Technische Universität Dortmund

Anorganische Chemie

Metallorganische Einblicke in den Mechanismus der anionischen Polymerisation:

Isolierung von reaktiven Intermediaten als Schlüssel zum Struktur-Reaktivitäts-Verständnis

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

Annika Schmidt, M. Sc.

geb. am 15.07.1999 in Kassel

Dortmund 2026

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. *Carsten Strohmann* in der Zeit von November 2022 bis April 2026 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Die eidesstattliche Versicherung (Affidavit) ist auf der letzten Seite dieser Arbeit zu finden, welche zum Schutz vor Unterschriftenmissbrauch ausschließlich in den gedruckten Versionen dokumentenecht und handschriftlich unterschrieben wurde.

Elektronisch und in gedruckter Form bei der Fakultät Chemie und Chemische Biologie eingereicht am: 29. April 2026

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. *Carsten Strohmann*
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. *Benjamin List*
3. Gutachter: Prof. Dr. *Manuel Alcarazo*

Prüfer des örtlichen Promotionskolloquiums:

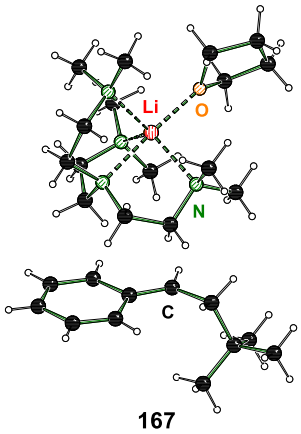
1. Prüfer: Prof. Dr. *Carsten Strohmann*
2. Prüfer: Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. *Benjamin List*

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. *Daniel Summerer*

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 17. Juli 2026

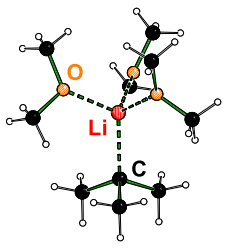
Kurzzusammenfassung

Die **anionische Polymerisation** ist eine seit langem etablierte Methode zur gezielten Synthese von Polymeren. Dennoch ist sie bisher **mechanistisch nicht** vollständig **verstanden**, was unter anderem auf das **Fehlen von isolierten organometallischen Intermediaten** zurückgeführt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher verschiedene **Intermediate der anionischen Polymerisation** isoliert, die anschließend als **Modelle der aktiven Polymerkette** dienten, um **Reaktivitäten abzuleiten**.



167

Durch die selektive Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether und anschließende Kristallisation mit verschiedenen Liganden konnte eine Vielzahl isolierter Intermediate erhalten werden, die einen Einblick in die verschiedenen Koordinationsmodi geben. Insbesondere wurde auch ein Lösungsmittel-separiertes Intermediat **167** erhalten. Die Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie ermöglichte die anschließende Charakterisierung der aktiven Spezies in Lösung. Durch die Isolierung dieser Zwischenstufen der Polymerisation konnte erstmalig die Initiation und Propagation getrennt untersucht werden. Dabei wurde durch Nachverfolgen der Reaktionen mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie gefunden, dass die Initiation in THF schnell abläuft, die Propagation jedoch noch schneller. In Diethylether wird inverses Verhalten beobachtet. DFT-Rechnungen halfen diese Beobachtungen zu rationalisieren. In Diethylether kommt es in der Initiationsreaktion zur direkten Addition des dimeren Aggregats an Styrol ohne das dieses vorher deaggregiert werden muss; das gebildete Intermediat reagiert ebenfalls direkt in einer weiteren Carbolithiierung an das nächste Styrol-Monomer. In THF hingegen kommt es aufgrund des sterischen Anspruchs im Übergangszustand nicht zu einer direkten Addition des monomeren *tert*-Butyllithiums an Styrol; stattdessen findet zunächst eine Liganden-Austausch-Reaktion statt. Auch in der Propagation kann das erhaltene Intermediat nicht direkt reagieren. Daher wird angenommen, dass die Polymerisation über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare abläuft.
Ebenfalls wurden Untersuchungen zum Intermediat in apolaren Lösungsmitteln durchgeführt, die auf ein dimeres Aggregat mit deutlich delokalisierter negativer Ladung hindeuten.
Weiterführende Untersuchungen betrachteten den Einfluss des Alkalimetall-Gegenions. Auch hier konnten Festkörperstrukturen der aktiven Intermediate erhalten werden, die zum Verständnis des Mechanismus im Lösungsmittel THF und MTBE beitrugen.
Die so erarbeitete Methode wurde schließlich auf die anionische Polymerisation von (bio-basierten) Dienen übertragen. Auch hier konnte die Polymerisation gestoppt werden. Die isolierten Intermediate stellten Modelle für aktive Kettenenden von Polymerisationen dar, die in Kooperationsprojekten durchgeführt wurden. Die dabei beobachtete Mikrostrukturbildung der Polymere konnte mit DFT-Rechnungen aufbauend auf den isolierten Intermediaten verstanden werden und ist im Allgemeinen abhängig von der Polarität der Übergangszustände.



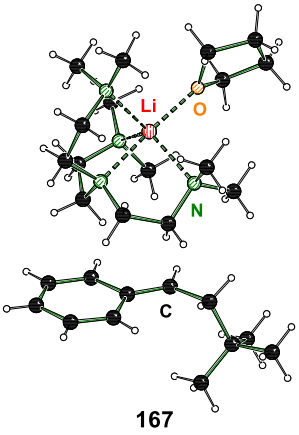
140

Das Konzept der Einführung von funktionalisierten Initiatoren wurde weiterführend beleuchtet. Deren Reaktivität konnte in einigen Fällen durch einen Austausch des Alkalimetallgegenions gesteigert werden.
Schließlich konnten durch die erstmalige experimentelle Verwendung von Dimethylether für lithiumorganische Chemie neue Einblicke in die Li–C-Bindungssituation durch experimentelle Elektronendichtestudien erhalten werden.

Short Abstract

Anionic polymerization is a long-established method for the targeted synthesis of polymers. However, its **mechanism is not yet fully understood**, which can be attributed, among other things, to the **lack of isolated organometallic intermediates**. In this study, therefore, various **intermediates of anionic polymerization** were isolated, which subsequently served as **models of the active polymer chain to derive reactivity**.

Through the selective monoaddition of *tert*-butyllithium to styrene in diethyl ether, followed by crystallization with various ligands, isolated intermediates were obtained, providing insight into the different coordination modes. In particular, a solvent-separated intermediate **167** was also obtained. Investigation by NMR spectroscopy enabled the subsequent characterization of the active species in solution. By isolating these intermediate stages, it was possible to study the initiation and propagation separately for the first time. By monitoring the reactions using *in situ* FT-IR spectroscopy, it was found that initiation proceeds rapidly in THF, whilst propagation proceeds even faster. In diethyl ether, the opposite behavior is observed. DFT calculations helped explain these observations. In diethyl ether, the initiation reaction involves the direct addition of the dimeric aggregate to styrene without the need for prior deaggregation; the resulting intermediate also reacts directly with the next styrene monomer in a further carbolithation reaction. In THF, however, due to steric hindrance in the transition state, there is no direct addition of the monomeric *tert*-butyllithium to styrene; instead, a ligand exchange reaction takes place first. The resulting intermediate also cannot react directly in the propagation step; it is therefore assumed that the polymerization proceeds via solvent-separated ion pairs.

