₂Ph⁺), 121 (45) (SiHMePh⁺ und OSiPh⁺), 105 (8) (SiPh⁺), 77 (10) (Ph⁺); rel. Fläche: 100 (62).



$t_{R,5} = 7.86$ min; m/z (%): 223 (100) [(*M*-Me)⁺], 193 (33) [(*M*-Me-OMe+H)⁺], 191 (49) [(*M*-Me-OMe-H)⁺], 161 (46) [(*M*-Ph)⁺], 135 (87) (SiMe₂Ph⁺), 121 (31) (SiHMePh⁺), 105 (21) (SiPh⁺), 89 (72) (SiMe₂OMe); rel. Fläche: 3 (2).

6.2.2 *In situ* FTIR-Untersuchung der Deaggregation von *t*-BuLi



5 mL (2 mL/mmol) *n*-Pentan wurden vorgelegt und als Lösungsmittelbackground vermessen. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.32 mL einer 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.00 Äq., 2.50 mmol) zugegeben. Nach Messung der Reinkomponente in *n*-Pentan wurden acht Mal im Abstand von zehn Minuten je 0.10 mL THF (**3**, 0.50 Äq., 1.25 mmol) hinzugegeben. Bereits nach der ersten Zugabe von THF färbte sich die zuvor klare Lösung gelblich und bildete eine Suspension. Nach der vollständigen Zugabe des Tetrahydrofurans wurde die Suspension für weitere vierzig Minuten gerührt und vermessen. Die Temperatur des vermessenen Gemisches wurde über den gesamten Verlauf unterhalb von $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Das Messintervall betrug bei Start der Messreihen jeweils eine Minute und wurde unmittelbar vor der Zugabe von *tert*-Butyllithium auf fünfzehn Sekunden verringert. Die Messdaten zu der beschriebenen Messreihe befinden sich im Anhang.

6.2.3 Kristallisation stabilisierter Lithiumalkyle

Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation stabilisierter Lithiumalkyle:

Das Edukt und der jeweilige Ligand (Angabe erfolgt in entsprechenden Tabellen) wurden in 3 mL *n*-Pentan auf der im Reaktionsschema angegebenen Reaktionstemperatur vorgelegt. Anschließend wurde ein Äquivalent einer 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**) in *n*-Pentan hinzugegeben und entweder für wenige Stunden gerührt oder umgehend auf die jeweils angegebene Lagertemperatur heruntergekühlt. Weiterführende Details sind unter der jeweiligen Tabelle zur Vorschrift angegeben. Zuletzt wurde das Gemisch bis zur Entstehung messbarer Einkristalle gelagert. Die Farbe und Form der Einkristalle sowie die Dauer der Lagerung sind jeweils angegeben. Vorgefundene Einkristalle wurden abschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen. Die Darstellung der erhaltenen Molekülstrukturen erfolgt mittels einer *Schaka*-Darstellung sowie einer entsprechenden LEWIS-Struktur.

6.2.3.1 Silylamin 147

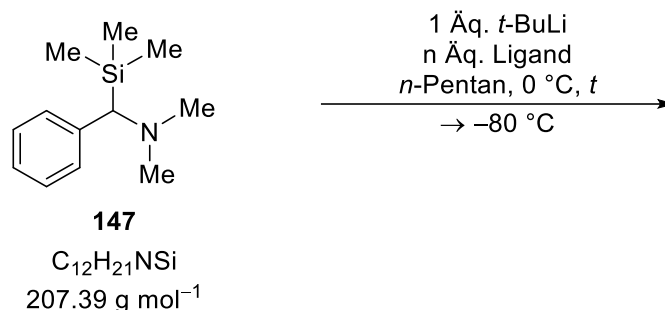


Tabelle 6.10: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **147**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	THF (2.00 Äq.)	4 h	165 (B1759)	Blöcke, gelb
2	THF (2.00 Äq.)	0 h	–	–

Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper von **165** ist im Folgenden dargestellt und wird ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.11. Die Einkristalle der Verbindung **165** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

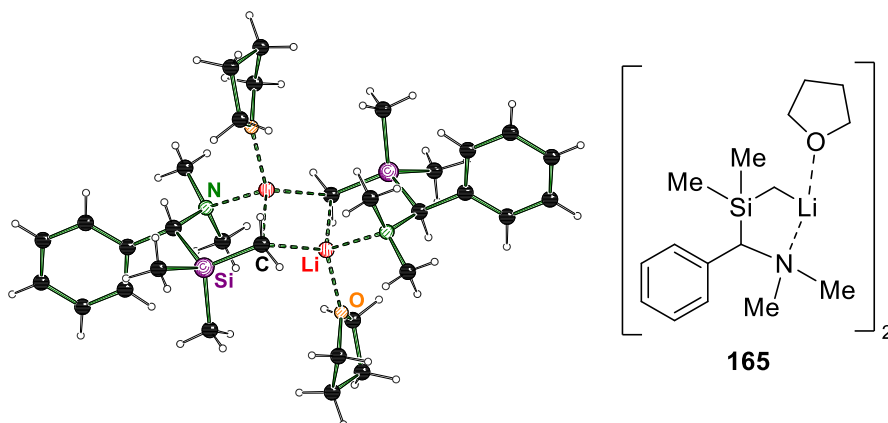


Tabelle 6.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **165**.

Verbindung (Messnummer)	165 (B1759)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₈ LiNOSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	285.42
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	8.9424(3)
b [Å]	11.8124(4)
c [Å]	16.8425(6)
α [°]	90
β [°]	101.1310(10)
γ [°]	90
Zellvolumen V [Å ³]	1745.63(10)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.086
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.130
F (000)	624.0
Kristallgröße [mm ³]	0.755 x 0.709 x 0.545
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.238 bis 104.492
Index-Breite	-19 ≤ h ≤ 19 -26 ≤ k ≤ 26 -37 ≤ l ≤ 37
Gemessene Reflexe	833833
Unabhängige Reflexe	20063 [R _{int} = 0.0353, R _{sigma} = 0.0074]
Daten / Restraints / Parameter	20063/0/293
Goodness-of-fit von F ²	1.046
Endgültige R-Werte [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0870
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0909
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.59/-0.30

6.2.3.2 Tetramethylsilan (115)

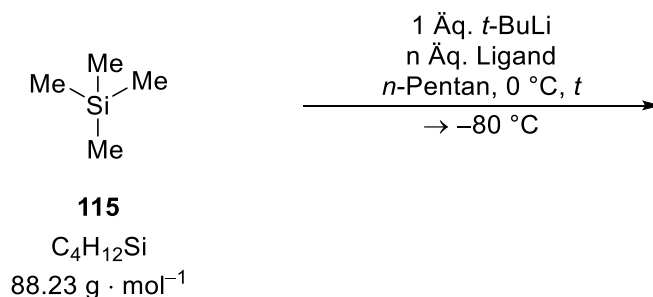


Tabelle 6.12: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **115**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit t	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	THF (1.50 Äq.)	3 h	–	–
2	THF (1.50 Äq.)	0 h	–	–
3	TMEDA (1.00 Äq.)	3 h	–	–
4	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	–	–

Alle angegebenen Kristallisationsansätze wurden zudem auch auf -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Ergebnisse beider Lagertemperaturen waren identisch zueinander. Es konnte auch nach einer

Lagerungszeit von zwei Monaten keine Bildung von Einkristallen ausreichender Qualität beobachtet werden.

6.2.3.3 Hexamethyldisilan (148)

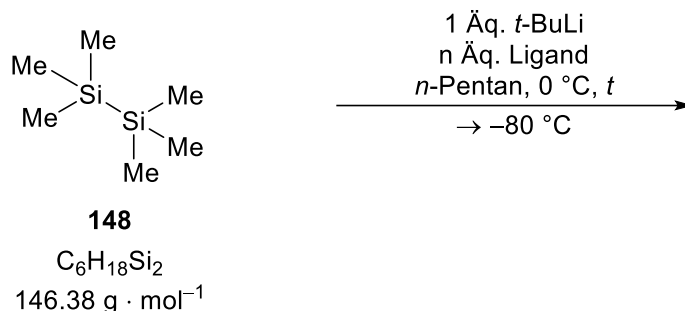


Tabelle 6.13: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **148**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit t	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1*	THF (1.50 Äq.)	3 h	–	–
2*	THF (1.50 Äq.)	0 h	–	–
3^a	THF (2.00 Äq.)	0 h	16 (B2612) ^b	Blöcke, gelb
4*	TMEDA (1.00 Äq.)	3 h	208 (B1859)	Platten, farblos
5*	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	–	–
6^a	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	208 (B1859)	Platten, farblos
7*	TEEDA (1.00 Äq.)	3 h	–	–

^a Neben dem Edukt Hexamethyldisilan wurde ebenfalls ein Äquivalent Tetramethyldisilan (**115**) verwendet.

^b Diese Kristallstruktur ist auch über eine andere Methode kristallisiert worden und findet sich im Kapitel 6.2.5 wieder.

Alle mit einem Stern markierten Kristallisationsansätze wurden zudem auch auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Die Ergebnisse beider Lagertemperaturen waren identisch zueinander, wobei die Einkristalle bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ eine höhere Qualität aufwiesen. Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper von **208** ist im Folgenden dargestellt und wird ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.14. Die Einkristalle der Verbindungen **16** und **208** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

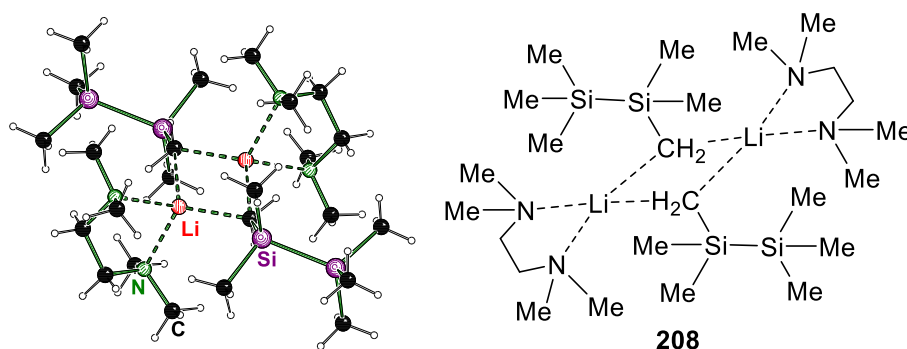


Tabelle 6.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **208**.

Verbindung (Messnummer)	208 (B1859)
Empirische Formel	C ₂₉ H ₇₈ Li ₂ N ₄ Si ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	609.19
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	21.3004(12)
<i>b</i> [Å]	12.0265(8)
<i>c</i> [Å]	18.0459(14)
α [°]	90
β [°]	113.178(3)
γ [°]	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	4249.7(5)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	0.952
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.160
<i>F</i> (000)	1368.0
Kristallgröße [mm ³]	0.579 x 0.465 x 0.176
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.22 bis 80.546
Index-Breite	-38 $\leq h \leq$ 27 -20 $\leq k \leq$ 21 -30 $\leq l \leq$ 32
Gemessene Reflexe	68569
Unabhängige Reflexe	13170 [<i>R</i> _{int} = 0.0400, <i>R</i> _{sigma} = 0.0256]
Daten / Restraints / Parameter	13170/61/257
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.030
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> $\geq 2\sigma$ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.1013
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0544, <i>wR</i> ₂ = 0.1112
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.77/-0.61

6.2.3.4 Tetrahydrothiophen (213)

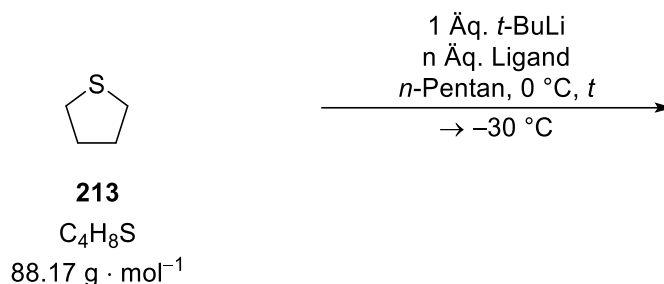


Tabelle 6.15: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **213**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	TMEDA (1.15 Äq.)	3 h	–	–
2	TMEDA (1.15 Äq.)	2 h	216 (B1627)	Platten, farblos
3	TMEDA (1.15 Äq.)	0 h	–	–

Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper von **216** ist im Folgenden dargestellt und wird ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.16. Die Einkristalle der Verbindung **216** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

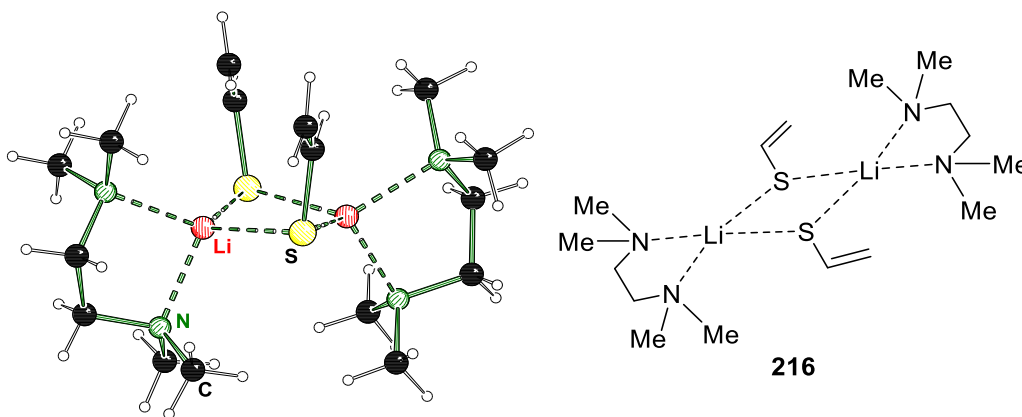


Tabelle 6.16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **216**.

Verbindung (Messnummer)	216 (B1627)
Empirische Formel	$C_{16}H_{38}Li_2N_4S_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	364.50
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9.261(2)
b [Å]	14.893(4)
c [Å]	17.489(4)
α [°]	90
β [°]	105.250(9)
γ [°]	90
Zellvolumen V [Å ³]	2327.2(10)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot mL^{-1}$]	1.040
Adsorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.233
$F(000)$	800.0
Kristallgröße [mm^3]	0.911 x 0.231 x 0.126
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.564 bis 54.266
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 18$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	38341
Unabhängige Reflexe	5128 [$R_{int} = 0.0555$, $R_{sigma} = 0.0366$]
Daten / Restraints / Parameter	5128/0/233
Goodness-of-fit von F^2	1.109
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0989$, $wR_2 = 0.2462$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1194$, $wR_2 = 0.2571$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.43/-0.42

6.2.3.5 Tetrahydrothiopyran (359)



359

$C_5H_{10}S$

$102.20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

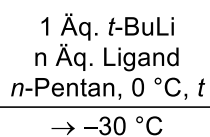


Tabelle 6.17: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **359**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	TMEDA (1.05 Äq.)	3 h	–	–
2	TMEDA (1.05 Äq.)	2 h	217 (B1637)	Blöcke, farblos
3	TMEDA (1.05 Äq.)	0 h	–	–

Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper von **217** ist im Folgenden dargestellt und wird ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.18. Die Einkristalle der Verbindung **217** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

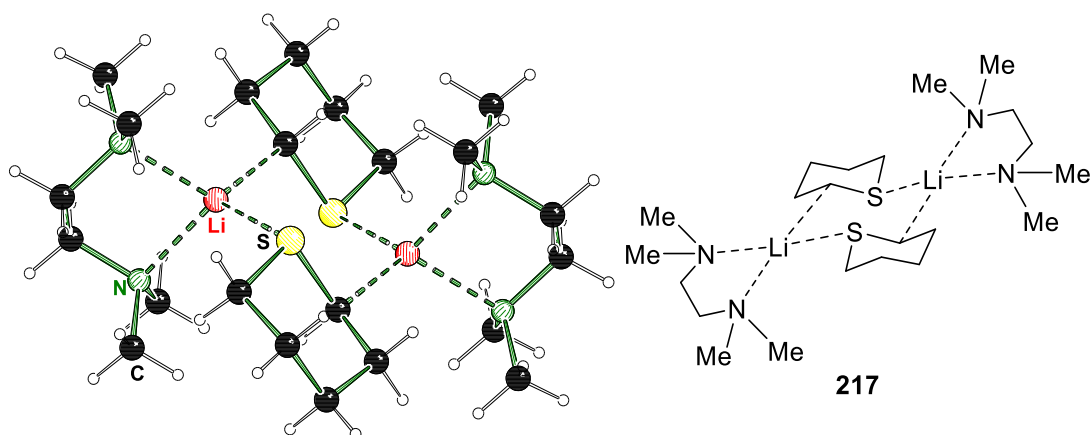
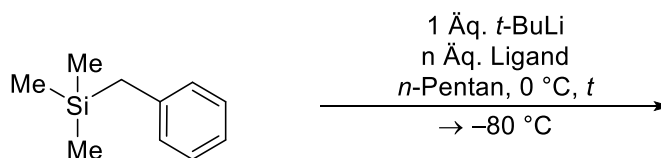


Tabelle 6.18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **217**.