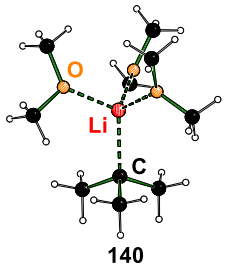


167

Studies were also carried out on the intermediate in non-polar solvents, which suggest the formation of a dimeric aggregate with a significantly delocalized negative charge.

Further investigations examined the influence of the alkali metal counterion. Again, solid-state structures of the active intermediates were obtained, which contributed to the understanding of the mechanism in the solvents THF and MTBE.

The method thus developed was ultimately applied to the anionic polymerization of (bio-based) dienes. Again, the polymerization could be stopped. The isolated intermediates served as models for active chain ends in polymerizations carried out in collaborative projects. The microstructure formation of the polymers observed in these studies could be understood using DFT calculations based on the isolated intermediates and is generally dependent on the polarity of the transition states.



140

The concept of introducing functionalized initiators was examined in greater detail. In some cases, their reactivity could be enhanced by replacing the alkali metal anion.

Finally, the first-ever experimental use of dimethyl ether in organolithium chemistry provided new insights into the Li–C bonding situation through experimental electron density studies.

Danksagung

Zu Beginn dieser Arbeit möchte ich ein großes Dankeschön aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, *Carsten Strohmann*. Ich bin dir sehr dankbar, dass ich diese Arbeit unter deiner Betreuung anfertigen durfte. Das Thema begeistert mich nach wie vor, und ich schätze es sehr, dass ich es so selbstständig wählen durfte. Ebenso danke ich dir herzlich für deine kontinuierliche Unterstützung während der vergangenen Jahre sowie für die zahlreichen Möglichkeiten, die du mir eröffnet hast – sei es durch die Teilnahme an Tagungen, deine Begleitung bei Publikationen oder deine wertvolle Unterstützung bei allen Fragen im Hinblick auf meine berufliche Zukunft. Vielen Dank für alles!

Außerdem möchte ich meinem Zweitgutachter, *Benjamin List*, herzlich danken. Vielen Dank, dass du dir die Zeit nimmst, diese Arbeit zu begutachten. Besonders dankbar bin ich dir ebenso für deine Rolle als mein Mentor in den vergangenen Jahren. Ich habe unsere zahlreichen anregenden Gespräche sehr geschätzt und bin dir für deine Unterstützung sowie deinen Rat in allen neuen Herausforderungen während meiner Promotion äußerst dankbar. Auch deine wertvolle Begleitung im Hinblick auf meine weitere akademische Laufbahn weiß ich sehr zu schätzen. Vielen Dank!

Auch ohne die finanzielle Unterstützung durch Promotionsstipendien des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Studienstiftung des deutschen Volkes* wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Für diese Förderung möchte ich mich herzlich bei beiden Organisationen sowie bei allen am Auswahlprozess beteiligten Personen bedanken.

Ein weiterer großer Dank geht an meine Kooperationspartner (namentlich: *Ulli Englert, Regine Herbst-Irmer, Holger Frey, Axel Müller, Moritz Simon, Frédéric Petrov, Moritz Rauschenbach, Thi Dinh*).
Lieber *Ulli*, vielen Dank, dass du mir immer mit Rat und Tat zur Seite standest und ich mich mit jedem kristallographischen Problem jedezeit bei dir melden konnte! Auch für die Unterstützung bei den Publikationen bin ich dir sehr dankbar. Es hat mir sehr viel Spaß gemacht, mit dir Paper zu schreiben und ich habe noch mehr von dir gelernt.
Liebe *Regine*, vielen Dank für deinen Einsatz bei den Elektronendichtestudien! Ich bin dir sehr dankbar, dass du dich dieser mühevollen Aufgabe gewidmet hast und wir so schöne Ergebnisse aus den Daten erhalten haben können.
Lieber *Holger* und lieber *Axel*, vielen Dank für euer Interesse an der organometallischen Chemie! Ohne die Verknüpfung dieser Arbeit zur Polymerchemie würde einiges fehlen. Ich bin sehr dankbar, dass ihr mich und mein Projekt mit offenen Armen in der „Polymer-Community“ empfangen habt, besonders auch auf der IP’24 Konferenz, die ihr organisiert habt. Jeder der Besuche in Mainz haben mir neue Einblicke in ein mir fachfremdes Themengebiet ermöglicht. Ein ganz großes Dankeschön geht außerdem an *Moritz, Frédéric, Moritz* und *Thi*. Eure Ideen und vor allem euer Können in der anspruchsvollen anionischen Polymerisation haben maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank für den super Austausch und einfach für die tolle Zusammenarbeit!

Weiterhin möchte ich allen Kooperationspartnern danken, an deren Projekten ich durch die Messung von Einkristallröntgenstrukturanalysen teilnehmen konnte. Besonders *Justus Diekamp*, AK *Loh*, AK *Waldmann* und *Michael Knorr* möchte ich an dieser Stelle nennen. Durch diese Studien konnte ich Einblicke in viele unterschiedliche Bereiche der Chemie gewinnen und Forschung in anderen Teilbereichen erfahren. Vielen Dank dafür!

Ein weiterer besonderer Dank geht an *Bastian Grabe*, *Benjamin Kissel* und *Jan Schonert*. Vielen Dank, dass ihr alle meine Sondermessungen gemessen habt und dabei wirklich jedes denkbare Experiment möglich gemacht habt! In den vergangenen drei Jahren war ich unzählige Male morgens um 9 Uhr bei euch zum Messen – umso mehr weiß ich euren Einsatz und eure Unterstützung zu schätzen.

Auch möchte ich allen Personen danken, die im Rahmen ihrer Bachelor- oder Masterarbeit, während eines Praktikums oder während ihrer Zeit als Azubi/Laborantin zu dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank, dass ihr stets so fleißig im Labor wart und wir zusammen die Projekte bearbeiten duften, *Mara Schöler, Yurdagül Hergül, Tamara Binnenbrinkmann, Thokozire Sweetland, Lennard Richter, Leonie Ziemann, Lena Hafner, Andrea* Ost und *Solveig Schäfer*. Ich habe viel von euch und mit euch gelernt! Ein besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle dir, *Andrea*, widmen. Vielen Dank für deine unermüdliche Arbeit an der Mikrowelle!

Ein weiterer ganz großer Dank geht an den gesamten AK Strohmann!

Zuallererst möchte ich dir, *Jessica Voß*, danken. *Jessi*, du bist jederzeit für alle Fragen da gewesen und du organisierst ALLES bei uns. Das merken wir natürlich besonders erst, wenn du mal nicht da bist. Ich wünsche dir und euch alles Gute für die Zukunft und eine schöne Zeit zu dritt!

Liebe *Rana*, ohne dich wäre ich heute nicht da, wo ich bin. Ich erinnere mich gut an unsere ersten Treffen im JCF. Ohne das spätere Praktikum bei dir, wäre ich wahrscheinlich nicht hier im AK „gelandet“. Ich bin dir unfassbar dankbar für alle Unterstützung, Freundschaft und ja sogar „Mentoring“ auf meinem Weg. Ich freue mich schon, wenn wir uns wieder sehen und wünsche dir weiterhin eine schöne Zeit in Amerika.

Lieber *Tobi*, du hast mich während meiner Promotion und eigentlich während des gesamten Studiums begleitet. Du warst jederzeit für meine (wissenschaftlichen oder auch nicht wissenschaftlichen) Fragen da. Ich bin dir dankbar für jedes kleine Gespärch und dass ich alles, was mich beschäftigt hat, mir dir teilen konnte. Ich wünsche dir alles Gute!

Lieber *Jan-Lukas*, auch du hast mich den größten Teil meiner Zeit im AK Strohmann begleitet. Vielen Dank für deine unterhaltsame Art und die vielen guten Sprüche. Ebenso dankbar bin ich dir auch für dein Engagement zusammen mit mir beim JCF. Es hat mir super viel Spaß gemacht, mit dir zusammen das JCS zu organisieren.

Liebe *Mara*, vielen Dank, dass du deine Bachelorarbeit unter meiner Betreuung anfertigen wolltest und vielen Dank für deine darauffolgende Freundschaft! Ich freue mich auf viele weitere „Sportspiele“, die ich mir ohne dich niemals angucken würde und den einen oder anderen Abend in Dortmund.

Weiterhin möchte ich meinen Büro- und Laborkollegen danken: *Anna Krupp, Moritz Achternboch, Tobias Schrimpf, Franziska Klotz, Kai Schäper* und *Fredo Wappelhorst*. Vielen Dank für die super Arbeitsatmosphäre und die vielen guten Gespräche im Labor oder im Büro! Liebe *Franzi*, auch wenn ich im Büro selbst oft nicht so gesprächig bin, danke ich dir umso mehr für alle Unternehmungen außerhalb der Uni. Ich freue mich schon auf unser lange erwartetes Essen beim Georgier und hoffe wir sehen uns bei einem Latin-Konzert in London wieder.

Auch allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für eure Unterstützung danken. Vor allem das Technik-Team *Fredo Wappelhorst*, *Tristan Mairath* und *Johannes Kleinheider*

möchte ich für eure Hilfe als technischen Support bei allen meinen Fragen danken. Auch den „Kristallographen“ möchte ich hier meinen Dank aussprechen.

Ein weiterer Dank geht an die ehemaligen Mitglieder unseres Arbeitskreises *Moritz Achternbosch, Rebecca Scheel, Lukas Brieger, Yasin Kuzu, Johannes Kleinheider, Jonathan Wattenberg, Anna Krupp* und *Yasin Kuzu*. Vielen Dank, dass ihr mich so gut empfangen und aufgenommen habt. Vielen Dank ebenso für den einen oder anderen Abend im Weinkeller oder auf dem Weihnachtsmarkt.

Auch bei den „neueren“ Mitgliedern des Arbeitskreisen möchte ich mich bedanken. Ich freue mich, dass *Thokozire Sweetland*, *Kai Schäper* und *Beata Moritz* dieses Thema genauso gut gefällt wie mir und ihr zu weiteren Erkenntissen in euren Abschlussarbeiten und Dissertationen beitragen werdet. Ich bin gespannt, wie es weiter geht!

Und nochmal an alle: Vielen Dank für eure Begleitung bei dieser Arbeit! Ich werde noch lange auf jeden einzelnen Abend bei uns im AK zurückdenken (sei es an Hitster oder Halloween), an unsere Würzburgfahrten, die Abende auf dem Weinfest und auf die Tagungsbesuche (vor allem in Lissabon, Dublin, Kyoto und den USA). *Paul*, ich bin dankbar für unsere gemeinsame Zeit in Japan. All das waren abolute Highlights in den letzten drei Jahren!

Schließlich möchte ich an dieser Stelle meinen Freunden aus Dortmund danken. Vielen Dank, dass ihr mich während des Studiums auf meinem Weg begleitet habt. Besonders *Lars Hebenbrock* möchte ich auch für die Besuche bei mir im Büro und die Abende beim Bergmann danken.

Ein großer Dank geht auch an meine Freunde aus Kassel, die *Bande*! Ich bin so dankbar, dass „mit euch alles ist, wie früher“ und ich weiß, dass ich immer auf euch zählen kann. Vielen Dank, *Vicky*, dass du immer für mich da bist!

Ein ganz besonderer Dank gilt dir, *Dominik*. Danke, dass du immer für mich da bist und mich unterstützt hast – besonders in den intensiven und oft stressigen Tagen der Schreibphase! Ebenso danke ich dir für all die kleinen Momente, in denen du mir ein Lächeln geschenkt und den Stress vergessen lassen hast.

Mein abschließender und ganz besonderer Dank geht an meine Eltern *Claudia* und *Stefan Schmidt*! Ich danke euch für alles, was ihr mir ermöglicht habt, für meine gesamte Zeit hier in Dortmund und dass ihr die liebevollsten und gütigsten Menschen seid, die ich kenne! Ich bin stolz eure Tochter zu sein!

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen eigener Forschungsarbeiten und in Kooperationen bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

21 **A. Schmidt**,[§] F. Petrov,[§] Y. Hergül, A. H. E. Müller,* H. Frey,* C. Strohmann.* Non-lithium Intermediates and Initiators at Once: Effect on Carbanionic Styrene-Isoprene Copolymerization. **2026**, *eingereicht*.

20 **A. Schmidt**, M. Schöler, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, C. Strohmann*. Small and Unique: Dimethyl ether in Lithiumorganics – Insights from Charge Density Studies. *Inorg. Chem.* **2026**, *65*, 11339–11348. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6c01224.

19 **A. Schmidt**,[§] M. M. Simon,[§] D. F. Rohrmann, A. H. E. Müller,* H. Frey,* C. Strohmann*. A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation. *Macromolecules* **2026**, *59*, 6097–6108. DOI: 10.1021/acs.macromol.6c00766.

18 J. Diekamp, **A. Schmidt**, F. Lehmann, L. Küsel, C. Strohmann, D. Vogt, T. Seidensticker*. Selective Transfer Hydrogenation of Polyenes to Monoenes Catalysed by Shvo´s Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2026**, *368*, e070356. DOI: 10.1002/adsc.70356.

17 A. Biswas, L. C. Greiner, J. Bonowski, A. Pahl, S. Sievers, **A. Schmidt**, C. Strohmann, S. Ziegler, M. Grigalunas,* Herbert Waldmann*. Pseudo-Natural Products Inspired by Aspidospermidine-, Strychnos- and- Koumine Monoterpene Indole Alkaloids Reveal Pyrimidine Biosynthesis Inhibitors. *Helv. Chim. Acta* **2025**, *108*, e00155. DOI: 10.1002/hlca.202500155

16 X.-F. Cheng, B. Lucas, P. Lampe, S. Ugel, S. Chen, A. Unger, M. Bischoff, S. R. Adariani, K. R. Naredla, **A. Schmidt**, M. Lucas, R. Gasper, P. Janning, M. Gersch, S. Sievers, V. Bronte, S. Ziegler, H. Waldmann*. Design, Synthesis and Structural evolution of Pseudo-Natural Product IDO1 Inhibitors and Degraders. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e18753. DOI: 10.1002/anie.202518753