Verbindung (Messnummer)	217 (B1637)
Empirische Formel	C ₂₂ H ₅₀ Li ₂ N ₄ S ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	448.66
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.4021(17)
<i>b</i> [Å]	11.131(2)
<i>c</i> [Å]	12.638(2)
α [°]	79.505(8)
β [°]	84.996(8)
γ [°]	73.275(8)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1377.0(4)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.082
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.208
<i>F</i> (000)	496.0
Kristallgröße [mm ³]	0.282 x 0.186 x 0.124
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.646 bis 57.714
Index-Breite	-14 $\leq h \leq$ 13 -15 $\leq k \leq$ 15 -17 $\leq l \leq$ 16
Gemessene Reflexe	23422
Unabhängige Reflexe	7124 [<i>R</i> _{int} = 0.0308, <i>R</i> _{sigma} = 0.0341]
Daten / Restraints / Parameter	7124/0/339
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0417, <i>wR</i> ₂ = 0.1154
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0527, <i>wR</i> ₂ = 0.1235
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.60/-0.34

6.2.3.6 Benzyltrimethylsilan (118)**118**C₁₀H₁₆Si164.32 g · mol⁻¹**Tabelle 6.19:** Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **118**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	THF (2.00 Äq.)	2 h	–	–
2	THF (2.00 Äq.)	0 h	233 (B2618)	Blöcke, gelb
3	TMEDA (1.00 Äq.)	2 h	–	–
4	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	236 (B2605)	Blöcke, gelb
			237 (B2606)	Blöcke, gelb

Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper von **233**, **236** und **237** sind im Folgenden dargestellt und werden ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.20. Die Einkristalle der Verbindungen **233**, **236** und **237** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

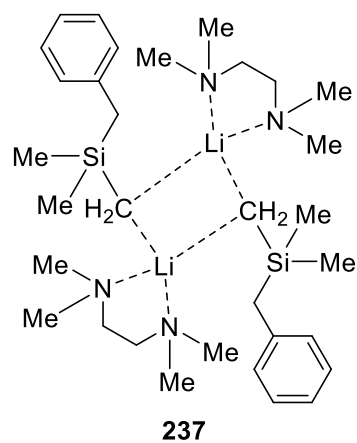
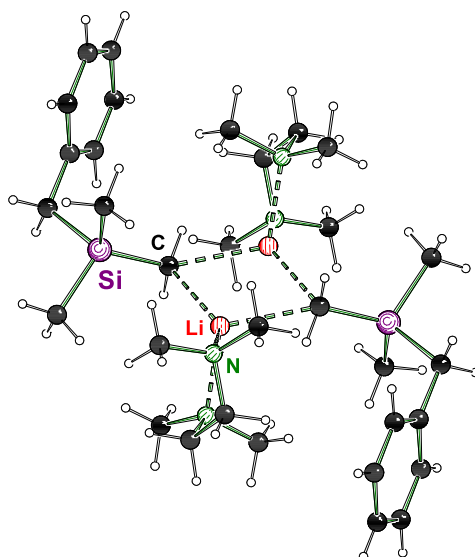
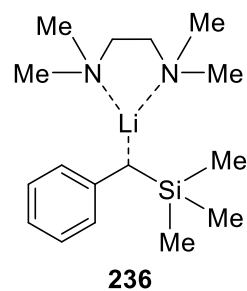
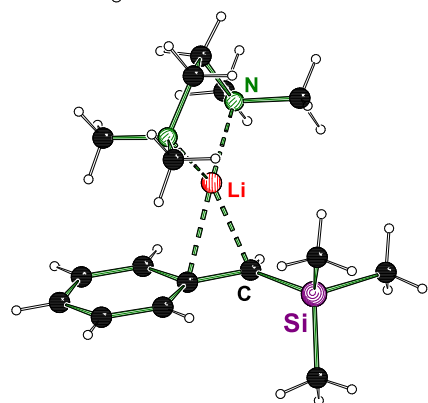
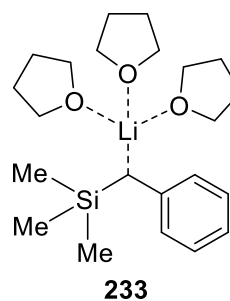
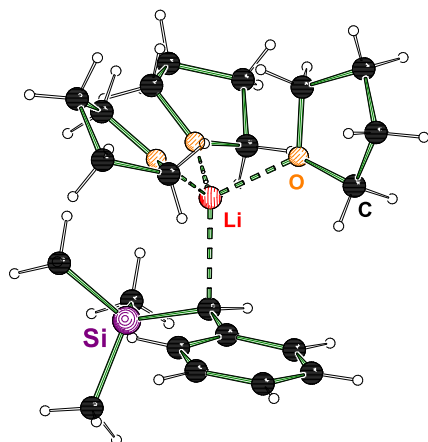
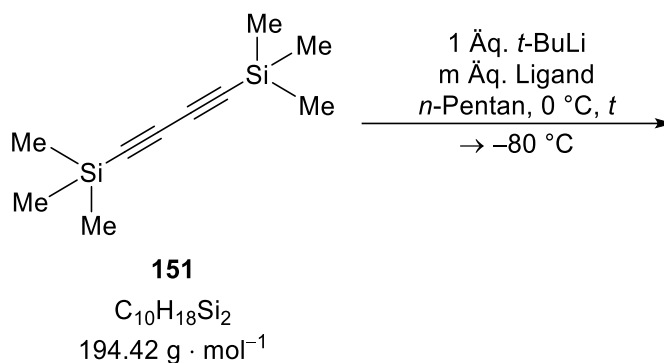


Tabelle 6.20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **233**, **236** und **237**.

Verbindung (Messnummer)	233 (B2618)	236 (B2605)	237 (B2606)
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₉ LiO ₃ Si	C ₁₆ H ₃₁ LiN ₂ Si	C ₃₂ H ₆₂ Li ₂ N ₄ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	386.56	286.46	572.91
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.491(2)	12.809(6)	11.510(11)
<i>b</i> [Å]	10.8370(15)	9.666(3)	11.622(11)
<i>c</i> [Å]	12.007(2)	15.497(11)	14.404(14)
α [°]	99.996(5)	90	90
β [°]	105.024(8)	102.20(2)	106.39(2)
γ [°]	96.684(6)	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1157.6(4)	1875.4(17)	1848(3)
Formeleinheit pro Zelle	2	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.109	1.015	1.029
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.119	0.118	1.035
<i>F</i> (000)	424.0	632.0	632.0
Kristallgröße [mm ³]	0.647 x 0.222 x 0.179	0.258 x 0.212 x 0.101	0.277 x 0.257 x 0.196
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	3.594 bis 72.886	5.0 bis 61.042	8.726 bis 150.398
Index-Breite	-15 $\leq h \leq$ 15 -18 $\leq k \leq$ 18 -20 $\leq l \leq$ 20	-15 $\leq h \leq$ 18 -11 $\leq k \leq$ 13 -22 $\leq l \leq$ 22	-13 $\leq h \leq$ 14 -14 $\leq k \leq$ 14 -18 $\leq l \leq$ 17
Gemessene Reflexe	123218	21655	41441
Unabhängige Reflexe	11265 [<i>R</i> _{int} = 0.0485, <i>R</i> _{sigma} = 0.0221]	5724 [<i>R</i> _{int} = 0.0458, <i>R</i> _{sigma} = 0.0396]	3734 [<i>R</i> _{int} = 0.0999, <i>R</i> _{sigma} = 0.0446]
Daten / Restraints / Parameter	11265/6/365	5724/0/305	3734/0/195
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.037	1.025	1.123
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0425, <i>wR</i> ₂ = 0.1118	<i>R</i> ₁ = 0.0429, <i>wR</i> ₂ = 0.0978	<i>R</i> ₁ = 0.0652, <i>wR</i> ₂ = 0.1684
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0542, <i>wR</i> ₂ = 0.1206	<i>R</i> ₁ = 0.0611, <i>wR</i> ₂ = 0.1090	<i>R</i> ₁ = 0.0976, <i>wR</i> ₂ = 0.1932
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.61/-0.28	0.34/-0.27	0.26/-0.69

6.2.3.7 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butadiin (151)

**Tabelle 6.21:** Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **X**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit t	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	TMEDA (1.00 Äq.)	3 h	252 (B2629) ^a	Blöcke, gelb
2	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	253 (B2630) ^a	Blöcke, rot
3	PMDTA (1.00 Äq.)	0 h	–	–
4	(<i>R,R</i>)-TMCDA (1.00 Äq.)	0 h	255 (B2633)	Blöcke, gelb
5 ^a	TMEDA (2.00 Äq.)	0 h	–	–
6 ^a	(<i>R,R</i>)-TMCDA (2.00 Äq.)	0 h	–	–

^a Die Einkristalle der entsprechenden Verbindungen konnten jeweils auch nach der jeweils anderen Reaktionszeit erhalten werden, hatten in dieser Zuordnung jedoch die beste Güte. ^b Die Menge der *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan wurde ebenfalls verdoppelt.

Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper von **252**, **253** und **255** sind im Folgenden dargestellt und werden ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.22. Die Einkristalle der Verbindungen **252**, **253** und **255** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

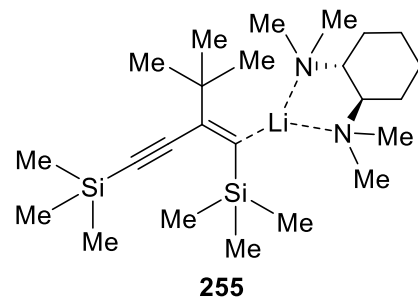
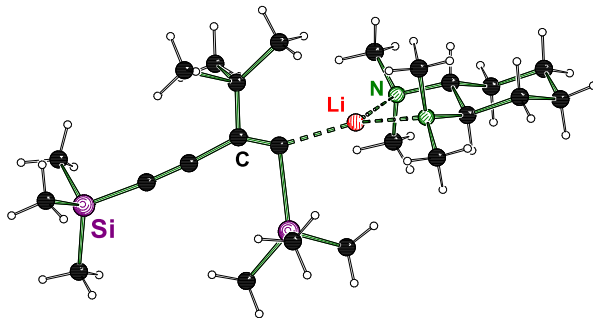
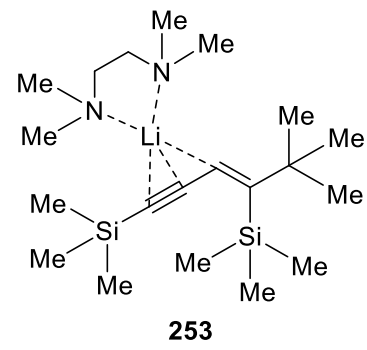
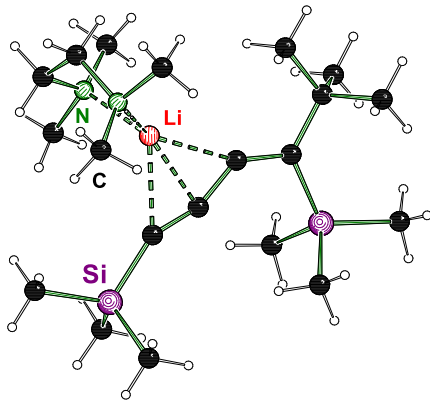
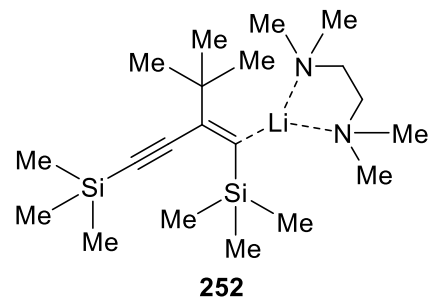
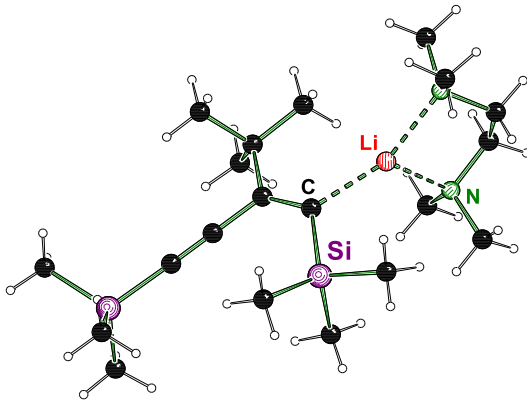
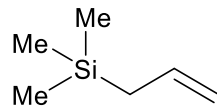
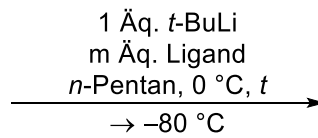


Tabelle 6.22: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **252**, **253** und **255**.

Verbindung (Messnummer)	252 (B2629)	253 (B2630)	255 (B2633)
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₃ LiN ₂ Si ₂	C ₂₀ H ₄₃ LiN ₂ Si ₂	C ₄₈ H ₉₈ Li ₂ N ₄ Si ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	374.68	374.68	857.70
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	14.4074(10)	13.856(3)	9.8522(18)
<i>b</i> [Å]	12.1183(8)	12.015(2)	18.361(3)
<i>c</i> [Å]	14.7426(10)	16.310(3)	15.969(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.842(3)	107.363(3)	100.425(7)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	2560.6(3)	2591.8(8)	2841.1(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	0.972	0.960	1.003
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.268	0.142	0.137
<i>F</i> (000)	832.0	832.0	952.0
Kristallgröße [mm ³]	0.343 x 0.312 x 0.152	0.588 x 0.574 x 0.398	0.817 x 0.637 x 0.204
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	8.174 bis 149.814	4.58 bis 52.858	4.204 bis 55.928
Index-Breite	-18 $\leq h \leq$ 17 -14 $\leq k \leq$ 14 -18 $\leq l \leq$ 17	-17 $\leq h \leq$ 17 -14 $\leq k \leq$ 15 -20 $\leq l \leq$ 20	-12 $\leq h \leq$ 13 -24 $\leq k \leq$ 24 -21 $\leq l \leq$ 18
Gemessene Reflexe	40279	55070	68510
Unabhängige Reflexe	5113 [<i>R</i> _{int} = 0.0523, <i>R</i> _{sigma} = 0.0248]	5323 [<i>R</i> _{int} = 0.0315, <i>R</i> _{sigma} = 0.0149]	13603 [<i>R</i> _{int} = 0.0558, <i>R</i> _{sigma} = 0.0417]
Daten / Restraints / Parameter	5113/42/264	5323/0/278	13603/1/592
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.107	1.052	1.075
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0553, <i>wR</i> ₂ = 0.1554	<i>R</i> ₁ = 0.0349, <i>wR</i> ₂ = 0.0897	<i>R</i> ₁ = 0.0623, <i>wR</i> ₂ = 0.1374
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0623, <i>wR</i> ₂ = 0.1621	<i>R</i> ₁ = 0.0389, <i>wR</i> ₂ = 0.0931	<i>R</i> ₁ = 0.0705, <i>wR</i> ₂ = 0.1428
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.59/-0.39	0.35/-0.23	0.77/-0.47
Flack Parameter	-	-	0.04(16)

6.2.3.8 Allyltrimethylsilan (154)

**154**C₆H₁₄Si114.26 g · mol⁻¹**Tabelle 6.23:** Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **154**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	–	–
2^a	TMEDA (2.00 Äq.)	0 h	270 (B2743)	Blöcke, farblos

^a Die Menge der *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan wurde ebenfalls verdoppelt.

Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper von **270** ist im Folgenden dargestellt und wird ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.24. Die Einkristalle der Verbindung **270** konnten jeweils nach zwei Monaten der Lagerung beobachtet werden.