15 C. Hrizi,* M. Hamdouni, M. Essid, M. Nouiri, A. Khatyr, M. Knorr, L. Viau, **A. Schmidt**, C. Strohmann, S. Chaabounie. Extending lead-free organic–inorganic semiconducting materials to new polymeric structures: 2,2′-bipyridinium iodoantimonate and quinoxalinium iodobismuthate. *RSC Advances* **2025**, *15*, 43523–43541. DOI: 10.1039/D5RA06189J

14 C. Y. Gao, **A. Schmidt**, R. Wang, C. Strohmann,* U. Englert,* S.-D. Li*. Fluxional Halogen Bonds Versus Interlayer Stacking – Theory Meets Experiment. *Chem. Eur. J.* **2025**, e02514. DOI: 10.1002/chem.202502514

13 J. Hättasch, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of lithium chloride and lithium bromide with dimethyl ether ligands. *Acta Cryst.* **2025**, *E81*, 1086–1093. DOI: 10.1107/S2056989025009119

12 **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Stopping the Chain: Isolated Molecular Intermediates of Anionic Styrene Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64,* e202510397. DOI: 10.1002/anie.202510397

[§] zu gleichen Teilen beigetragen
* Korrespondenzautor

11 **A. Schmidt**,[§] R. Scheel,[§] A. Ost, L. Brieger, C. Strohmann*. Microwave Radiation for Organolithium Chemistry: Mechanistic studies on the Direct α-Metalation of a Tertiary Amine. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e02149. DOI: 10.1002/chem.202502149

10 **A. Schmidt**, M. Schöler, T. Szidat, F. Otte, U. Englert*, C. Strohmann*. Crystal Structures of Water and Tertiary Amines: Hydrates or Ice with a Twist? *Cryst. Growth Des.* **2025**, *25*, 3644–3653. DOI: 10.1021/acs.cgd.5c00424

9 S. Jarboui, C. Hrizi*, A.B. Ahmed, M. Knorr, **A. Schmidt**, C. Strohmann, F. Zouari. Facile preparation and crystallographic characterization of a new zero-dimensional antimony (III)-based organic-inorganic material with white light emission properties. *J. Mol. Struct.* **2025**, *1338*, 142329. DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.142329

8 M. Wang, I. Jourdain*, M. Knorr*, C. Strohmann, **A. Schmidt**. Synthesis and Structural Characterization of Cobalt Complexes Ligated by N-Methyl(bis(diphenylphosphino)amine). *Molbank*, **2025**, *2025*, M1967. DOI: 10.3390/M1967

7 J. Diekamp, **A. Schmidt**, J. J. Holstein, C. Strohmann, T. Seidensticker*. Synthesis and catalytic testing of the first hydrophilic derivative of Shvo's catalyst. *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 117–120. DOI: 10.1039/D4CC04390A

6 A. S. Mohamed*, I. Jourdain*, M. Knorr*, S. Beffy, A. Elmi, F. Siddique, S. Chtita, C. Strohmann, **A. Schmidt**, M. A. Hussien. Synthesis and crystallographic investigation of dicobalt tetrahedrane complexes ligated by 2-butyne-1,4-diol. In silico evaluation of their efficiency as anticancer metallodrugs. *J. Mol. Struct.*, **2025**, *1321*, 140108. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.140108

5 **A. Schmidt**, A. Krupp, J. Kleinheider, T. Binnenbrinkmann, R. Wang, U. Englert*, C. Strohmann*. The Halogen Bond to Etheric Solvents – Prototypic Molecules and Experimental Electron Density. *ACS Omega*, **2024**, *9,* 35037−35045. DOI: 10.1021/acsomega.4c05124

4 R. Risken, Y.M. Kuzu, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of dimethyl(phenyl)phosphine sulfide. *Acta Cryst.*, **2024**, *E80*, 755–758. DOI: 10.1107/S2056989024005668

3 W. Ma, **A. Schmidt**, C. Strohmann, C. C. J. Loh*. Stereoselective Entry into α,α'-C-Oxepane Scaffolds through a Chalcogen Bonding Catalyzed C-Septanosylation Strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2024***,* e202405706. DOI: 10.1002/anie.202405706

2 Y. Kuzu, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Enantioselective Synthesis of Phosphine Boranes *via* Crystallization-Induced Dynamic Resolution of Lithiated Intermediate by Understanding the Underlying Epimerization Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202319665. DOI: 10.1002/anie.202319665

1 M. Essid, C. Hrizi*, S. Ammar, A. Khatyr, Michael Knorr*, **A. Schmidt**, C. Strohmann. Synthesis of the unsaturated ligand Z-PySCH$_2$CH=CHCH$_2$SPy and its coordination to BiI$_3$ affording the iodobismuthate salt $[Bi_4I_{16}][C_{14}H_{15}S_2N_2]_2[C_9H_{10}SN]_2$. *Molbank* **2024**, *2024*, M1755, 1–13. DOI: 10.3390/M1755

Die Nutzungsrechte der Veröffentlichungen erlauben die Verwendung von selbstverfasstem Text- und Bildmaterial aus der Publikation innerhalb dieser Dissertation, entweder durch CC–BY *Open Access* Vereinbarungen oder durch angegebene Copyrights an den jeweiligen

[§] zu gleichen Teilen beigetragen
* Korrespondenzautor

Stellen. Die entsprechenden Inhalte wurden im Rahmen der Originalveröffentlichung erstellt und zur besseren Darstellung hier modifiziert eingebunden.

Weitere Publikationen, die nicht im Rahmen dieser Arbeit entstanden:

7 D. Pandey, M. K. Singh, S. K. Maurya, A. Ojha, **A. Schmidt**, C. Strohmann, L. Viau*, M. Knorr*, D. K. Rai*, A. Raghuvanshi*. Ferrocenyl-dithiolane integrated Cu(I) Coordination Polymers: Framework Engineering for Synergistic Redox Activity towards Supercapattery Applications. *J. Mater. Chem. A* **2026**, *14*, 22602–22622.

6 J. Hättasch, F. D. Klotz, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of di-bromidobis({(*S*)-2-[1-(dimethylamino)ethyl]phenyl}-diphenylsilanol-κ*O*)zinc(II). *Acta Cryst.* **2025**, *E81*, 1050–1054. DOI: 10.1107/S2056989025008989

5 T. Mairath, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 2-picolyllithium·3thf. *Acta Cryst*. *E* **2024**, *E80*, 78–82. DOI: 10.1107/S2056989023010873

4 **A. Schmidt**, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann*. Crystal structure and Hirshfeld analysis of transdiiodidobis[(methylsulfanyl)benzene-kS]-platinum(II). *Acta Cryst.* **2023**, *E79*, 516–520. DOI: 10.1107/S2056989023003717

3 M. Achternbosch, L. Zibula, **A. Schmidt**, W. Krieger, N. Kockmann, C. Strohmann*. Selective monosubstitution on a trichlorosilane with highly reactive organolithium compounds in a microflow reactor. *J. Flow Chem.* **2023**, *13*, 9–12. DOI: 10.1007/s41981-022-00254-w

2 W. Arar, A. Khatyr, M. Knorr*, C. Strohmann, **A. Schmidt**. Bis(μ-iodo)-tetrakis(*O*-methyl *N*-phenylthiocarbamate)-tetraiodo-dibismuth. *Molbank*, **2022**, *2022*, M1381. DOI: 10.3390/M1381

1 **A. Schmidt**, A. Krupp, E. R. Barth, C. Strohmann*. Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of bis(4,5-dihydrofuran-2-yl)dimethylsilane and (4,5-dihydrofuran-2-yl) (methyl)diphenylsilane. *Acta Cryst.* **2022**, *E78*, 23-28. DOI: 10.1107/S2056989021012548

Vorträge

7 **A. Schmidt**, B. Grabe, C. Strohmann, *19th Ferrocene Colloquium*, Bochum, **2025**.

6 **A. Schmidt**, C. Strohmann, *18th Day of Chemistry*, Dortmund, **2025**, Vortrag 11V.

5 **A. Schmidt**, C. Strohmann, *13th Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop Hauptgruppenchemie*, Bielefeld, **2024**.

4 **A. Schmidt**, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmann, *9th EuChemS Chemistry Congress*, Dublin, Irland, **2024**, Vortrag O2.11.

3 **A. Schmidt**, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmann, *26th Spring Symposium 2024: Rethinking Chemistry*, Ulm, **2024**, Vortrag O15.

§ zu gleichen Teilen beigetragen
* Korrespondenzautor

2 **A. Schmidt**, C. Strohmann, *12th Young Chemists Symposium Ruhr: Chemistry for a Green Future*, Mülheim an der Ruhr, **2024**, Vortrag 1.2.

1 **A. Schmidt**, C. Strohmann, *2. Fachgruppentag Nachhaltige Chemie bei BASF*, Ludwigshafen, **2023**. Vortrag 2.

Posterbeiträge

16 Y. Hergül, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *GDCh Science Forum Chemistry*, Karlsruhe, **2025**, Poster P080.

15 M. Schöler, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *GDCh Science Forum Chemistry*, Karlsruhe, **2025**, Poster P067.

14 T. Sweetland, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *GDCh Science Forum Chemistry*, Karlsruhe, **2025**, Poster P097.

13 **A. Schmidt**, C. Strohmann, *OMCOS XXII*, Kyoto, Japan, **2025**, Poster PB-110.

12 M. Schöler, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *19th Ferrocene Colloquium*, Bochum, **2025**, Poster.

11 M. Schöler, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *27th Spring Symposium*, Münster, **2025**, Poster.

10 **A. Schmidt**, B. Grabe, C. Strohmann, *27th Spring Symposium*, Münster, **2025**. Poster.

9 T. M. L. Binnenbrinkmann, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *GDCh Conference on Inorganic Chemistry*, München, **2024**, Poster W017.

8 **A. Schmidt**, B. Grabe, C. Strohmann, *15th International Symposium on Ionic Polymerization (IP'24)*, Mainz, **2024**, Poster P042.

7 M. Schöler, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *9th EuChemS Chemistry Congress*, Dublin, Irland, **2024**, Poster P3.105.

6 **A. Schmidt**, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum: "Rethinking Chemistry"*, Leipzig, **2023**, Poster AN-031.

5 M. Schöler, **A. Schmidt**, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum: "Rethinking Chemistry"*, Leipzig, **2023**, Poster AN-022.

4 **A. Schmidt**, C. Strohmann, *Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry*, Holderness, NH, USA, **2023**, Poster 34.

3 W. Arar, A. Khatyr, M. Knorr, C. Strohmann, **A. Schmidt**, *8th Organic Chemistry Conference and 4th Science & Engineering of Polymeric Materials*, Tunisia, **2023**, Poster 8.

2 **A. Schmidt**, B. Grabe, W. Hiller, C. Strohmann, *16. Tag der Chemie*, Dortmund, **2023**, Poster 3P.

1 **A. Schmidt**, F. Villafañe, C. Strohmann, *11th Young Chemists Symposium Ruhr 2023*, Dortmund, **2023**, Poster P20B.

§ zu gleichen Teilen beigetragen
* Korrespondenzautor

Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

Å	ÅNGSTRØM; Längeneinheit (1 Å = 1 · 10–10 m)
anti	entgegen; beschreibt im Sinne einer chemischen Reaktion die gegenüberliegende Seite eines Substrats
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl/aromatischer Kohlenwasserstoffrest
ATRP	*Atom Transfer Radical Polymerization*
a.u.	*atomic units*; atomare Einheiten, bezogen auf die Eigenschaften eines Elektrons
Bu	Butyl
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad *Celsius*; Temperatureinheit (0 °C = 273.15 K)
c	Formelzeichen der Konzentration
ca.	circa
carb.	carbanionisch
C_{Ar}	Aromatisches Kohlenstoffzentrum; nicht weiter bestimmt
CIP-Regeln	*Cahn-Ingold-Prelog*-Regeln zur Bestimmung der absoluten Konfiguration
CIP-Effekt	*Complex-Induced-Proximity*-Effekt
C_{α}	Kohlenstoffzentrum in α-Position; hier auch: in Carbometallierung angegriffenes Kohlenstoffzentrum
C_{β}	Kohlenstoffzentrum in β-Position; hier auch: Kohlenstoffzentrum neben dem in Carbometallierung angegriffenen Kohlenstoffzentrum
C_{carb}	carbanionsiches Kohlenstoffzentrum
Chin	Chinuclidin
CIDR	*Crystallization-Induced Dynamic Resolution*
C_{ipso}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in *ipso*-Position; direkt am Bindungspartner des Aromaten gebunden
cm^{-1}	Wellenzahl; Einheit der IR-Spektroskopie
C_{meta}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in *meta*-Position
C_{ortho}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in *ortho*-Position
C_{para}	aromatisches Kohlenstoffzentrum in *para*-Position
CCDC	*Cambridge Crytsallographic Data Centre*; Datenbank für Molekülstrukturen im Kristall
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
d	Tag; Zeiteinheit
d	Abstand (zwischen zwei Atomen)
D	Formelzeichen der Diffusion
Đ	Polydispersität
DFT	Dichte-Funktional-Theorem
DIPE	Di-*iso*-propylether
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
DMNT	4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien
DoE	*Design of Experiments*
DoM	*Directed* ortho *Metallation*
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy; Messverfahren der NMR-Spektroskopie
δ	Formelzeichen der chemischen Verschiebung
Δ	Differenz oder Abweichung
d.h.	das heißt

dia.	diastereotop
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DNA	*desoxyribonucleic acid*; Desoxyribonukleinsäure
1,1-DPE	1,1-Diphenylethen
d.r.	*diastereomeric ratio*; Diastereomeren-Verhältnis
DTO	*DME-to-olefins*
ε	Dielektrizitätskonstante
ε	Eliptizität
E	Elektrophil
E	Gesamtelektronendichte
ΔE	Energiedifferenz
E_A	Aktivierungsenergie
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
ΔEN	Elektronegativitätsdifferenz
ESP	*ElectroStatic Potential*; elektrostatisches Potential
Et	Ethyl
Et_2O	Diethylether
e.r.	*enantiomeric ratio*; Enantiomeren-Verhältnis
et al.	lat.: *et alia*; und andere, bezogen auf Personen
eV	Elektronenvolt; Energieeinheit
FID	Flammenionisationsdetektor
frz.	französisch
FT	*Fourier*-Transformation
FT-IR	*Fourier* -Transformation Infrarot
G	kinetische Elektronendichte *G*
ΔG	freie *Gibbs* Energie
$\Delta G^{\neq}$	freie *Gibbs* Energie des Übergangszustands
g	Gramm; Masseneinheit
GC	Gaschromatographie
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
ggfs.	gegebenenfalls
GPC	GelPermeationsChromatographie
gr.	griechisch
GS	*ground state*; Grundzustand
ΔH	Enthalpie
$\Delta H^{\neq}$	Übergangszustandsenthalpie
h	Stunde
HAR	*Hirshfeld Atom Refinement*
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HMBC	*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*; Messverfahren der NMR-Spektroskopie
HOESY	*Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*; Messverfahren der NMR-Spektroskopie
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital*
HSQC	*Heteronuclear Single Quantum Coherence*; Messverfahren der NMR-Spektroskopie
Hz	*Hertz*; Einheit der Frequenz (1 Hz = 1 s–1)
η_x	Haptizität x einer Koordination
I	Formelzeichen des Signalintegrals
IAM	*Independent Atom Model*
IDO1	Indoleamine-2,3-dioxygenase 1
INEPT	*Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*; Messverfahren der NMR-Spektroskopie