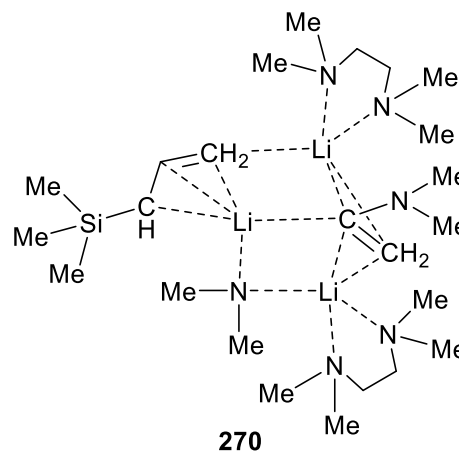
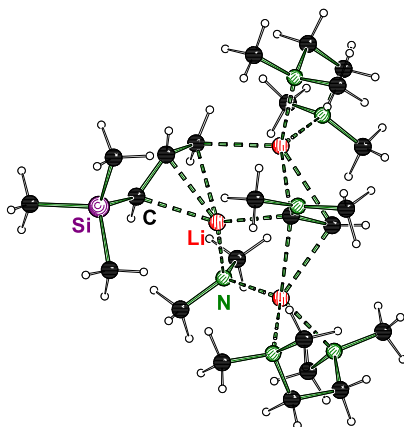
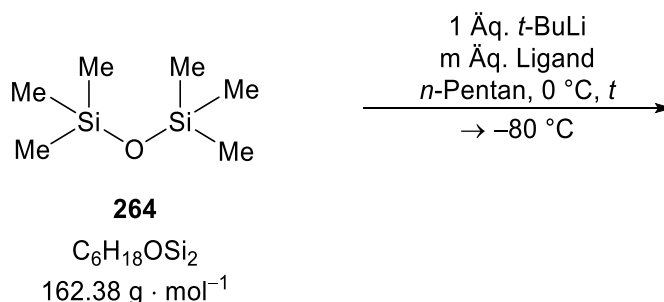


Tabelle 6.24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **270**.

Verbindung (Messnummer)	270 (B2743)
Empirische Formel	C ₂₄ H ₅₉ Li ₃ N ₆ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	480.68
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.8422(3)
<i>b</i> [Å]	12.7975(4)
<i>c</i> [Å]	15.8312(5)
α [°]	104.4920(10)
β [°]	98.8500(10)
γ [°]	103.9200(10)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1824.63(10)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	0.875
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.082
<i>F</i> (000)	536.0
Kristallgröße [mm ³]	0.690 x 0.549 x 0.379
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	3.694 bis 70.216
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 15$ $-20 \leq k \leq 20$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	261060
Unabhängige Reflexe	16155 [$R_{\text{int}} = 0.0389$, $R_{\text{sigma}} = 0.0145$]
Daten / Restraints / Parameter	16155/0/346
Goodness-of-fit von F^2	1.037
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0393$, $wR_2 = 0.1126$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0490$, $wR_2 = 0.1202$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.45/-0.25

6.2.3.9 Hexamethyldisiloxan (264)

**Tabelle 6.25:** Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **264**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	TMEDA (1.00 Äq.)	3 h	–	–
2^a	TMEDA (2.00 Äq.)	3 h	–	–
3^{a, b}	TMEDA (2.00 Äq.)	3 h	–	–

^a Die Menge der *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan wurde ebenfalls verdoppelt. ^b Eine Zugabe von 2.4 Äq. 1,1-Diphenylethen erfolgte nach Ablauf der Reaktionszeit.

Es konnte auch nach einer Lagerungszeit von zwei Monaten keine Bildung von Einkristallen ausreichender Qualität beobachtet werden.

6.2.3.10 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (265)

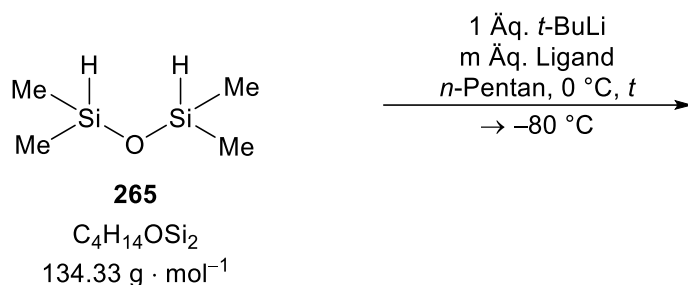


Tabelle 6.26: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **265**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit t	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	THF (2.00 Äq.)	0 h	–	–
2	TMEDA (1.00 Äq.)	0 h	–	–

Es konnte auch nach einer Lagerungszeit von zwei Monaten keine Bildung von Einkristallen ausreichender Qualität beobachtet werden.

6.2.3.11 Trimethylmethoxysilan (155)

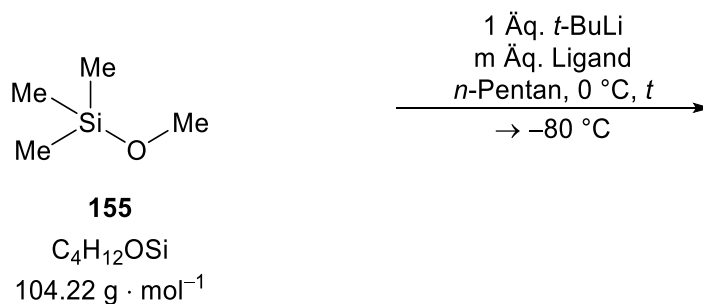


Tabelle 6.27: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **155**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit t	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1	THF (2.00 Äq.)	3 h	–	–
2	THF (2.00 Äq.)	0 h	–	–

Es konnte auch nach einer Lagerungszeit von zwei Monaten keine Bildung von Einkristallen ausreichender Qualität beobachtet werden.

6.2.3.12 Diphenylmethan (327)

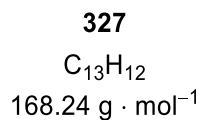
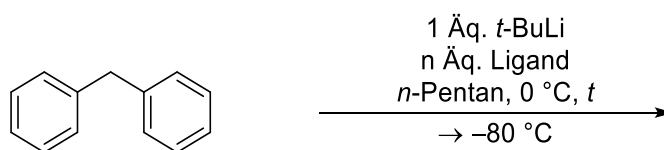


Tabelle 6.28: Varianz der Kristallisationsbedingungen einer lithiierten Verbindung ausgehend von **327**.

Eintrag	Ligand	Reaktionszeit <i>t</i>	Einristallstruktur	Einkristallbeschaffenheit
1 ^a	HMA ^b (1.10 Åq.)	1 h	–	–
2	THF (1.50 Åq.) HMA ^b (1.10 Åq.)	1 h	329 (B2212)	Blöcke, gelb
3 ^a	TMEDA (1.00 Åq.) HMA ^b (1.10 Åq.)	1 h	328 (B2299)	Blöcke, gelb

^b Die Zugabe des Hexamethylacetons (**156**) erfolgte nach Ablauf der Reaktionszeit.

Alle mit ^a gekennzeichneten Kristallisationsansätze wurden zudem auch in den Lösungsmitteln THF und Diethylether durchgeführt. Jedoch waren nur die Kristallisationsansätze in *n*-Pentan erfolgreich. Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper von **329** und **328** sind im Folgenden dargestellt und werden ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.29. Die Einkristalle der Verbindungen **329** und **328** konnten jeweils nach zwei Tagen der Lagerung beobachtet werden.

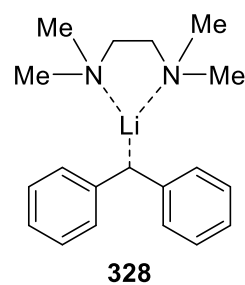
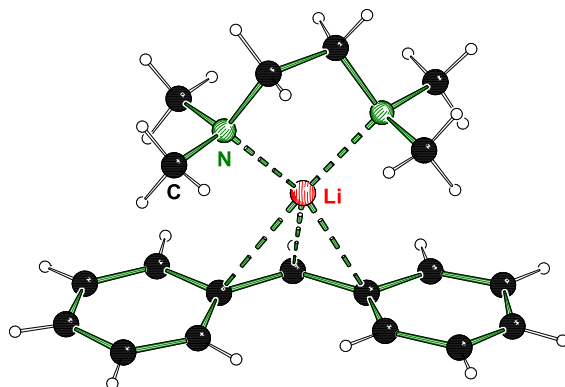
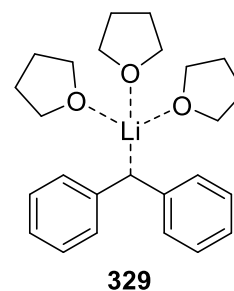
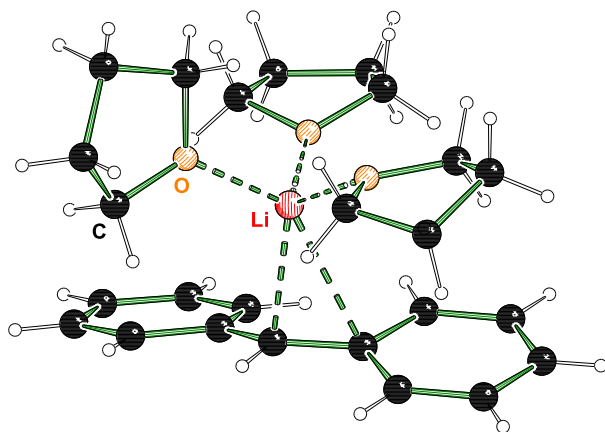
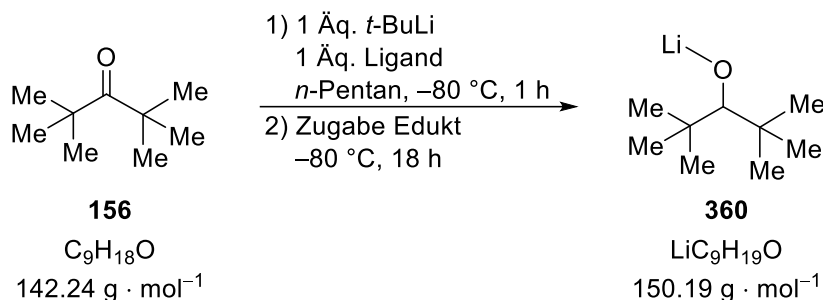


Tabelle 6.29: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **329** und **328**.

Verbindung (Messnummer)	329 (B2212)	328 (B2299)
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₅ LiO	C ₁₉ H ₂₇ LiN ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	390.47	290.36
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.605(4)	6.2086(17)
<i>b</i> [Å]	19.024(10)	15.277(4)
<i>c</i> [Å]	15.981(8)	18.803(6)
α [°]	90	90
β [°]	100.86(2)	98.618(11)
γ [°]	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	2271(2)	1763.3(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.142	1.094
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.072	0.063
<i>F</i> (000)	848.0	632.0
Kristallgröße [mm ³]	0.394 x 0.168 x 0.159	0.263 x 0.142 x 0.139
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.19 bis 55.712	5.13 bis 51.998
Index-Breite	-8 $\leq h \leq$ 9 -21 $\leq k \leq$ 25 -19 $\leq l \leq$ 20	-7 $\leq h \leq$ 7 -18 $\leq k \leq$ 16 -13 $\leq l \leq$ 21
Gemessene Reflexe	21660	10330
Unabhängige Reflexe	5354 [<i>R</i> _{int} = 0.0455, <i>R</i> _{sigma} = 0.0389]	3427 [<i>R</i> _{int} = 0.0730, <i>R</i> _{sigma} = 0.1019]
Daten / Restraints / Parameter	5354/0/295	3427/360/341
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.044	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0468, <i>wR</i> ₂ = 0.1072	<i>R</i> ₁ = 0.0865, <i>wR</i> ₂ = 0.1838
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0681, <i>wR</i> ₂ = 0.1201	<i>R</i> ₁ = 0.1709, <i>wR</i> ₂ = 0.2221
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.23/-0.26	0.24/-0.22

6.2.4 Untersuchungen zu Hexamethylaceton (156)

6.2.4.1 Kristallisation des LiH-Übertragungsproduktes 360



Der verwendete Ligand [TMEDA (**5**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) und PMDTA (**301**, 0.42 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol)] wurde zusammen mit einer 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.05 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) in *n*-Pentan auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in 5 mL (2.5 mL/mmol) *n*-Pentan vorgelegt. Die gelbliche Suspension wurde für eine Stunde auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit dem Edukt **156** (0.35 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) versetzt. Die nun tiefrote Lösung wurde zur Kristallisation auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einer Woche konnten farblose Nadeln der Verbindung **298** beobachtet und deren Struktur einkristallröntgenstrukturanalytisch bestimmt werden. Die Einkristalle konnten bei Verwendung beider Diaminliganden beobachtet und vermessen werden.

Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper von **298** ist im Folgenden dargestellt und wird ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.30.

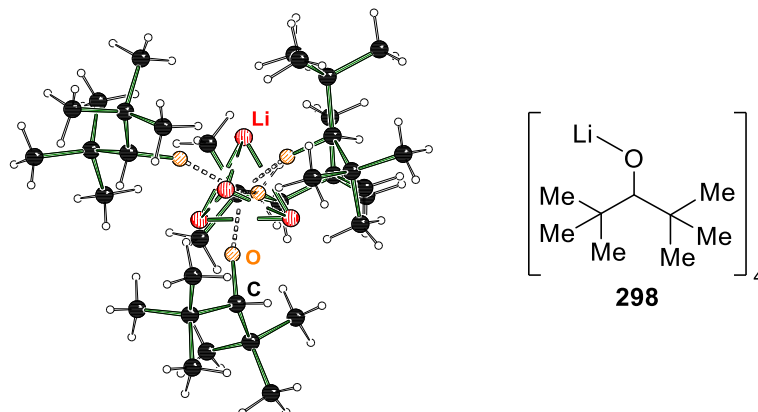
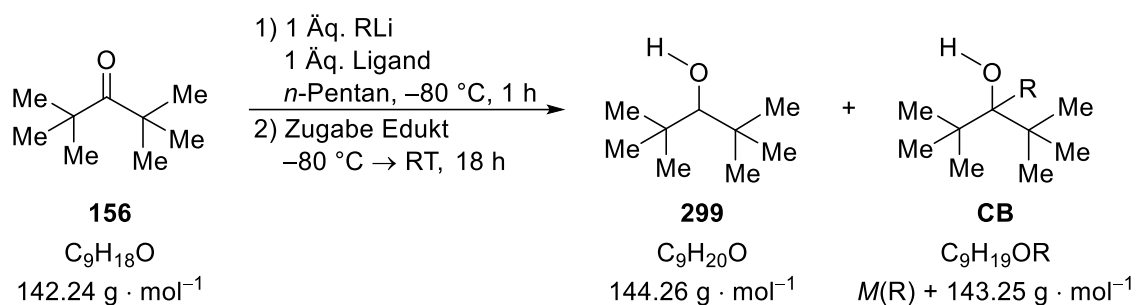


Tabelle 6.30: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **298**.

Verbindung (Messnummer)	298 (C0166)
Empirische Formel	C ₃₆ H ₇₆ Li ₄ O ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	600.72
Temperatur [K]	162.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.319(10)
<i>b</i> [Å]	17.846(18)
<i>c</i> [Å]	18.147(17)
α [°]	90
β [°]	97.71(2)
γ [°]	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	3954(6)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.009
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.061
<i>F</i> (000)	1344.0
Kristallgröße [mm ³]	0.392 x 0.271 x 0.262
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.656 bis 61.06
Index-Breite	-17 $\leq h \leq$ 17 -25 $\leq k \leq$ 25 -25 $\leq l \leq$ 25
Gemessene Reflexe	184421
Unabhängige Reflexe	12001 [<i>R</i> _{int} = 0.0523, <i>R</i> _{sigma} = 0.0171]
Daten / Restraints / Parameter	12001/0/452
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.030
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0412, <i>wR</i> ₂ = 0.1109
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0515, <i>wR</i> ₂ = 0.1190
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.34/-0.27

6.2.4.2 Umsetzung von Hexamethylacetone (156) zur β -Hydrid Eliminierung



Der verwendete Ligand [keiner, TMEDA (**5**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), TEEDA (**302**, 0.43 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**7**, 0.38 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol], PMDTA (**301**, 0.42 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), [12]-Krone-4 (**300**, 0.32 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol)] und die Lösung des jeweiligen Alkyllithiumreagenzes in *n*-Pentan [*t*-BuLi (**78**, 1.9 M, 1.05 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), *i*-PrLi (**310**, 0.7 M, 2.86 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), Me₃SiCH₂Li (**114**, 1.0 M, 2.00 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol)], Hexan [*n*-BuLi (**2**, 2.5 M, 0.80 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol)] oder Cyclohexan [*sec*-BuLi (1.4 M, 1.43 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol)] wurden in 5 mL *n*-Pentan (2.5 mL/mmol) bei -80°C vorgelegt und eine Stunde auf der gewählten Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Edukt Hexamethylacetone (**156**, 0.35 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren über Nacht bis auf Raumtemperatur auftauen lassen. Zuletzt wurde das Produktgemisch nach Aufnahme in nicht getrocknetem Diethylether mittels GC/EI-MS-Analyse untersucht. Dabei konnten die Verbindungen Hexamethylacetone (**156**), TMEDA (**5**), TEEDA (**302**), (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**7**], PMDTA (**301**) und das Lithiumhydridübertragungsprodukt **299** sowie die Additionsprodukte **303**, **304**, **305**, **306** und **315** nachgewiesen werden.

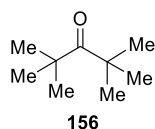
Die Varianz der Liganden und der Lithiumalkyle erfolgte wie in Tabelle 6.31 gezeigt.