Init.	Initiator
in situ	lateinisch für am Ort
IR	Infrarot
IUCr	*International Union of Crystallography*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
K	*Kelvin*; Temperatureinheit
k. A.	keine Angabe
kcal	Kilokalorien
kJ	Kilo*joule*; Energieeinheit
Konz.	Konzentration
L	Ligand
L	Liter; Volumeneinehit
lat.	lateinisch
LG	*leaving group*; Abgangsgruppe
m	*meso*
M	Molar; Konzentrationseinheit (1 M = 1 mol · L–1)
M	Metall
M^+	Molekülradikalkation
Me	Methyl
Me_6TREN	*N*,*N*,*N*‘,*N*‘,*N*‘‘,*N*‘‘-Hexamethyltris(2-aminoethyl)amin
MHz	Mega*hertz*; Einheit der Frequenz
min	Minute; Zeiteinheit
mmol	Millimol; Stoffmengeneinheit
MTBE	Methyl-tert-butylether
MTHD	Methylthiohexadien
Mw	Mikrowelle
m/z	Massen pro Ladung
N	Aggregationsgrad
μ_x	Überbrückungszahl x eines Liganden über x Kationen
NBO	*natural bond orbital*
NIR	*near infrared*
NMR	*Nuclear Magnetic Resonance*; Kernspinresonanz
$\tilde{\nu}$	Formelzeichen der Wellenzahl
org.	organisch
P*	aktive Polymerkette
P_m	Polymerkette mit m Monomeren
pcm	*Polarizable Continuum Model*; implizites Lösungsmittelmodell
Ph	Phenyl
PMDTA	*N*,*N*,*N*‘,*N*‘,*N*‘‘-Pentamethyldiethylentriamin
ppm	*parts per million*; Teil von einer Millionen
Pr	Propyl
r	*racemo*
ρ	Dichte; Elektronendichte
QTAIM	*Quantum Theory of Atoms In Molecules*
R	organischer Substituent
rel.	relativ
Rt	Raumtemperatur
r_X	Reaktionsverhältnis aus Homopolymerisation und *cross-over* Polymerisation für ein Monomer X
s	Sekunde; Zeineinheit
SANS	*small angle neutron scattering*

SCF	*Self Consistent Field*; Energiewert der Optimierung einer quantenchemischen Berechnung
SI	frz.: *Système International d'unités*; Internationales Einheitensystem
St.	Styrol
Subst.	Substituent
syn	gr.: gemeinsam; beschreibt im Sinne einer chemischen Reaktion die gleiche Seite eines Substrats
t	Formelzeichen der Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$t_{X=100\%}$	Zeit bei vollständigem Umsatz
T	Formelzeichen der Temperatur
^{t}Bu	*tert*-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TIC	*Total Ions Collected*; Gesamtzahl der detektierten Ionen
TEEDA	*N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin
Temp.	Temperatur
TMCDA	*N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylcyclohexyl-1,2-diamin
TMEDA	*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin
TMMDA	*N,N,N',N'*-Tetramethylmethylendiamin
TMPDA	*N,N,N',N'*-Tetramethylpropylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
t_R	Formelzeichen der Retentionszeit
u. A.	unter Anderem
UV/Vis	*ultraviolet/visible*; Art der Spektroskopie
ÜZ	Übergangszustand
V	*Volt*; Einheit des elektrischen Potentials
V	potentielle Elektronendichte
V	Formelzeichen des Volumens
vgl.	vergleiche
W	Watt
X	Halogen
X	Umsatz
X^-	Gegenanion
Y	Ausbeute
z. B.	zum Beispiel
ZPE	*Zero Point Energie*; Energiewert mit Nullpunktskorrektur

Allgemeine formale Informationen

Alle Einheiten mit Ausnahme Ångstrøm (Å) und °C wurden 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. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. In ausgewählten Fällen wurde auf eine Nummerierung verzichtet. Die Bezeichnung von energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Rechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. Die in dieser Arbeit diskutierten Übergangszustände wurden ebenfalls mit fortlaufenden Nummern entsprechend des Schemas ÜZ-X nummeriert.

Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration (*R*,*S*) nach den CIP-Regeln wurden den Verbindungen in Klammern vorangestellt. Alle in dieser Arbeit stereochemisch undefinierten Verbindungen wurden als Racemat erhalten.

Entsprechend der englischsprachigen Literatur wird in dieser Arbeit ein aktives Kettenende einer Polystyrol-Polymerkette als „Styryl“ bezeichnet. Zur Vereinfachung der Nomenklatur wird auch ein aktives Kettenende einer Polymerkette mit nur einem Monomer analog bezeichnet. „Polystyryl-“ ist dabei definiert als eine Polystyrolkette mit aktivem Kettenende. In analoger Weise wird das aktive Kettenende einer Butadien- oder Isopren-Polymerisation als „Butadienyl“ und „Isoprenyl“ und die aktive Kette als ganzes als „Polybutadienyl-“ und „Polyisoprenyl-“ bezeichnet.

Weiterhin wird in dieser Arbeit ein „Diadditionsprodukt“ als Produkt von zwei aufeinanderfolgenden Carbolithiierungen definiert. Dementsprechend ergibt sich ein „Triadditionsprodukt“ nach drei aufeinanderfolgenden Carbolithiierungen usw. Damit sollen Unklarheiten im Vergleich zur Nomenklatur mit Dimer, Trimer etc. verhindert werden.

Aus Zwecken der Übersichtlichkeit werden die im Haupteil dieser Arbeit angegeben Festkörperstrukturen nicht vollständig nummeriert. Lediglich die Zentren der relevanten und diskutierten Bindungsparameter werden angegebn. Die vollständig nummerierten ORTEP-Abbildungen (inklsuive Angabe der Fehlordnungen) können dem Experimentalteil entnommen werden (Kapitel 6.2.). Atome HX sind stets an den entsprechenden Atomen CX lokalisiert. Die kristallographischen Daten der in dieser Arbeit vorgestellten Festkörper-Strukturen befinden sich im Anschluss an jedes Kapitel.

Tabellen, Schemata und Abbildungen wurden ebenfalls im entsprechenden Kapitel fortlaufend nummeriert.

Primär- und Sekundärquellen sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern gekennzeichnet. Das vollständige Literaturverzeichnis befindet sich in Kapitel 7, geordnet nach den entsprechenden Nummern.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG ... 1

2. KENNTNISSTAND ... 3

2.1. LITHIUMORGANYLE ... 3
2.2. ANIONISCHE POLYMERISATION ... 8
2.2.1. Initiation der anionischen Polymerisation von Styrol ... 10
2.2.2. Struktur des Styryl-Carbanions ... 15
2.2.3. Propagation der anionischen Polymerisation von Styrol ... 22
2.2.4. Dien-Monomere ... 27
2.2.4.1. Mikrostruktur der anionischen Dien-Polymerisation ... 30
2.2.4.2. Struktur des aktiven Kettenendes der anionischen Dien-Polymerisation ... 32
2.2.5. Schwere Alkalimetallhomologe ... 36
2.2.6. Funktionalisierte Initiatoren ... 39
2.3. DIMETHYLETHER ... 43
2.3.1. Dimethylether in der Synthese ... 44
2.3.2. Stabilität von Dimethylether ... 45

3. ZIELSETZUNG ... 49

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE ... 51

4.1. MONOADDITIONSPRODUKTE DER ANIONISCHEN STYROL-POLYMERISATION ... 51
4.1.1. Synthese der Monoadditionsprodukte ... 51
4.1.2. Metallierung der Monoadditionsprodukte ... 55
4.1.3. Lithiiertes Monoadditionsprodukt 139 ... 60
4.1.4. Lithiierte Monoadditionsprodukte mit verschiedenen Liganden ... 67
4.2. MONOADDITIONSPRODUKTE DER ANIONISCHEN STYROL-POLYMERISATION OHNE POLARE ADDITIVE 85
4.2.1. Organometallische Syntheseansätze ... 85
4.2.2. Entfernung des Lösungsmittels ... 95
4.2.3. Addition an Modellmonomere ... 105
4.2.4. Versuch der Isolierung eines metallfreien Intermediats ... 112
4.3. UNTERSUCHUNGEN ZUR INITIATION DER ANIONISCHEN STYROL-POLYMERISATION ... 117
4.3.1. Einfluss des Lösungsmittels ... 117
4.3.2. Einfluss des Alkyl-Substituenten ... 127
4.3.3. Alternativer Initiationsmechanismus ... 133
4.3.3.1. Mechanismus-Vorschlag in polaren Lösungsmitteln ... 134
4.3.3.2. Mechanismus-Vorschlag in apolaren Lösungsmitteln ... 140
4.4. UNTERSUCHUNGEN ZUR PROPAGATION DER ANIONISCHEN STYROL-POLYMERISATION ... 144
4.4.1. Einfluss der Polymerkette und des Alkylrestes ... 144
4.4.2. Einfluss des Lösungsmittels ... 150
4.4.3. Untersuchung der Lösungsmittel-Abhängigkeit der Propagation mittels DFT-Rechnungen ... 155
4.4.4. Stereochemie als Sonde ... 163
4.5. ISOLIERUNG DER MONOADDITIONSPRODUKTE DER ANIONISCHEN POLYMERISATION MIT SCHWEREN ALKALIMETALLHOMOLOGEN ... 178
4.5.1. Synthese und Charakterisierung von Monoadditionsprodukten mit schweren Alkalimetallen ... 178
4.5.2. Untersuchung des Einflusses des Alkalimetalls auf die Reaktivität der Propagation ... 190
4.6. ISOLIERUNG DER MONOADDITIONSPRODUKTE DER ANIONISCHEN POLYMERISATION MIT DIENEN ... 201
4.6.1. Myrcen ... 201
4.6.2. DMNT ... 210
4.6.3. Isopren ... 221
4.7. SYNTHESE UND VERWENDUNG FUNKTIONELLER INITIATOREN ... 233
4.7.1. Verwendung stabilisierter Lithiumalkyle als Initiatoren ... 234

4.7.1.1. Heteroatom-stabilisierte Carbanionen ... 234
4.7.1.2. sp^2-Hybridisierte Carbanionen ... 242
4.7.1.3. Stabilisierte Carbanionen von ausgeweiteten π-Systemen ... 247
4.7.2. Metallierung kinetisch gehemmter Substrate – Deprotonierung von tertiären Aminen mit Mikrowellenstrahlung ... 250
4.8. DIMETHYLETHER ... 260
4.8.1. Festkörperstrukturen von Lithiumalkylen und Lithiumhalogeniden mit Dimethylether – Einblicke in die Li–C-Bindungssituation ... 261
4.8.2. Deprotonierung von Dimethylether ... 272
4.9. WEITERE EINKRISTALLRÖNTGENSTRUKTURANALYSEN ... 291
4.9.1.1. Nicht-kovalente Wechselwirkungen ... 291
4.9.1.2. Synthese von P-stereogenen Liganden-Bausteinen ... 303
4.9.2. Externe Kooperationsprojekte ... 304
4.9.2.1. Design und Recycling eines homogenen Katalysators ... 304
4.9.2.2. Aufklärung der Stereochemie von synthetischen Produkten ... 305
4.9.2.3. Koordinationsverbindungen ... 309

5. ZUSAMMENFASSUNG ... 323

6. EXPERIMENTALTEIL ... 339

6.1. ARBEITS- UND MESSTECHNIKEN ... 339
6.1.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen ... 339
6.1.2. Analytische Methoden und Techniken ... 340
6.1.3. Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen DFT-Rechnungen ... 345
6.1.4. Farbcode ... 346
6.2. SYNTHESEN ... 347
6.2.1. Synthesen der Monoadditionsprodukte ... 347
6.2.2. Deprotonierungen der Monoadditionsprodukte ... 350
6.2.3. Untersuchungen der lithiierten Monoadditionsprodukte von Styrol ... 354
6.2.4. Synthesen von lithiierten Monoadditionsprodukten ohne polare Additive ... 365
6.2.5. Untersuchungen zur Initiation der anionischen Polymerisation ... 382
6.2.6. Untersuchungen zur Propagation der anionischen Polymerisation ... 391
6.2.7. Aktive Intermediate der anionischen Polymerisation mit schweren Alkalimetallhomologen ... 400
6.2.8. Dien-Monomere ... 406
6.2.9. Funktionelle Initiatoren ... 425
6.2.10. Dimethylether ... 445
6.2.11. Sonstige Kristallansätze ... 465
6.3. ENERGIEN DER QUANTENCHEMISCHEN BERECHNUNGEN ... 469

7. LITERATURVERZEICHNIS ... 477

7.1. BILDQUELLEN ... 491

8. ANHANG ... 493

1. Einleitung

Die Polymerchemie (gr. *poly* „viel“; *meros* „Teil“) beschäftigt sich mit der Synthese und Modifizierung von Polymeren.[1] Dabei handelt es sich um Moleküle, die durch chemische Verknüpfungen aus vielen einzelnen Teilen, den Monomeren aufgebaut sind (Abbildung 1.1). Aus der Vielzahl von verschiedenen Monomer-Kombinationen und Verknüpfungsmöglichkeiten ergibt sich eine Vielzahl an chemischen Strukturen, die schließlich in ebenso vielfältigen Materialeigenschaften dieser sogenannten Kunststoffe (auch genannt: Plastik) münden.[1,2]

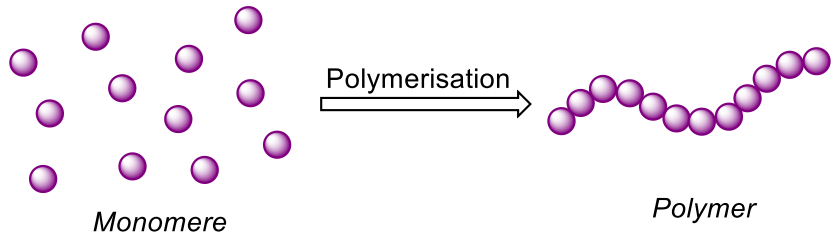


Abbildung 1.1: Übersicht des Aufbaus von Polymeren aus einzelnen Monomeren.