Tabelle 6.31: Eingesetzte Liganden und Lithiumalkyle sowie der erhaltene Umsatz und das Produktverhältnis bestimmt aus den jeweiligen Integralwerten nach der, in den Textblöcken 4.1 und 4.2 vorgestellten, Methodik.

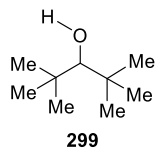
Eintrag	Ligand	LiR	Umsatz [%]	299 : CB
1	–	<i>t</i> -BuLi	60	50 : 50
2	–	<i>sec</i> -BuLi	90	<5 : 95
3	–	<i>i</i> -PrLi	80	<5 : 95
4	–	Me ₃ SiCH ₂ Li	90	<5 : 95
5	TMEDA	<i>t</i> -BuLi	65	45 : 55
6	TMEDA	<i>sec</i> -BuLi	90	40 : 60
7	TMEDA	<i>i</i> -PrLi	70	30 : 70
8	TMEDA	Me ₃ SiCH ₂ Li	75	<5 : 95
9	TEEDA	<i>t</i> -BuLi	60	65 : 35
10	TEEDA	<i>sec</i> -BuLi	85	25 : 75
11	TEEDA	<i>i</i> -PrLi	60	30 : 70
12	TEEDA	Me ₃ SiCH ₂ Li	80	<5 : 95
13	(<i>R,R</i>)-TMCDA	<i>t</i> -BuLi	75	65 : 35
14	(<i>R,R</i>)-TMCDA	<i>sec</i> -BuLi	>95	45 : 55
15	(<i>R,R</i>)-TMCDA	<i>i</i> -PrLi	75	35 : 65
16	(<i>R,R</i>)-TMCDA	Me ₃ SiCH ₂ Li	85	<5 : 95
17	PMDTA	<i>t</i> -BuLi	60	95 : 5
18	PMDTA	<i>n</i> -BuLi	70	<5 : 95
19	PMDTA	<i>sec</i> -BuLi	70	90 : 10
20	PMDTA	<i>i</i> -PrLi	50	65 : 35
21	PMDTA	Me ₃ SiCH ₂ Li	65	<5 : 95
22	[12]-Krone-4	<i>t</i> -BuLi	60	50 : 50
23	[12]-Krone-4	<i>n</i> -BuLi	85	<5 : 95
24	[12]-Krone-4	<i>sec</i> -BuLi	85	<5 : 95
25	[12]-Krone-4	<i>i</i> -PrLi	75	<5 : 95
26	[12]-Krone-4	Me ₃ SiCH ₂ Li	65	<5 : 95

Die Auswertung der GC/EI-MS-Analysen ergab die nachfolgende Zuordnung.

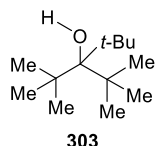
Eintrag 1: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (M^+), 85 (9) [$(M-t-Bu)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 100 (41).

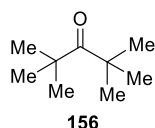


$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [$(M-t-Bu)^+$], 69 (50) [$(M-t-Bu-H_2O)^+$], 57 (84) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 69 (29).

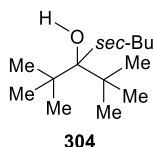


$t_{R,3} = 8.10$ min; m/z (%): 143 (2) [$(M-t-Bu)^+$], 126 (6) [$(M-t-Bu-OH)^+$], 111 (20) [$(M-t-Bu-OH-Me)^+$], 87 (29) [$t-BuCHOH^+$], 69 (20) [$(M-2 t-Bu-OH)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 73 (30).

Eintrag 2: GC/EI-MS(+)

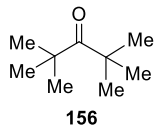


$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (M^+), 85 (10) [$(M-t-Bu)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 14 (12).

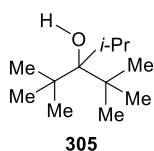


$t_{R,2} = 7.66$ min; m/z (%): 143 (10) [(*M*-Bu)⁺], 126 (29) [(*M*-Bu-OH)⁺], 111 (13) [(*M*-Bu-OH-Me)⁺], 97 (97) [(*M*-*t*-Bu-OH-Et)⁺], 87 (27) (BuCHOH⁺), 69 (81) [(*M*-2 Bu-OH)⁺], 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (88).

Eintrag 3: GC/EI-MS(+)

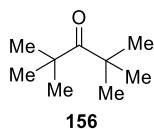


$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 28 (22).

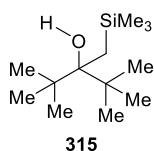


$t_{R,2} = 7.11$ min; m/z (%): 143 (2) [(*M*-*i*Pr)⁺], 129 (7) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 112 (34) [(*M*-*t*-Bu-OH)⁺], 97 (84) [(*M*-*t*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (20) (*t*-BuCHOH⁺), 71 (15) [(*M*-2 *t*-Bu-H)⁺], 69 (65) [(*M*-*t*-Bu-*i*Pr-OH)⁺], 59 (43) (*i*PrO⁺), 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (78).

Eintrag 4: GC/EI-MS(+)

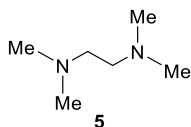


$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 12 (11).

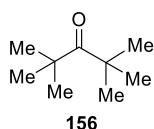


$t_{R,2} = 7.74$ min; m/z (%): 173 (2) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 157 (3) [(*M*-SiMe₃)⁺], 83 (29) [(*M*-*t*-Bu-SiMe₃-OH)⁺], 73 (100) (SiMe₃⁺), 57 (89) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (89).

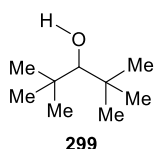
Eintrag 5: GC/EI-MS(+)



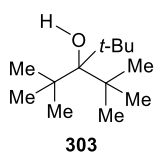
$t_{R,1} = 3.38$ min; m/z (%): 116 (6) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 100 (32).



$t_{R,2} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 77 (25).

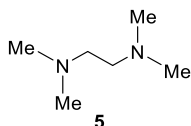


$t_{R,3} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 69 (43) [(*M*-*t*-Bu-H₂O)⁺], 57 (55) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 64 (20).

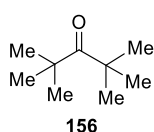


$t_{R,4} = 8.11$ min; m/z (%): 143 (3) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 126 (2) [(*M*-*t*-Bu-OH)⁺], 111 (7) [(*M*-*t*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (45) [*t*-BuCHOH⁺], 69 (9) [(*M*-2 *t*-Bu-OH)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 71 (23).

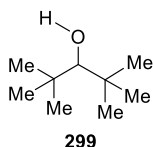
Eintrag 6: GC/EI-MS(+)



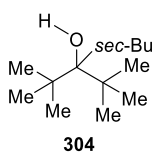
$t_{R,1} = 3.38$ min; m/z (%): 116 (6) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 70 (28).



$t_{R,2} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 19 (8).

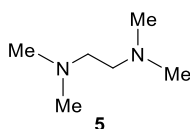


$t_{R,3} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*Bu)⁺], 69 (42) [(*M*-*t*Bu-H₂O)⁺], 57 (53) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 64 (25).

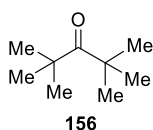


$t_{R,4} = 7.67$ min; m/z (%): 143 (13) [(*M*-Bu)⁺], 126 (10) [(*M*-Bu-OH)⁺], 111 (6) [(*M*-Bu-OH-Me)⁺], 97 (35) [(*M*-*t*Bu-OH-Et)⁺], 87 (42) (BuCHOH⁺), 69 (50) [(*M*-2 Bu-OH)⁺], 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (39).

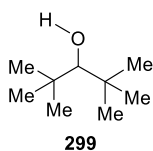
Eintrag 7: GC/EI-MS(+)



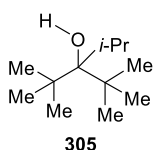
$t_{R,1} = 3.38$ min; m/z (%): 116 (6) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 45 (17).



$t_{R,2} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 68 (26).

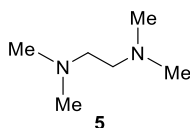


$t_{R,3} = 4.63$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*Bu)⁺], 69 (46) [(*M*-*t*Bu-H₂O)⁺], 57 (69) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 46 (18).

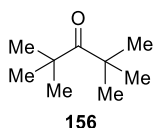


$t_{R,4} = 7.11$ min; m/z (%): 143 (3) [(*M*-*i*Pr)⁺], 129 (10) [(*M*-*t*Bu)⁺], 112 (23) [(*M*-*t*Bu-OH)⁺], 97 (57) [(*M*-*t*Bu-OH-Me)⁺], 87 (29) (*t*-BuCHOH⁺), 71 (19) [(*M*-2 *t*Bu-H)⁺], 69 (52) [(*M*-*t*Bu-*i*Pr-OH)⁺], 59 (58) (*i*PrO⁺), 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (39).

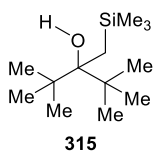
Eintrag 8: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 3.38$ min; m/z (%): 116 (6) (*M*⁺), 58 (100) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 11 (8).

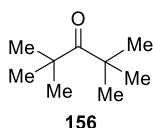


$t_{R,2} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 33 (23).

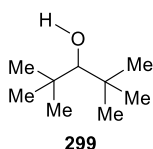


$t_{R,3} = 7.75$ min; m/z (%): 173 (3) [(*M*-*t*Bu)⁺], 157 (4) [(*M*-SiMe₃)⁺], 83 (28) [(*M*-*t*Bu-SiMe₃-OH)⁺], 73 (100) (SiMe₃⁺), 57 (68) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (69).

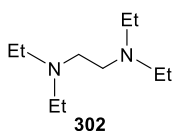
Eintrag 9: GC/EI-MS(+)



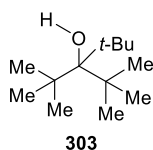
$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 72 (25).



$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*Bu)⁺], 69 (48) [(*M*-*t*Bu-H₂O)⁺], 57 (77) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 74 (26).

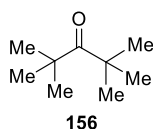


$t_{R,3} = 5.63$ min; m/z (%): 172 (2) (M^+), 100 (2) [(M - NEt_2) $^+$], 86 (100) ($Et_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 100 (35).

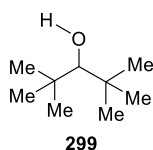


$t_{R,4} = 8.10$ min; m/z (%): 143 (2) [(M - t -Bu) $^+$], 126 (5) [(M - t -Bu-OH) $^+$], 111 (15) [(M - t -Bu-OH-Me) $^+$], 87 (32) [t -BuCHOH $^+$], 69 (16) [(M -2 t -Bu-OH) $^+$], 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 42 (15).

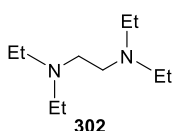
Eintrag 10: GC/EI-MS(+)



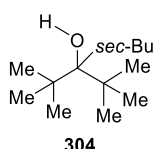
$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (2) (M^+), 85 (9) [(M - t -Bu) $^+$], 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 20 (10).



$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (90) [(M - t -Bu) $^+$], 69 (49) [(M - t -Bu-H $_2$ O) $^+$], 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 32 (16).

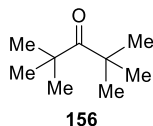


$t_{R,3} = 5.64$ min; m/z (%): 172 (1) (M^+), 100 (2) [(M - NEt_2) $^+$], 86 (100) ($Et_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 45 (23).

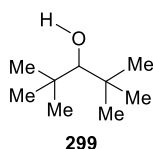


$t_{R,4} = 7.67$ min; m/z (%): 143 (7) [(M -Bu) $^+$], 126 (19) [(M -Bu-OH) $^+$], 111 (9) [(M -Bu-OH-Me) $^+$], 97 (71) [(M - t -Bu-OH-Et) $^+$], 87 (24) (BuCHOH $^+$), 69 (69) [(M -2 Bu-OH) $^+$], 57 (100) (Bu $^+$); rel. Fläche: 100 (51).

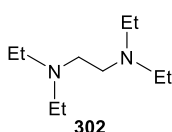
Eintrag 11: GC/EI-MS(+)



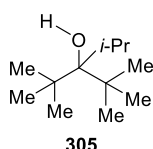
$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (M^+), 85 (10) [(M - t -Bu) $^+$], 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 82 (26).



$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(M - t -Bu) $^+$], 69 (43) [(M - t -Bu-H $_2$ O) $^+$], 57 (63) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 42 (13).

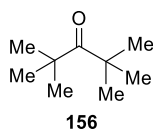


$t_{R,3} = 5.65$ min; m/z (%): 172 (2) (M^+), 100 (2) [(M - NEt_2) $^+$], 86 (100) ($Et_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 100 (31).

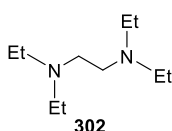


$t_{R,4} = 7.12$ min; m/z (%): 143 (4) [(M - i -Pr) $^+$], 129 (13) [(M - t -Bu) $^+$], 112 (17) [(M - t -Bu-OH) $^+$], 97 (42) [(M - t -Bu-OH-Me) $^+$], 87 (38) (t -BuCHOH $^+$), 71 (21) [(M -2 t -Bu-H) $^+$], 69 (46) [(M - t -Bu- i -Pr-OH) $^+$], 59 (69) (i PrO $^+$), 57 (100) (Bu $^+$); rel. Fläche: 95 (30).

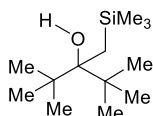
Eintrag 12: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (M^+), 85 (10) [(M - t -Bu) $^+$], 57 (100) (t -Bu $^+$); rel. Fläche: 25 (15).



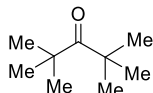
$t_{R,2} = 5.63$ min; m/z (%): 172 (2) (M^+), 100 (2) [(M - NEt_2) $^+$], 86 (100) ($Et_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 44 (26).



315

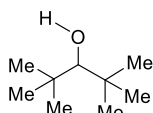
$t_{R,3} = 7.73$ min; m/z (%): 173 (3) $[(M-t-Bu)^+]$, 157 (4) $[(M-SiMe_3)^+]$, 83 (24) $[(M-t-Bu-SiMe_3-OH)^+]$, 73 (100) $(SiMe_3^+)$, 57 (56) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 100 (59).

Eintrag 13: GC/EI-MS(+)



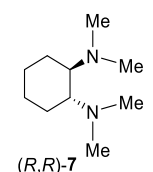
156

$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (M^+) , 85 (10) $[(M-t-Bu)^+]$, 57 (100) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 54 (19).



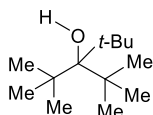
299

$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) $[(M-t-Bu)^+]$, 69 (46) $[(M-t-Bu-H_2O)^+]$, 57 (68) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 100 (35).



(R,R)-7

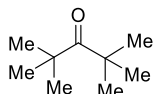
$t_{R,3} = 6.62$ min; m/z (%): 170 (62) (M^+) , 155 (3) $[(M-Me)^+]$, 84 (100) $\{[M-Me_2NCHCH_2-Me]^+$ und $[M-2 Me-(CH_2)_4]^+\}$, 71 (86) $(Me_2NCHCH_2^+)$, 58 (82) $(Me_2NCH_2^+)$; rel. Fläche: 84 (30).



303

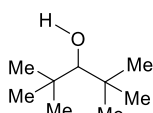
$t_{R,4} = 8.09$ min; m/z (%): 143 (3) $[(M-t-Bu)^+]$, 126 (3) $[(M-t-Bu-OH)^+]$, 111 (9) $[(M-t-Bu-OH-Me)^+]$, 87 (45) $[t-BuCHOH^+]$, 69 (11) $[(M-2 t-Bu-OH)^+]$, 57 (100) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 46 (16).

Eintrag 14: GC/EI-MS(+)



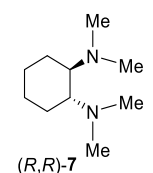
156

$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (4) (M^+) , 85 (11) $[(M-t-Bu)^+]$, 57 (100) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 3 (2).



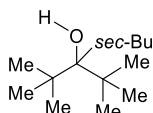
299

$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) $[(M-t-Bu)^+]$, 69 (47) $[(M-t-Bu-H_2O)^+]$, 57 (76) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 83 (38).



(R,R)-7

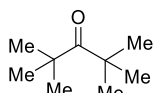
$t_{R,3} = 6.61$ min; m/z (%): 170 (54) (M^+) , 155 (2) $[(M-Me)^+]$, 84 (100) $\{[M-Me_2NCHCH_2-Me]^+$ und $[M-2 Me-(CH_2)_4]^+\}$, 71 (84) $(Me_2NCHCH_2^+)$, 58 (86) $(Me_2NCH_2^+)$; rel. Fläche: 31 (14).



304

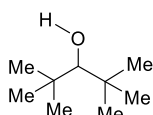
$t_{R,4} = 7.67$ min; m/z (%): 143 (11) $[(M-Bu)^+]$, 126 (17) $[(M-Bu-OH)^+]$, 111 (7) $[(M-Bu-OH-Me)^+]$, 97 (56) $[(M-t-Bu-OH-Et)^+]$, 87 (33) $(BuCHOH^+)$, 69 (57) $[(M-2 Bu-OH)^+]$, 57 (100) (Bu^+) ; rel. Fläche: 100 (46).

Eintrag 15: GC/EI-MS(+)



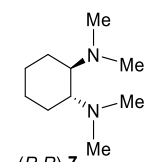
156

$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (4) (M^+) , 85 (10) $[(M-t-Bu)^+]$, 57 (100) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 56 (21).

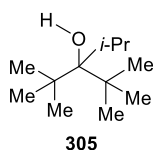


299

$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) $[(M-t-Bu)^+]$, 69 (44) $[(M-t-Bu-H_2O)^+]$, 57 (60) $(t-Bu^+)$; rel. Fläche: 56 (21).

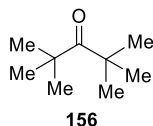


$t_{R,3} = 6.61$ min; m/z (%): 170 (63) (M^+), 155 (3) [$(M-Me)^+$], 84 (100) $\{[M-Me_2NCHCH_2-Me]^+$ und $[M-2 Me-(CH_2)_4]^+$ \}, 71 (84) ($Me_2NCHCH_2^+$), 58 (85) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 55 (20).

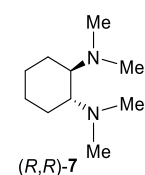


$t_{R,4} = 7.11$ min; m/z (%): 143 (4) [$(M-iPr)^+$], 129 (15) [$(M-tBu)^+$], 112 (10) [$(M-tBu-OH)^+$], 97 (24) [$(M-tBu-OH-Me)^+$], 87 (39) ($tBuCHOH^+$), 71 (23) [$(M-2 tBu-H)^+$], 69 (38) [$(M-tBu-iPr-OH)^+$], 59 (74) ($iPrO^+$), 57 (100) (Bu^+); rel. Fläche: 100 (37).

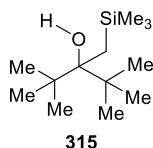
Eintrag 16: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (4) (M^+), 85 (10) [$(M-tBu)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 16 (12).

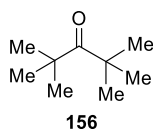


$t_{R,2} = 6.61$ min; m/z (%): 170 (65) (M^+), 155 (3) [$(M-Me)^+$], 84 (100) $\{[M-Me_2NCHCH_2-Me]^+$ und $[M-2 Me-(CH_2)_4]^+$ \}, 71 (84) ($Me_2NCHCH_2^+$), 58 (76) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 20 (15).

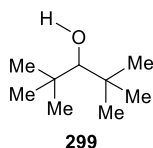


$t_{R,3} = 7.73$ min; m/z (%): 173 (4) [$(M-tBu)^+$], 157 (6) [$(M-SiMe_3)^+$], 83 (27) [$(M-tBu-SiMe_3-OH)^+$], 73 (100) ($SiMe_3^+$), 57 (54) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 100 (73).

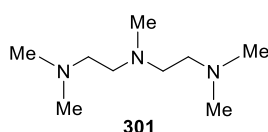
Eintrag 17: GC/EI-MS(+)



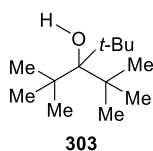
$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (3) (M^+), 85 (9) [$(M-tBu)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 75 (36).



$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [$(M-tBu)^+$], 69 (47) [$(M-tBu-H_2O)^+$], 57 (77) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 100 (49).

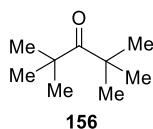


$t_{R,3} = 6.13$ min; m/z (%): 115 (16) [$(M-CH_2NMe_2)^+$], 72 (100) [$Me_2N(CH_2)_2^+$], 58 (61) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 26 (13).

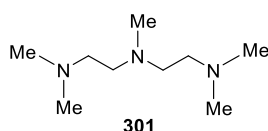


$t_{R,4} = 8.11$ min; m/z (%): 143 (2) [$(M-tBu)^+$], 126 (2) [$(M-tBu-OH)^+$], 111 (8) [$(M-tBu-OH-Me)^+$], 87 (28) [$t-BuCHOH^+$], 69 (11) [$(M-2 tBu-OH)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 4 (2).

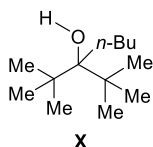
Eintrag 18: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (M^+), 85 (9) [$(M-tBu)^+$], 57 (100) ($t-Bu^+$); rel. Fläche: 42 (27).

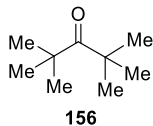


$t_{R,2} = 6.18$ min; m/z (%): 115 (23) [$(M-CH_2NMe_2)^+$], 72 (100) [$Me_2N(CH_2)_2^+$], 58 (53) ($Me_2NCH_2^+$); rel. Fläche: 12 (8).

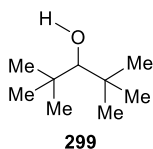


$t_{R,3} = 7.44$ min; m/z (%): 143 (66) [(*M*-Bu)⁺], 126 (13) [(*M*-Bu-OH)⁺], 111 (4) [(*M*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (43) [BuCHOH⁺], 83 (46) (*t*-BuCCH₂⁺), 71 (26) [(*M*-2 Bu-Me)⁺], 69 (64) [(*M*-2 Bu-OH)⁺], 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (65).

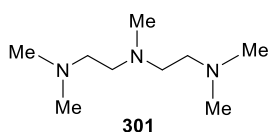
Eintrag 19: GC/EI-MS(+)



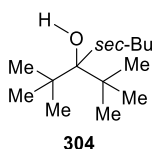
$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 47 (26).



$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 69 (48) [(*M*-*t*-Bu-H₂O)⁺], 57 (80) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (56).

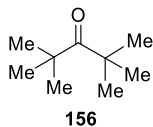


$t_{R,3} = 6.13$ min; m/z (%): 115 (17) [(*M*-CH₂NMe₂)⁺], 72 (100) [Me₂N(CH₂)₂⁺], 58 (64) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 20 (12).

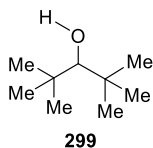


$t_{R,4} = 7.67$ min; m/z (%): 143 (8) [(*M*-Bu)⁺], 126 (11) [(*M*-Bu-OH)⁺], 111 (6) [(*M*-Bu-OH-Me)⁺], 97 (43) [(*M*-*t*-Bu-OH-Et)⁺], 87 (26) (BuCHOH⁺), 69 (51) [(*M*-2 Bu-OH)⁺], 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 10 (6).

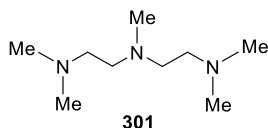
Eintrag 20: GC/EI-MS(+)



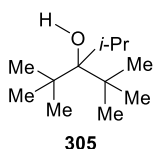
$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (46).



$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 69 (46) [(*M*-*t*-Bu-H₂O)⁺], 57 (68) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 60 (27).

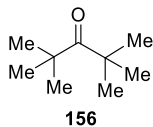


$t_{R,3} = 6.17$ min; m/z (%): 115 (20) [(*M*-CH₂NMe₂)⁺], 72 (100) [Me₂N(CH₂)₂⁺], 58 (56) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 24 (11).

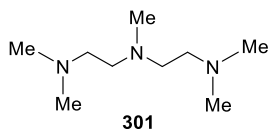


$t_{R,4} = 7.12$ min; m/z (%): 143 (4) [(*M*-*i*Pr)⁺], 129 (15) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 112 (15) [(*M*-*t*-Bu-OH)⁺], 97 (41) [(*M*-*t*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (39) (*t*-BuCHOH⁺), 71 (22) [(*M*-2 *t*-Bu-H)⁺], 69 (44) [(*M*-*t*-Bu-*i*Pr-OH)⁺], 59 (70) (*i*PrO⁺), 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 35 (16).

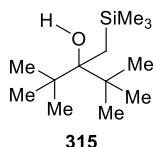
Eintrag 21: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 54 (31).

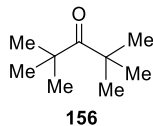


$t_{R,2} = 6.15$ min; m/z (%): 115 (23) [(*M*-CH₂NMe₂)⁺], 72 (100) [Me₂N(CH₂)₂⁺], 58 (57) (Me₂NCH₂⁺); rel. Fläche: 19 (11).

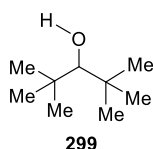


$t_{R,3} = 7.74$ min; m/z (%): 173 (5) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 157 (7) [(*M*-SiMe₃)⁺], 83 (28) [(*M*-*t*-Bu-SiMe₃-OH)⁺], 73 (100) (SiMe₃⁺), 57 (56) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (58).

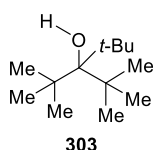
Eintrag 22: GC/EI-MS(+)



$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (10) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (41).

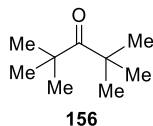


$t_{R,2} = 4.64$ min; m/z (%): 87 (100) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 69 (46) [(*M*-*t*-Bu-H₂O)⁺], 57 (61) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 69 (29).

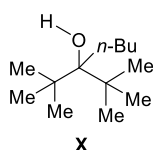


$t_{R,3} = 8.10$ min; m/z (%): 143 (3) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 126 (4) [(*M*-*t*-Bu-OH)⁺], 111 (12) [(*M*-*t*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (45) [*t*-BuCHOH⁺], 69 (13) [(*M*-2 *t*-Bu-OH)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 72 (30).

Eintrag 23: GC/EI-MS(+)

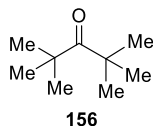


$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (3) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 17 (15).

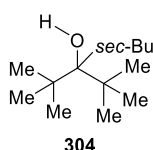


$t_{R,2} = 7.44$ min; m/z (%): 143 (54) [(*M*-Bu)⁺], 126 (26) [(*M*-Bu-OH)⁺], 111 (7) [(*M*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (35) [BuCHOH⁺], 83 (77) (*t*-BuCCH₂⁺), 71 (22) [(*M*-2 Bu-Me)⁺], 69 (81) [(*M*-2 Bu-OH)⁺], 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (85).

Eintrag 24: GC/EI-MS(+)

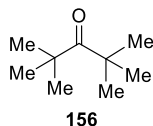


$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 15 (13).

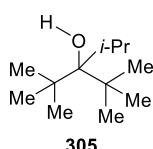


$t_{R,2} = 7.66$ min; m/z (%): 143 (15) [(*M*-Bu)⁺], 126 (19) [(*M*-Bu-OH)⁺], 111 (9) [(*M*-Bu-OH-Me)⁺], 97 (64) [(*M*-*t*-Bu-OH-Et)⁺], 87 (39) (BuCHOH⁺), 69 (62) [(*M*-2 Bu-OH)⁺], 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (87).

Eintrag 25: GC/EI-MS(+)

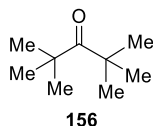


$t_{R,1} = 4.16$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 30 (23).

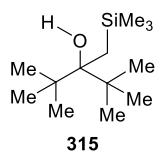


$t_{R,2} = 7.12$ min; m/z (%): 143 (3) [(*M*-*i*-Pr)⁺], 129 (13) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 112 (21) [(*M*-*t*-Bu-OH)⁺], 97 (54) [(*M*-*t*-Bu-OH-Me)⁺], 87 (34) (*t*-BuCHOH⁺), 71 (19) [(*M*-2 *t*-Bu-H)⁺], 69 (52) [(*M*-*t*-Bu-*i*-Pr-OH)⁺], 59 (60) (*i*PrO⁺), 57 (100) (Bu⁺); rel. Fläche: 100 (77).

Eintrag 26: GC/EI-MS(+)

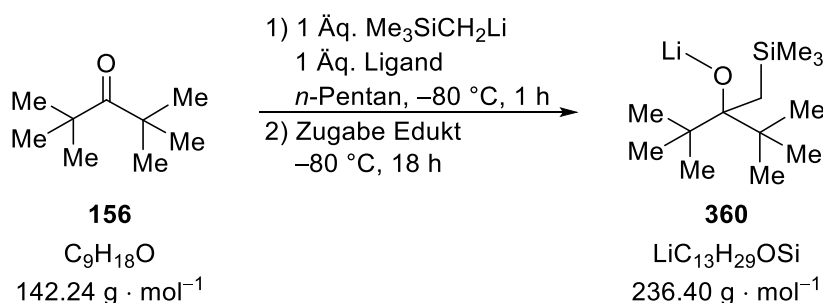


$t_{R,1} = 4.17$ min; m/z (%): 142 (4) (*M*⁺), 85 (9) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 57 (100) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 51 (34).



$t_{R,2} = 7.74$ min; m/z (%): 173 (3) [(*M*-*t*-Bu)⁺], 157 (6) [(*M*-SiMe₃)⁺], 83 (31) [(*M*-*t*-Bu-SiMe₃-OH)⁺], 73 (100) (SiMe₃⁺), 57 (72) (*t*-Bu⁺); rel. Fläche: 100 (66).

6.2.4.3 Kristallisation einer PETERSON-Olefinierungs Vorstufe



Der verwendete Ligand [TMEDA (**5**, 0.30 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), TEEDA (**302**, 0.43 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**7**, 0.38 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol], PMDTA (**301**, 0.42 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol), [12]-Krone-4 (**300**, 0.32 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol)] wurde zusammen mit einer 1.0 M Trimethylsilylmethylithiumlösung (**114**, 2.00 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) in *n*-Pentan auf -80 °C in 5 mL (2.5 mL/mmol) *n*-Pentan vorgelegt. Das Gemisch wurde für eine Stunde auf -80 °C gerührt und anschließend mit dem Edukt **156** (0.35 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) versetzt. Die trübe gelbliche Lösung wurde zur Kristallisation auf -80 °C gelagert. Nach zwei Tagen konnten farblose Einkristalle beobachtet und deren Struktur einkristallröntgenstrukturanalytisch bestimmt werden. Dabei konnten mit (*R,R*)-TMEDA farblose Platten der Monomerstruktur von **318** und mit [12]-Krone-4 farblose Blöcke des analogen dimeren Produktes **317** erhalten werden. Bei den Liganden TEEDA und PMDTA wurden keine messbaren Einkristalle beobachtet. Bei Verwendung des Liganden TMEDA konnten Einkristalle beobachtet und vermessen werden, allerdings konnte aus den resultierenden Daten keine akzeptable Struktur verfeinert werden.

Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper von **318** und **317** sind im Folgenden dargestellt und werden ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in Tabelle 6.32.

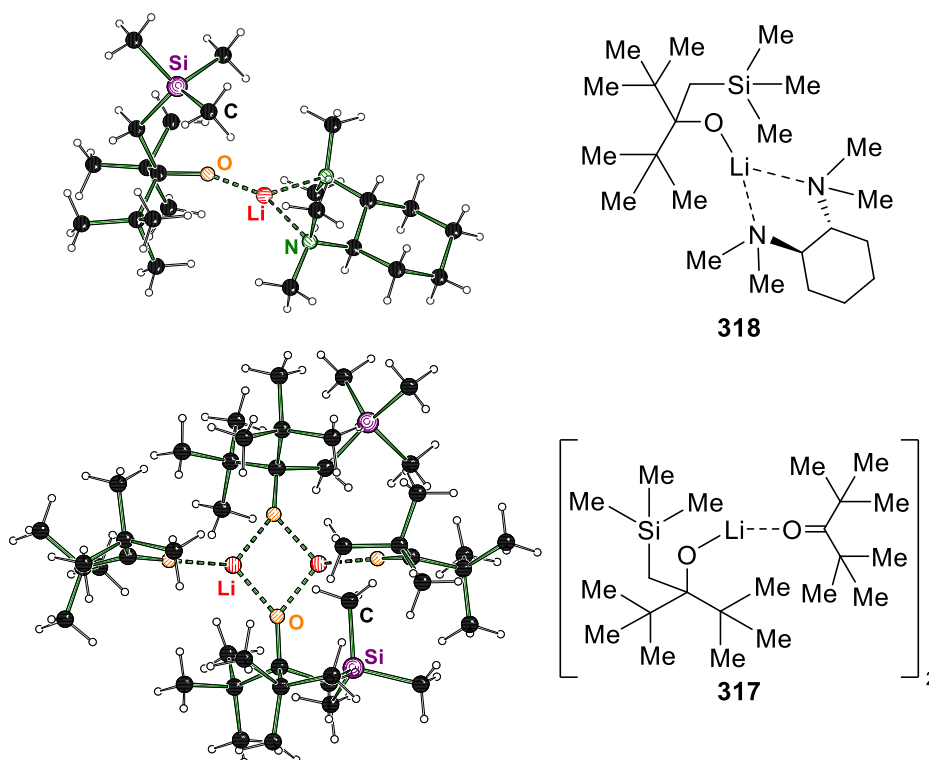
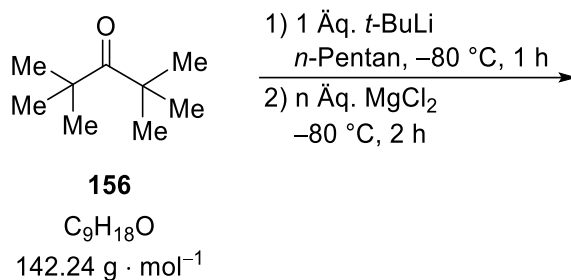


Tabelle 6.32: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **318** und **317**.

Verbindung (Messnummer)	318 (B2249)	317 (B2263)
Empirische Formel	C ₂₃ H ₅₁ LiN ₂ OSi	C ₁₃₂ H ₂₈₂ Li ₆ O ₁₂ Si ₆
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	406.68	2271.74
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.6321(6)	30.2677(18)
<i>b</i> [Å]	13.4782(5)	13.4920(7)
<i>c</i> [Å]	20.2418(9)	39.576(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	111.104(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	2627.9(2)	15077.8(14)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.028	1.001
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.104	0.105
<i>F</i> (000)	912.0	5088.0
Kristallgröße [mm ³]	0.519 x 0.371 x 0.116	0.553 x 0.343 x 0.265
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.024 bis 61.066	3.682 bis 59.998
Index-Breite	-13 $\leq h \leq$ 13 -19 $\leq k \leq$ 17 -28 $\leq l \leq$ 26	-40 $\leq h \leq$ 42 -17 $\leq k \leq$ 18 -55 $\leq l \leq$ 55
Gemessene Reflexe	42845	347384
Unabhängige Reflexe	8030 [<i>R</i> _{int} = 0.0501, <i>R</i> _{sigma} = 0.0379]	43846 [<i>R</i> _{int} = 0.0462, <i>R</i> _{sigma} = 0.0266]
Daten / Restraints / Parameter	8030/0/266	43846/0/1547
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.055	1.027
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0388, <i>wR</i> ₂ = 0.0846	<i>R</i> ₁ = 0.0458, <i>wR</i> ₂ = 0.1142
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0490, <i>wR</i> ₂ = 0.0920	<i>R</i> ₁ = 0.0667, <i>wR</i> ₂ = 0.1276
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.30/-0.20	0.51/-0.44
Flack Parameter	-0.03(4)	-

6.2.4.4 Untersuchungen zum Ligandenaustausch im Kristall



Hexamethylacetone (**156**, 0.35 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) wurde in 5 mL *n*-Pentan (2.5 mL/mmol) auf -80 °C vorgelegt und mit einer 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.05 mL, 1.00 Äq., 2.00 mmol) in *n*-Pentan versetzt. Die rote Lösung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend wurde etwas Magnesiumdichlorid (**337**, Mengenangaben erfolgen in Tabelle 6.33) hinzugegeben. Das Gemisch wurde weitere zwei Stunden auf -80 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit konnten nach einem Tag Lagerung auf -80 °C klare einkristalline Blöcke der Verbindung **322** (B1960) beobachtet werden. Im Anschluss an die einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung wurde ein Ligand zugegeben und das Gemisch bis zur kompletten Lösung der Kristalle erwärmt (-40 °C). Zuletzt wurde die erhaltene Lösung erneut zur Kristallisation bei -80 °C gelagert. Vorgefundene Einkristalle wurden abschließend einkristallröntgenstrukturanalytisch vermessen.

Die Varianz der zugegebenen Liganden und der Menge an Magnesiumdichlorid erfolgte wie in Tabelle 6.33 gezeigt.

Tabelle 6.33: Eingesetzte Menge des Magnesiumdichlorids sowie der jeweiligen Liganden und entstandene Einkristalle mit Angabe der entsprechenden Messnummer.

Eintrag	Menge MgCl ₂	Ligand	Ligandmenge	Einkristalle
1	1.00 Äq, 2.00 mmol, 190.2 mg	THF (12.5 Äq.)	2.00 mL, 25.0 mmol	325 (B2045)
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
2	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	THF (0.50 Äq.)	0.08 mL, 1.00 mmol	326 (B2566)
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
3	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	Et ₂ O (10.0 Äq.)	2.00 mL, 20.0 mmol	–
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
4	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	Et ₂ O (0.50 Äq.)	0.10 mL, 1.00 mmol	–
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
5	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	Chinuclidin (0.50 Äq.)	111 mg, 1.00 mmol	–
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
5	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	MfBE (0.50 Äq.)	0.12 mL, 1.00 mmol	–
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
6	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	TMS (1.10 Äq.)	0.30 mL, 2.20 mmol	–
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			
7	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg	Hexamethyldisilan (1.10 Äq.)	0.45 mL, 2.20 mmol	–
	0.25 Äq., 0.50 mmol, 47.6 mg			

Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper von **322**, **325** und **326** sind im Folgenden dargestellt und werden ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in der Tabelle 6.34. Die Einkristalle der Verbindungen **325** und **326** konnten je nach zwei Tagen der Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden.

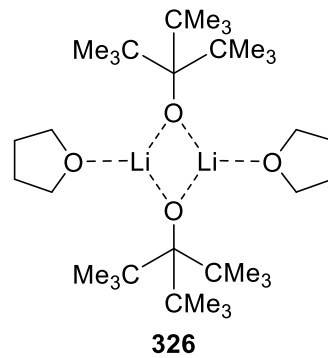
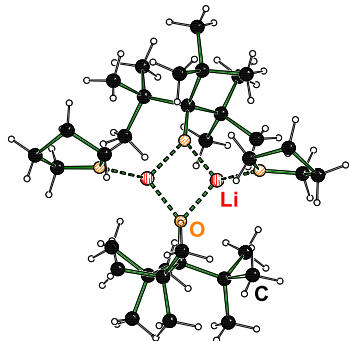
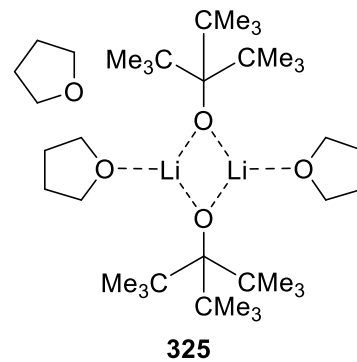
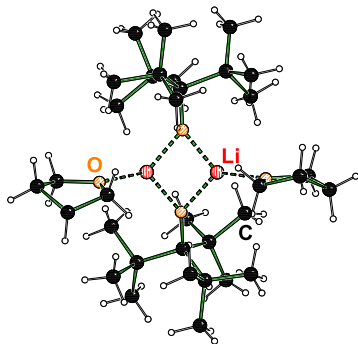
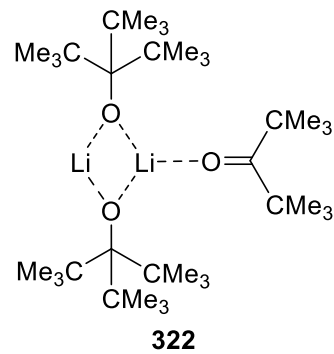
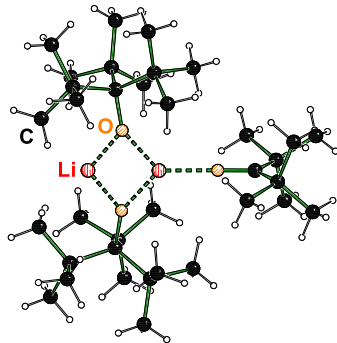
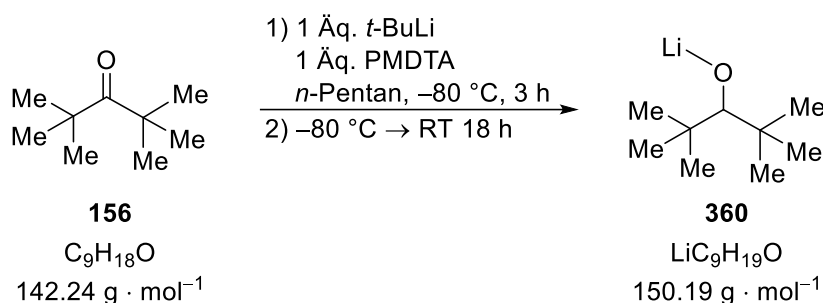


Tabelle 6.34: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **322**, **325** und **326**.

Verbindung (Messnummer)	322 (B1960)	325 (B2045)	326 (B2566)
Empirische Formel	C ₃₅ H ₇₂ Li ₂ O ₃	C ₃₈ H ₇₈ Li ₂ O ₅	C ₃₄ H ₇₀ Li ₂ O ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	554.80	628.88	556.78
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> [Å]	11.1267(8)	14.8048(5)	10.649(2)
<i>b</i> [Å]	20.128(2)	14.0650(6)	16.761(2)
<i>c</i> [Å]	16.4211(16)	18.5541(7)	19.766(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.630(3)	90	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	3602.1(6)	3863.5(3)	3528.1(11)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.023	1.081	1.048
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.061	0.068	0.065
<i>F</i> (000)	1248.0	1408.0	1248.0
Kristallgröße [mm ³]	1.491 x 0.8834 x 0.536	0.607 x 0.572 x 0.496	0.347 x 0.344 x 0.320
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	3.738 bis 80.71	3.994 bis 66.328	4.122 bis 72.672
Index-Breite	-20 $\leq h \leq$ 20 -36 $\leq k \leq$ 36 -29 $\leq l \leq$ 29	-22 $\leq h \leq$ 19 -20 $\leq k \leq$ 18 -27 $\leq l \leq$ 28	-13 $\leq h \leq$ 16 -20 $\leq k \leq$ 27 -24 $\leq l \leq$ 32
Gemessene Reflexe	432837	87371	105872
Unabhängige Reflexe	22714 [<i>R</i> _{int} = 0.0499, <i>R</i> _{sigma} = 0.0156]	7198 [<i>R</i> _{int} = 0.0458, <i>R</i> _{sigma} = 0.0217]	14233 [<i>R</i> _{int} = 0.0417, <i>R</i> _{sigma} = 0.0357]
Daten / Restraints / Parameter	22714/0/385	7198/0/223	14233/0/394
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.048	1.019	1.017
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> $\geq 2\sigma$ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0458, <i>wR</i> ₂ = 0.1354	<i>R</i> ₁ = 0.0557, <i>wR</i> ₂ = 0.1617	<i>R</i> ₁ = 0.0450, <i>wR</i> ₂ = 0.1036
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0573, <i>wR</i> ₂ = 0.1457	<i>R</i> ₁ = 0.0693, <i>wR</i> ₂ = 0.1741	<i>R</i> ₁ = 0.0643, <i>wR</i> ₂ = 0.1137
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.65/-0.39	0.82/-0.92	0.29/-0.18
Flack Parameter	-	-	0.3(6)

6.2.4.5 *In situ* FTIR-Untersuchung der LiH-Übertragung



4.5 mL (1.5 mL/mmol) *n*-Pentan wurden vorgelegt und als Lösungsmittelbackground vermessen. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zur vollständigen Zuordenbarkeit wurden die verwendeten Reagenzien PMDTA (**301**, 0.61 mL, 1.00 Äq., 2.90 mmol), eine 1.9 M *tert*-Butyllithiumlösung (**78**, 1.53 mL, 1.00 Äq., 2.90 mmol) in *n*-Pentan und das Edukt **156** (0.50 mL, 1.00 Äq., 2.90 mmol) jeweils in alternierenden Reihenfolgen im Abstand von zehn Minuten auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zum *n*-Pentan getropft. Dabei wurden drei Reihenfolgen verwendet: 1) *t*-BuLi, 2) PMDTA, 3) Edukt; 1) PMDTA, 2) *t*-BuLi, 3) Edukt; 1) Edukt, 2) PMDTA, 3) *t*-BuLi. Nach vollständiger Zugabe aller Reaktanden wurde das Reaktionsgemisch für drei Stunden weiter gekühlt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur auftauen lassen. Das Messintervall betrug bei Start der Messreihen jeweils eine Minute und wurde zu Beginn der Auftauphase auf fünf Minuten erhöht.

Zur besseren Verfolgbarkeit der Reaktion wurde in einer weiteren Messreihe das Koppelprodukt *iso*-Buten in *n*-Pentan vermessen. Dazu wurden zunächst 4.5 mL *n*-Pentan vorgelegt und als Lösungsmittelbackground vermessen. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und gasförmiges *iso*-Buten in die Lösung eingeleitet bis sich der Flüssigkeitsspiegel sichtbar erhöht hatte. Die Messdaten zu den vier beschriebenen Messreihen befinden sich im Anhang.

6.2.5 Kristallisation handelsüblicher Lithiumalkyle

Die verwendeten handelsüblichen Lithiumalkyle (Methylithium 1.6 M in Diethylether, Ethyllithium 0.5 M in Benzol, *iso*-Propyllithium 0.7 M in *n*-Pentan, Phenyllithium 2.0 M in Dibutylether, *n*-Butyllithium 2.5 M in Hexan, *sec*-Butyllithium 1.4 M in Cyclohexan, *tert*-Butyllithium 1.9 M in *n*-Pentan, Trimethylsilylmethylithium 1.0 M in *n*-Pentan) wurden in *n*-Pentan bei 0 °C vorgelegt und anschließend mit dem ausgewählten Liganden (THF, M*t*BE, TMEDA) versetzt. In einzelnen Fällen (mit hochgestelltem ^a markiert) wurde das Lösungsmittel vor der Zugabe des jeweiligen Liganden unter Vakuum entfernt und der Rückstand im Liganden aufgenommen. Zuletzt wurde das Gemisch bis zur Entstehung messbarer Einkristalle gelagert. Die Farbe und Form der Einkristalle sowie die Dauer der Lagerung sind jeweils angegeben. Vorgefundene Einkristalle wurden abschließend einkristallröntgenstrukturanalytisch vermessen.

Tabelle 6.35: Variation der verwendeten Lithiumalkyle und Liganden zur Kristallisation handelsüblicher Lithiumalkyle.

Eintrag	Lithiumalkyl	Ligand	Lagerung	Einkristalle
1 ^a	<i>t</i> -BuLi	THF (3.00 Äq.)	2 h bei –80 °C	16 (B2612)
2	Me ₃ SiCH ₂ Li	THF (0.67 Äq.)	2 d bei –80 °C	176 (B2991)
3	Me ₃ SiCH ₂ Li	THF (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	174 ; Bereits bekannt: [46]
4	Me ₃ SiCH ₂ Li	THF (2.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	Nicht verfeinerbare Daten
5	MeLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	(MeLi·OEt ₂) ₄ Bereits bekannt: [34]
6 ^a	MeLi	M <i>t</i> BE (3.00 Äq.)	28 d bei –80 °C	–
7	EtLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	Benzol
8	<i>i</i> -PrLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	333 (B1745)
9	PhLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	335 (B1749)
10	<i>n</i> -BuLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	Nicht verfeinerbare Daten
11	<i>sec</i> -BuLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	28 d bei –80 °C	–
12	<i>t</i> -BuLi	M <i>t</i> BE (1.00 Äq.)	2 d bei –80 °C	336 (C0095)
13	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (0.50 Äq.)	56 d bei –30 °C	–
14	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (0.50 Äq.)	56 d bei –80 °C	–
15	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (1.00 Äq.)	56 d bei –30 °C	–
16	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (1.00 Äq.)	56 d bei –80 °C	–
17 ^a	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (1.00 Äq.)	56 d bei –80 °C	–
18	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (1.50 Äq.)	56 d bei –30 °C	–
19	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (1.50 Äq.)	56 d bei –80 °C	–
20	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (2.00 Äq.)	56 d bei –30 °C	–
21	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (2.00 Äq.)	56 d bei –80 °C	–
22 ^a	<i>t</i> -BuLi	TMEDA (2.00 Äq.)	56 d bei –80 °C	–
23	Me ₃ SiCH ₂ Li : <i>t</i> -BuLi, 1 : 2	–	2 d bei –30 °C	(Me ₃ SiCH ₂ Li) ₆ Bereits bekannt: [27]
24	Me ₃ SiCH ₂ Li : <i>t</i> -BuLi, 1 : 2	–	2 d bei –80 °C	(Me ₃ SiCH ₂ Li) ₆ Bereits bekannt: [27]
25	Me ₃ SiCH ₂ Li : <i>t</i> -BuLi, 1 : 1	–	2 d bei –30 °C	(Me ₃ SiCH ₂ Li) ₆ Bereits bekannt: [27]
26	Me ₃ SiCH ₂ Li : <i>t</i> -BuLi, 1 : 1	–	2 d bei –80 °C	(Me ₃ SiCH ₂ Li) ₆ Bereits bekannt: [27]
27	Me ₃ SiCH ₂ Li : <i>t</i> -BuLi, 2 : 1	–	2 d bei –30 °C	(Me ₃ SiCH ₂ Li) ₆ Bereits bekannt: [27]
28	Me ₃ SiCH ₂ Li : <i>t</i> -BuLi, 2 : 1	–	2 d bei –80 °C	(Me ₃ SiCH ₂ Li) ₆ Bereits bekannt: [27]

Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper von **16**, **176**, **333**, **335** und **336** sind im Folgenden dargestellt und werden ergänzt durch die entsprechenden kristallographischen Daten in den Tabellen 6.36 sowie 6.37. **16** kristallisiert in der Form von gelben Blöcken und **176** in der Form von farblosen Blöcken.

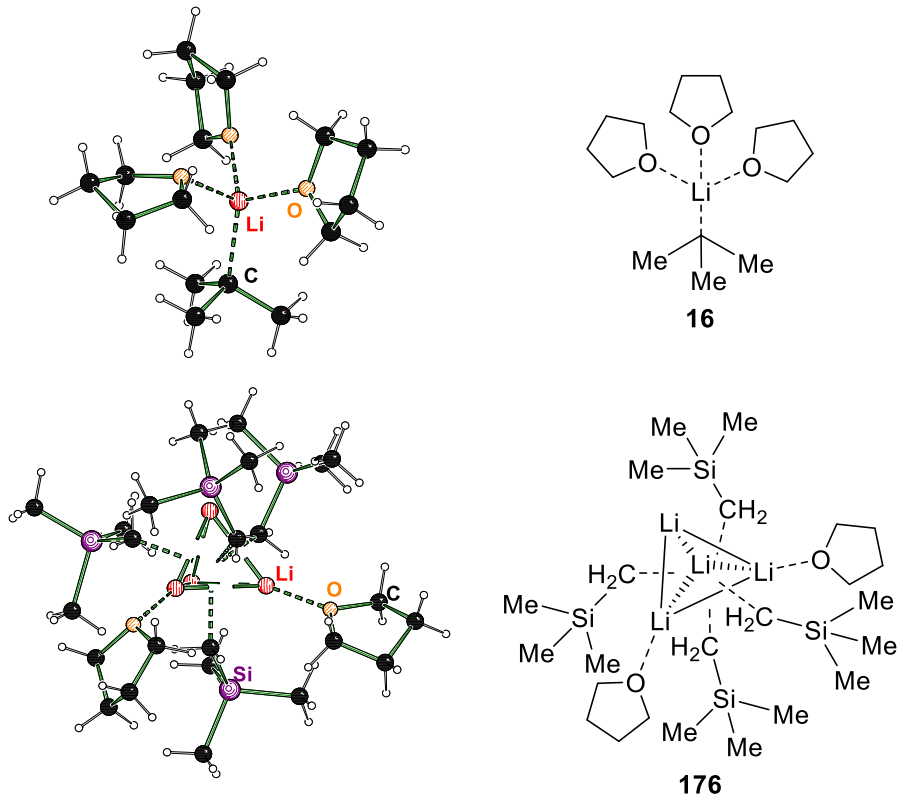


Tabelle 6.36: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **16** und **176**.

Verbindung (Messnummer)	16 (B2612)	176 (B2991)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₃ LiO ₃	C ₂₄ H ₆₀ Li ₄ O ₂ Si ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	280.36	520.84
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>
<i>a</i> [Å]	10.067(3)	20.535(3)
<i>b</i> [Å]	10.891(3)	10.598(3)
<i>c</i> [Å]	16.412(4)	16.3018(19)
α [°]	90	90
β [°]	92.010(4)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1798.4(8)	3547.8(11)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	1.035	0.975
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.068	0.184
<i>F</i> (000)	624.0	1152.0
Kristallgröße [mm ³]	0.853 x 0.398 x 0.286	0.602 x 0.489 x 0.272
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.048 bis 75.706	3.966 bis 56.994
Index-Breite	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 18$ $-28 \leq l \leq 28$	$-27 \leq h \leq 27$ $-14 \leq k \leq 14$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	244498	83528
Unabhängige Reflexe	9661 [$R_{\text{int}} = 0.0369$, $R_{\text{sigma}} = 0.0121$]	8964 [$R_{\text{int}} = 0.0648$, $R_{\text{sigma}} = 0.0326$]
Daten / Restraints / Parameter	9661/0/231	8964/70/429
Goodness-of-fit von F^2	1.040	1.066
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0465$, $wR_2 = 0.1438$	$R_1 = 0.0666$, $wR_2 = 0.1426$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0557$, $wR_2 = 0.1515$	$R_1 = 0.0756$, $wR_2 = 0.1490$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.59/−0.26	0.38/−0.49
Flack Parameter	–	0.1(2)

333, **335** und **336** kristallisieren in der Form von farblosen Blöcken.

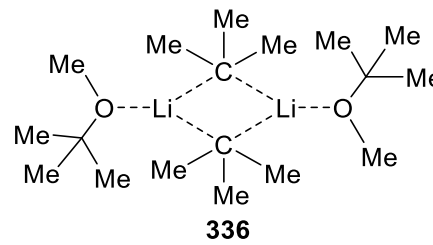
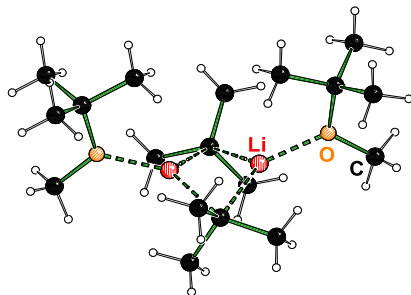
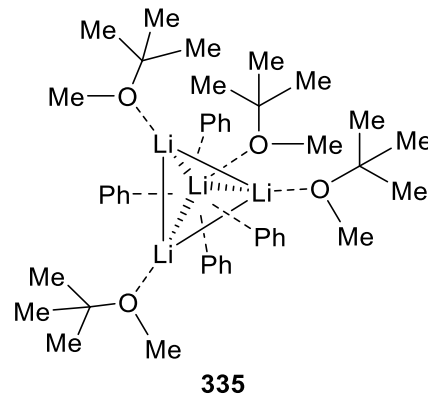
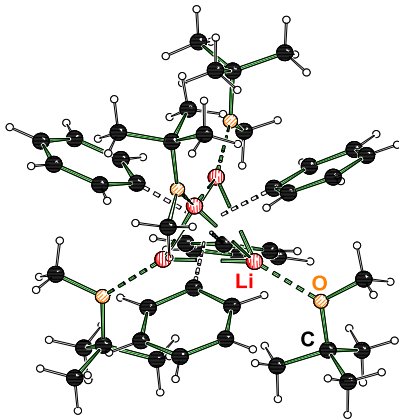
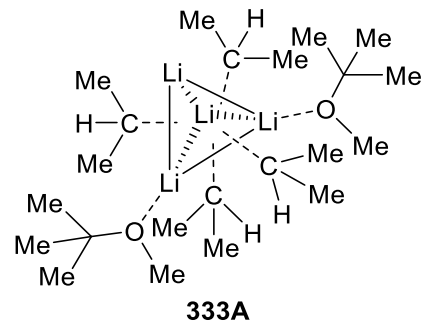
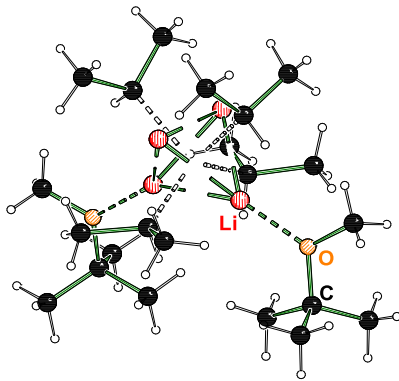


Tabelle 6.37: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **333**, **335** und **336**.

Verbindung (Messnummer)	333 (B1745)	335 (B1749)	336 (C0095)
Empirische Formel	C ₂₂ H ₅₂ Li ₄ O ₂ (73%) A C ₂₂ H ₅₂ Li ₄ O ₄ (27%) B	C ₄₄ H ₆₈ Li ₄ O ₄	C ₁₈ H ₄₂ Li ₂ O ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	385.15	688.74	304.39
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	20.748(8)	10.5465(6)	8.875(2)
<i>b</i> [Å]	10.287(3)	19.9891(10)	16.793(5)
<i>c</i> [Å]	13.998(4)	20.4065(8)	15.289(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	116.232(13)	90.305(3)	102.222(10)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	2678.0(15)	4301.9(4)	2227.0(10)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·mL ⁻¹]	0.955	1.063	0.908
Adsorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.056	0.487	0.054
<i>F</i> (000)	866.0	1504.0	688.0
Kristallgröße [mm ³]	1.316 x 0.591 x 0.412	0.596 x 0.260 x 0.206	0.625 x 0.392 x 0.230
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54178)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.524 bis 56.912	4.33 bis 144.97	4.906 bis 54.99
Index-Breite	-27 $\leq h \leq$ 27 -13 $\leq k \leq$ 13 -18 $\leq l \leq$ 18	-13 $\leq h \leq$ 12 -24 $\leq k \leq$ 23 -25 $\leq l \leq$ 25	-11 $\leq h \leq$ 11 -21 $\leq k \leq$ 21 -19 $\leq l \leq$ 19
Gemessene Reflexe	16505	48660	53259
Unabhängige Reflexe	3350 [<i>R</i> _{int} = 0.0579, <i>R</i> _{sigma} = 0.0469]	8413 [<i>R</i> _{int} = 0.0562, <i>R</i> _{sigma} = 0.0375]	5111 [<i>R</i> _{int} = 0.0485, <i>R</i> _{sigma} = 0.0280]
Daten / Restraints / Parameter	3350/0/181	8413/0/486	5111/0/213
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.026	1.069	1.078
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> $\geq 2\sigma$ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0557, <i>wR</i> ₂ = 0.1467	<i>R</i> ₁ = 0.1036, <i>wR</i> ₂ = 0.2746	<i>R</i> ₁ = 0.0458, <i>wR</i> ₂ = 0.1353
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0767, <i>wR</i> ₂ = 0.1615	<i>R</i> ₁ = 0.1099, <i>wR</i> ₂ = 0.2832	<i>R</i> ₁ = 0.0566, <i>wR</i> ₂ = 0.1440
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.19/-0.22	1.20/-0.34	0.29/-0.23

7 Literatur

- [1] a) R. Baumgarten, "Lithiumabbau in Argentinien: Die Schattenseiten der Verkehrswende", zu finden unter <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/weltwirtschaft/lithiumabbau-argentinien-100.html>, Stand: **12.08.2023**; b) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2011**, S. 69–73, 93–99, 126f, 167–169, 206–212, 377f, 510f, 614–619.
- [2] mdr.de, "Deutschland will am "Lithium-Dreieck" in Südamerika teilhaben", zu finden unter <https://www.mdr.de/wissen/energiewende-lithium-dreieck-suedamerika-deutschland-100.html>, Stand: **13.08.2023**.
- [3] Microsoft Corp., "bing Image Creator", zu finden unter <https://www.bing.com/images/create>, Stand: **13.08.2023**.
- [4] KBA, "Anzahl der Elektroautos in Deutschland von 2006 bis April 2023. Statista.", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/265995/umfrage/anzahl-der-elektroautos-in-deutschland/>, Stand: **12. August 2023**.
- [5] a) A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 114, 1259–1270; b) Z. Dong, R. Zhang, D. Ji, N. A. Chernova, K. Karki, S. Sallis, L. Piper, M. S. Whittingham, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500229; c) A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 5798–5800; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5898–5900.; d) J. B. Goodenough, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1893–1896.
- [6] U. Wietelmann, J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 194–204.
- [7] S. Neukam, "Lithium: Das neue Rheingold", zu finden unter <https://www.zeit.de/2023/33/lithium-vorkommen-deutschland-e-autos-vulcan-energy-resources/komplettansicht>, Stand: **12.08.2023**.
- [8] T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benefield, J. K. Böhlke, L. A. Chesson, T. B. Coplen, T. Ding, P. J. H. Dunn, M. Gröning, N. E. Holden, H. A. J. Meijer, H. Moossen, A. Possolo, Y. Takahashi, J. Vogl, T. Walczyk, J. Wang, M. E. Wieser, S. Yoneda, X.-K. Zhu, J. Meija, *Pure Appl. Chem.* **2022**, *94*, 573–600.
- [9] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [10] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin, Germany, Boston, Massachusetts, **2014**, S. 210–212, 286–289, 1113–1122.
- [11] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [12] H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 7376–7382; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7490–7497.
- [13] W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, *62*, 920–924.
- [14] R. M. Peltzer, O. Eisenstein, A. Nova, M. Cascella, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4226–4237.
- [15] a) W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262–274; b) E. Frankland, *J. Prakt. Chem.* **1853**, *58*, 421–430.
- [16] J. Kleinheider, *Masterarbeit*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2019**.
- [17] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.

- [18] a) E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265–268; b) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockeroff, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79–81.
- [19] M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654–658.
- [20] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621.
- [21] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291–299.
- [22] H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664–4670.
- [23] R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1986**, *5*, 1851–1857.
- [24] O. Tai, R. Hopson, P. G. Williard, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3966–3969.
- [25] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507–5508.
- [26] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430–1433.
- [27] B. Teclé, A. Maqsurur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 267–275.
- [28] H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178.
- [29] a) L. Knauer, J. Wattenberg, U. Kroesen, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11285–11291; b) L. Knauer, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2019**.
- [30] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363; b) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2206–2225; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276.
- [31] a) C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeltdt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4531–4533; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669–4671; b) M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 172–179.
- [32] a) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1057–1061; b) L. M. Seitz, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2174–2178; c) T. F. Bates, M. T. Clarke, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5109–5112; d) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11733–11746.
- [33] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960–1963.
- [34] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2077–2085.
- [35] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1–5.
- [36] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [37] A. Münch, L. Knauer, H. Ott, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, C. Strohmann, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15897–15906.
- [38] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 8281–8283; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429–8432.
- [39] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572.
- [40] J.-E. Ostwaldt, *Masterarbeit*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2016**.

- [41] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [42] C. Strohmann, K. Strohfelddt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672–13673.
- [43] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. comm.* **2008**, 3381–3383.
- [44] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320–5324.
- [45] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157–3161.
- [46] K. Louven, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2018**.
- [47] T. Tatic, K. Meindl, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. comm.* **2010**, *46*, 4562–4564.
- [48] T. Tatic, H. Ott, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3765–3768.
- [49] A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7470–7562.
- [50] F. Paté, H. Oulyadi, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, *Organometallics* **2008**, *27*, 3564–3569.
- [51] W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379.
- [52] I. Keresztes, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10228–10229.
- [53] G. Barozzino-Consiglio, G. Hamdoun, C. Fressigné, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, H. Oulyadi, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12475–12479.
- [54] H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7201–7210.
- [55] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933; b) P. Beak, R. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1823–1824.
- [56] P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306–312.
- [57] M. R. Ebdon, N. S. Simpkins, D. N. Fox, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 8697–8700.
- [58] I. Linder, R. Klemme, H.-U. Reissig, *Synthesis* **2021**, *53*, 765–774.
- [59] T. J. Paris, C. Schwartz, R. Willand-Charnley, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2369–2384.
- [60] M. Abram, M. Jakubiec, K. Kamiński, *ChemMedChem* **2019**, *14*, 1744–1761.
- [61] a) X. Deng, N. S. Mani, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 661–664; b) D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7092–7093.
- [62] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 9836–9840; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019–10023.
- [63] a) P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514–1515; b) A. Maercker, W. Theysohn, *Eur. J. Org. Chem.* **1971**, *747*, 70–83; c) P. Schorigin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1931–1938.
- [64] a) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Hoffmann, R. D. Thomas, *Organometallics* **1997**, *16*, 789–792; b) B. Walfort, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. comm.* **2001**, 1640–1641; c) R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 204–206; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 208–211.
- [65] a) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734–736; b) M. Crockett, J. Piña, A. Nguyen, A. Thomas, *Breaking the tert-Butyllithium Contact Ion Pair: A Gateway to Alternate Selectivity in Lithiation Reactions*, ChemRxiv: Cambridge Open Engage, Cambridge, **2022**,

- S. 1–27. This content is a preprint and has not been peer-reviewed; c) J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, 26, 191–192; d) I. Fleming, S. R. Mack, B. P. Clark, *Chem. Commun.* **1998**, 713–714.
- [66] a) S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1994**, 13, 5173–5176; b) F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 2081–2082; c) C. Unkelbach, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17044–17045.
- [67] V. H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, 29, 1858–1861.
- [68] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, 53, 8167–8171; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8306–8310.
- [69] R. Aissaoui, A. Nourry, A. Coquel, T. T. H. Dao, A. Derdour, J.-J. Helesbeux, O. Duval, A.-S. Castanet, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 718–724.
- [70] a) L. Lochmann, M. Janata, *Open Chem.* **2014**, 12, 537–548; b) L. Lochmann, J. Pospíšil, J. Vodňanský, J. Trekoval, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, 30, 2187–2195; c) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9–16.
- [71] H.-J. Lee, C. Kwak, D.-P. Kim, H. Kim, *Green Chem.* **2021**, 23, 1193–1199.
- [72] a) W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2449–2451; b) W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 1–46; c) G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1938**, 71, 1903–1912; d) H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 106–109.
- [73] a) D. L. Comins, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12248–12249; b) G. Dagousset, C. François, T. León, R. Blanc, E. Sansiaume-Dagousset, P. Knochel, *Synthesis* **2014**, 46, 3133–3171.
- [74] D. Seyferth, R. Suzuki, C. J. Murphy, C. R. Sabet, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 431–433.
- [75] a) C. Schade, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, c25-c28; b) R. Pi, W. Bauer, B. Brix, C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, C1-C4.
- [76] S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1066–1068; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1108–1110.
- [77] a) L. Brieger, T. Schrimpf, R. Scheel, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202202660; b) L. Brieger, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 17780–17784; c) L. Brieger, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2022**; d) J. Klett, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 888–904; e) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 743–755.
- [78] a) S. Murahashi, M. Yamamura, K. Yanagisawa, N. Mita, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2408–2417; b) A. Nagaki, A. Kenmoku, Y. Moriwaki, A. Hayashi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 7543–7547; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7705–7709.
- [79] T. D. Moseev, M. V. Varaksin, D. A. Gorlov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 11124–11133.
- [80] E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schaaf, R. K. Varma, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1491–1493.
- [81] H. C. Brown, G. W. Kramer, J. L. Hubbard, S. Krishnamurthy, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 1–10.

- [82] S. Scholz, I. Sänger, F. Schödel, M. Bolte, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *44*, 50–52.
- [83] H. J. Reich, W. H. Sikorski, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 14–15.
- [84] W. H. Sikorski, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6527–6535.
- [85] a) W. F. Bailey, A. D. Khanolkar, K. Gavaskar, T. V. Ovaska, K. Rossi, Y. Thiel, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5720–5727; b) A. de Meijere, S. Brase, M. Oestreich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, S. 763–874.
- [86] a) K. Ziegler, H. Colonius, O. Schäfer, *Eur. J. Org. Chem.* **1929**, *473*, 36–56; b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Eur. J. Org. Chem.* **1950**, *567*, 195–203.
- [87] a) D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics* **1989**, *8*, 1980–1986; b) H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 869–883.
- [88] E. G. Rochow, *Silicium und Silicone*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1991**, S. 1–36.
- [89] F. Hanusch, L. Groll, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 2001–2015.
- [90] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1010.
- [91] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [92] L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 485–487.
- [93] a) L. H. Sommer, F. A. Mitch, G. M. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2746–2750; b) D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780–784.
- [94] a) D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4027–4031; b) L. F. van Staden, D. Gravestock, D. J. Ager, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 195–200.
- [95] J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 645–646.
- [96] a) E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6738–6764; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870–6897; b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340–348.
- [97] E. Negishi, D. R. Swanson, C. J. Rousset, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5406–5409.
- [98] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 373–374.
- [99] a) R. Corriu, J. Masse, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, C5–C8; b) T. H. Chan, E. Chang, E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 1137–1140.
- [100] a) D. Seyferth, C. J. Attridge, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 103–106; b) D. Seyferth, J. L. Robison, J. Mercer, *Organometallics* **1990**, *9*, 2677–2683; c) J. L. Robison, W. M. Davis, D. Seyferth, *Organometallics* **1991**, *10*, 3385–3389.
- [101] B. C. Abele, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1997**.
- [102] L. F. Cason, H. G. Brooks, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1278–1282.
- [103] a) *Nature* **1944**, *154*, 634; b) M. A. Shampo, R. A. Kyle, D. P. Steensma, *Mayo Clin. Proc.* **2012**, *87*, e11.
- [104] A. J. Kox, *Eur. J. Phys.* **1997**, *18*, 139–144.

- [105] a) C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2010**, S. 341–358, 365; b) W. W. Paudler, *Nuclear magnetic resonance*, Wiley, New York, Chichester, **1987**, S. 1–26.
- [106] D. K. Russell, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 299–300.
- [107] F. Bloch in *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), John Wiley, Chichester, New York, **1996-2002**, S. 1–6.
- [108] a) P. Kusch, *Science* **1956**, *123*, 207–211; b) W. E. Lamb, *Science* **1956**, *123*, 439–442.
- [109] R. Brown, *Philos. Mag.* **1828**, *4*, 161–173.
- [110] N. F. Ramsey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 725–733; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 790–798.
- [111] N. Ramsey, *Molecular beams*, Clarendon, Oxford, **1956**, S. 162–166.
- [112] a) R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, *37*, 93–102; b) G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeyer, D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **1977**, *26*, 133–164; c) A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, 6. Aufl., Elsevier, **1987**, S. 19f.
- [113] R. R. Ernst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 805–823; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 817–836.
- [114] a) J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3871–3894; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999–4024; b) K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3860–3870; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3989–3998.
- [115] K. Wüthrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3340–3363; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3462–3486.
- [116] a) H. Singh, S. K. Vasa, H. Jangra, P. Rovó, C. Päslack, C. K. Das, H. Zipse, L. V. Schäfer, R. Linser, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19276–19288; b) H. Singh, C. K. Das, S. K. Vasa, K. Grohe, L. V. Schäfer, R. Linser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 22916–22921; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 23116–23121; c) P. Rovó, C. A. Smith, D. Gauto, B. L. de Groot, P. Schanda, R. Linser, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 858–869; d) A. Klein, S. K. Vasa, B. Söldner, K. Grohe, R. Linser, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 1644–1651.
- [117] a) E. R. Andrew, *Br. Med. Bull.* **1984**, *40*, 115–119; b) P. C. Lauterbur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1004–1011; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1026–1034; c) P. C. Lauterbur, *Nature* **1973**, *242*, 190–191; d) P. Mansfield, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5456–5464; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5572–5580.
- [118] F. Otte, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2020**.
- [119] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [120] a) O. Hassel, *Science* **1970**, *170*, 497–502; b) O. Hassel, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 821–827.
- [121] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [122] a) *CrystalExplorer17*, M. J. Turner, J. J. McKinnin, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, University of Western Australia, Perth, **2017**; b) P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006–1011.

- [123] a) B. Mallada, A. Gallardo, M. Lamanec, B. de La Torre, V. Špirko, P. Hobza, P. Jelinek, *Science* **2021**, *374*, 863–867; b) W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 1–27.
- [124] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1918–1931.
- [125] a) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 6114–6127; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220; b) G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3605–3613; c) L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 96–105.
- [126] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4308–4314.
- [127] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.
- [128] a) D. Cincić, T. Friscić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753; b) J.-L. Syssa-Magalé, K. Boubekeur, J. Leroy, L.-M. Chamoreau, C. Fave, B. Schöllhorn, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 10380–10384; c) R. Wang, J. George, S. K. Potts, M. Kremer, R. Dronskowski, U. Englert, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2019**, *75*, 1190–1201.
- [129] a) P. Gehrtz, S. Marom, M. Bührmann, J. Hardick, S. Kleinbölting, A. Shraga, C. Dubiella, R. Gabizon, J. N. Wiese, M. P. Müller, G. Cohen, I. Babaev, K. Shurrush, L. Avram, E. Resnick, H. Barr, D. Rauh, N. London, *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 10341–10356; b) J. Lategahn, M. Keul, P. Klövekorn, H. L. Tumbriak, J. Niggenaber, M. P. Müller, L. Hodson, M. Flaßhoff, J. Hardick, T. Grabe, J. Engel, C. Schultz-Fademrecht, M. Baumann, J. Ketzer, T. Mühlenberg, W. Hiller, G. Günther, A. Unger, H. Müller, A. Heimsoeth, C. Golz, B. Blank-Landeshammer, L. Kollipara, R. P. Zahedi, C. Strohmam, J. G. Hengstler, W. A. L. van Otterlo, S. Bauer, D. Rauh, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10789–10801; c) L. Quambusch, L. Depta, I. Landel, M. Lubeck, T. Kirschner, J. Nabert, N. Uhlenbrock, J. Weisner, M. Kostka, L. M. Levy, C. Schultz-Fademrecht, F. Glanemann, K. Althoff, M. P. Müller, J. T. Siveke, D. Rauh, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5297; d) L. Quambusch, I. Landel, L. Depta, J. Weisner, N. Uhlenbrock, M. P. Müller, F. Glanemann, K. Althoff, J. T. Siveke, D. Rauh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 18823–18829; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18999–19005.
- [130] D. E. Koshland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2375–2378; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2468–2472.
- [131] a) Z. Xu, Z. Yang, Y. Liu, Y. Lu, K. Chen, W. Zhu, *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, *54*, 69–78; b) R. Wilcken, M. O. Zimmermann, A. Lange, A. C. Joerger, F. M. Boeckler, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1363–1388; c) Y. Lu, T. Shi, Y. Wang, H. Yang, X. Yan, X. Luo, H. Jiang, W. Zhu, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 2854–2862; d) R. Wilcken, X. Liu, M. O. Zimmermann, T. J. Rutherford, A. R. Fersht, A. C. Joerger, F. M. Boeckler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6810–6818.
- [132] a) A. N. Bullock, J. Henckel, A. R. Fersht, *Oncogene* **2000**, *19*, 1245–1256; b) A. C. Joerger, A. R. Fersht, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2010**, *2*, a000919.
- [133] I. Hargittai, *Struct. Chem.* **2022**, *33*, 303–305.
- [134] B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413–5415.
- [135] a) S. Huber, *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *51*, 37–39; b) R. L. Sutar, S. M. Huber, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9622–9639; c) M. Breugst, J. J. Koenig, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 5473–5487.

- [136] a) C. Xu, C. C. J. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5381–5391; b) C. Xu, V. U. B. Rao, J. Weigen, C. C. J. Loh, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4911.
- [137] S. Dordonne, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, J. Legros, *Chem. comm.* **2011**, *47*, 5855–5857.
- [138] F. Kniep, S. H. Jungbauer, Q. Zhang, S. M. Walter, S. Schindler, I. Schnapperelle, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 7028–7032; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7166–7170.
- [139] X. Zhang, J. Ren, S. M. Tan, D. Tan, R. Lee, C.-H. Tan, *Science* **2019**, *363*, 400–404.
- [140] A. Hermann, *Masterarbeit*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2017**.
- [141] A. Seymen, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2021**.
- [142] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [143] S. G. Koller, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2015**.
- [144] a) T. Schrimpf, *Masterarbeit*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2022**; b) U. Kroesen, C. Unkelbach, D. Schildbach, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 14164–14168; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14352–14356.
- [145] "Pentan-d12 98 atom % D | Sigma-Aldrich", zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/490482>, Stand: **09.07.2023**.
- [146] "Butan-d10 98 atom % D | Sigma-Aldrich", zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/488348>, Stand: **09.07.2023**.
- [147] "Hexan-d14 99 atom % D | Sigma-Aldrich", zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/303003>, Stand: **09.07.2023**.
- [148] a) R. Scheel, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2023**; b) A. Voß, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2022**.
- [149] a) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573–1574; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [150] V. H. Gessner, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412–14413.
- [151] R. Seymen, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2022**.
- [152] a) F. Langenohl, J. Rösler, S. Zühlke, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202935; b) F. Langenohl, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2021**; c) E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6882–6885; d) E. R. Barth, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2019**; e) M. Achternbosch, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2022**.
- [153] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Frenking, G. Boche, W. Koch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549.
- [154] J.-L. Kirchhoff, S. G. Koller, K. Louven, C. Strohmam, *Acta Crystallogr. E* **2022**, *78*, 135–139.
- [155] A. Hermann, R. Seymen, L. Brieger, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, e202302489; *Angew. Chem.* **2023**, e202302489.
- [156] F. Carré, N. Devylder, S. G. Dutremez, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jolivet, V. Tomberli, F. Dahan, *Organometallics* **2003**, *22*, 2014–2033.

- [157] a) P. W. Antoni, J. Reitz, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12878–12885; b) M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, e202304574; *Angew. Chem.* **2023**, e202304574.
- [158] K. Lehmen, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2001**.
- [159] R. Campbell, P. García-Alvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9964–9968.
- [160] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B* **2016**, *72*, 171–179.
- [161] "GESTIS-Stoffdatenbank", zu finden unter <https://gestis.dguv.de/data?name=013720>, Stand: **05.08.2023**.
- [162] a) N. Davison, P. G. Waddell, C. Dixon, C. Wills, T. J. Penfold, E. Lu, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10707–10713; b) L. O. Müller, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 962–966; c) L. Xu, Y.-C. Wang, J. Wei, Y. Wang, Z. Wang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6686–6689.
- [163] J. Hvoslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439.
- [164] Lyondell Chemical Company, "Global Product Strategy (GPS) Safety Summary, Methyl-tert-Butyl Ether (MTBE)", zu finden unter <https://www.lyondellbasell.com/4a7728/globalassets/documents/safety-summaries/mtbe.pdf>, Stand: **13.08.2023**.
- [165] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- [166] K. F. Morris, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139–3141.
- [167] a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3333–3336; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399; b) A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *45*, 159–162; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165–169.
- [168] a) A. Desaintjean, T. Haupt, L. J. Bole, N. R. Judge, E. Hevia, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 1513–1518; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1536–1541; b) A. S. Sunagatullina, F. H. Lutter, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2022**, *61*, e202116625; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202116625; c) C. Yeardley, A. R. Kennedy, P. C. Gros, S. Touchet, M. Fairley, R. McLellan, A. J. Martínez-Martínez, C. T. O'Hara, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5257–5263; d) M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2316–2320; e) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a; f) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376; g) T. Scherpf, H. Steinert, A. Großjohann, K. Dilchert, J. Tappen, I. Rodstein, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 20596–20603; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 20777–20784; h) D. Posevins, A. Bermejo-López, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 22178–22183; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22352–22357; i) T. P. Le, B. H. Smith, Y. Lee, J. H. Litofsky, M. P. Aplan, B. Kuei, C. Zhu, C. Wang, A. Hexemer, E. D. Gomez, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1967–1976.
- [169] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598–1605.
- [170] F. Blasberg, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2012**, *31*, 1001–1005.
- [171] D. S. Ziegler, B. Wei, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2695–2703.

- [172] a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2010**, *29*, 4203–4206; b) J. J. Sandoval, P. Palma, E. Álvarez, J. Cámpora, A. Rodríguez-Delgado, *Organometallics* **2016**, *35*, 3197–3204.
- [173] B. Wei, L. Liu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 9188–9192; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9316–9320.
- [174] L. Knauer, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13543–13546.
- [175] R. Barlow, *Statistics*, 1. Aufl., John Wiley and Sons, Chichester [etc.], **1997**, S. 55–57.
- [176] a) L. T. Zibula, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2019**; b) M. Das, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5595–5607.
- [177] a) K. Grauvogel, *Staatsexamen*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1995**; b) S. Lüdke, *Staatsexamen*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1994**.
- [178] a) P. E. Schneider, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2021**; b) J. Wattenberg, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2023**.
- [179] R. S. Macomber, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 375.
- [180] a) F. Otte, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, F. Busse, R. Wang, N. M. Kreienborg, C. Merten, U. Englert, C. Strohmam, *ACS Omega* **2023**, *8*, 21531–21539; b) F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4133–4137.
- [181] a) D. K. Miller, C. Loy, S. V. Rosokha, *ACS Omega* **2021**, *6*, 23588–23597; b) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [182] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [183] M. G. Sarwar, B. Dragisic, L. J. Salsberg, C. Gouliaras, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1646–1653.
- [184] A. Krupp, *Dissertation*, TU Dortmund Universität, Dortmund, **2023**.
- [185] G. M. Sheldrick, *Acta crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [186] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [187] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [188] *GaussView, Version 6*, R. Dennington, T. Keith, J. M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [189] a) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269; b) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [190] *Gaussian 09, Revision E.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.

- W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [191] *Gaussian 16, Revision B.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, M. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [192] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [193] a) S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129; b) S. Miertuš, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245; c) A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys. B* **2009**, *113*, 6378–6396; d) J. L. Pascual-ahuir, E. Silla, I. Tuñon, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127–1138; e) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [194] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [195] *Molekel, 4.3*, S. Portmann, Swiss National Supercomputing Centre/Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, **2002**.

8 Anhang

Der Anhang befindet sich auf der beiliegenden DVD.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Kleinheider, Johannes

Name, Vorname
(Surname, first name)

176631

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Dortmund, den 26.09.2023

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Über die Reaktivität gezielt ausgebildeter Lithiumalkylaggregate

Von „frustrierten“ Aggregaten zum Lithiumhydrid-Transfer

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Dortmund, den 26.09.2023

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)