Diese große Zahl an Variationsmöglichkeiten legt das Fundament für die heutige Massenproduktion und Massenverwendung von Kunststoffen. So wurden im Jahr 2024 weltweit 430.9 Millionen Tonnen Kunststoffe hergestellt, mit einem jährlich steigenden Produktionstrend.[3] Die daraus folgende intensive Nutzung der Kunststoffe und insbesondere von Einwegprodukten führt jedoch zu Problemen.[4]

Was sind die aktuellen Herausforderungen im Umgang mit Polymeren?

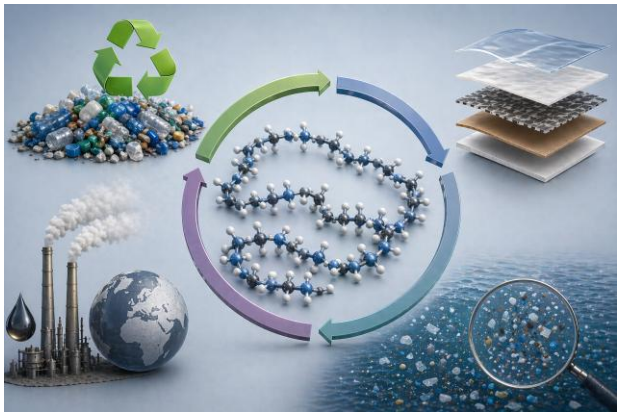


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Herausforderungen im Umgang mit Polymeren. Die Generierung des Bilds erfolgte mit *ChatGPT* (*OpenAI)*.

- Die immer größer werdende Abfallmenge durch Kunststoffe führt zu Anreicherungen in der Umwelt und in Ökosystemen.[1,3] Insbesondere die gute Stabilität der Polymere führt zu dem persistenten Mikroplastik (Abbildung 1.2).[5] Im Jahr 2024 basierten nur 9.6% der synthetisierten Kunststoffe auf Recycling-Stoffströmen.[3]
- Kunststoffe werden als „Abfall“ und nicht als „Ressource“ gedacht. Die Deponierung oder Verbrennung von Kunststoffen ist daher oft einfacher und günstiger als ein tatsächliches Recycling.[6]
- Die Synthese der Kunststoffe wird oft nur für dessen Verwendung optimiert; die Betrachtung des Lebensendes eines Polymers oder Kunststoffverbundmaterials wird nicht berücksichtigt.[7]
- Bereits die Synthese der Kunststoffe ist oft energieintensiv; auch Ansätze zum Recycling sind komplex und oft noch nicht wirtschaftlich.[8]
- Eine weitere Problematik im Kontext der synthetischen Kunststoffe ist die Produktion aus fossilen Rohstoffen. Obwohl nur ca. 5–8% des Rohöls in die Kunststoffproduktion fließen,

stellt die Erschöpfung dieser Ressource ein Problem für die immer weiter steigende Herstellung dieser wertvollen Materialen dar.[1,3]

Welchen Beitrag kann chemische Forschung leisten?

Um dem entgegen zu wirken, befasst sich die chemische Forschung mit Lösungen, in denen sowohl das Verständnis des Aufbaus als auch des Abbaus der Polymere essenziell sind.[9] Insbesondere das chemische Recycling von Kunststoffen, also die Depolymerisation eines Polymers zurück in die Monomer-Bestandteile,[10] oder die Synthese aus bio-basierten Rohstoffen stellen hier die wichtigsten Ansätze dar.[11] Dabei sollten zukünftige Materialien bereits von vornherein für ein erfolgreiches Recycling synthetisiert werden (*Design for Recycling)*. Diese Ansätze zur Verbesserung der Zirkularität der Materialien flossen 2024 jedoch nur zu ca. 10% in die Kunststoff-Weltproduktion ein.[3]

Um einen Beitrag zu leisten, befasst sich auch diese Arbeit mit dem tieferen Verständnis einer Polymerisationstechnik: der anionischen Polymerisation. Diese Methode wurde bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts untersucht mit dem Ziel ein Ersatzprodukt für kostenintensiven natürlichen Kautschuk zu finden (Abbildung 1.3).[12] Erste Polymerisationen wurden bereits 1910 durchgeführt und die erste industrielle Produktionsstätte wurde 1936 eröffnet. [13–15] Die Hauptanwendungsfelder der anionisch hergestellten Polymere sind dabei auch heute noch Reifen, Gummi, Schuhsohlen oder Fußbodenbeläge.[1]

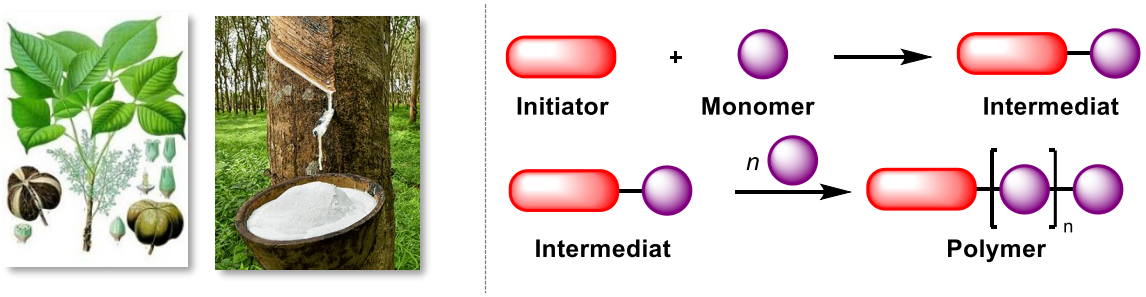


Abbildung 1.3: Kautschukbaum (*Hevea brasiliensis)* (links); schematische Darstellung des Mechanismus der anionischen Polymerisation (rechts).

In der anionischen Polymerisation initiiert ein Starter-Molekül, der sogenannte Initiator, die Reaktion, indem eine Addition an das erste Monomer stattfindet. Diese Verbindung reagiert anschließend mit weiteren Monomeren, um das Polymer durch aufeinander folgende Teilschritte aufzubauen.[16,17] Trotz der langjährigen Geschichte dieser Technik und den breiten Anwendungsfeldern wurde diese reaktive Zwischenstufe (hier: Intermediat) bisher noch nicht isoliert.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte diese Forschungslücke nun geschlossen werden. Es wurden reaktive Intermediate von verschiedenen Polymerisationen isoliert und darauf aufbauend beobachtete Reaktivitäten erklärt und verstanden. Damit konnte in dieser Arbeit ein Beitrag zum tieferen Verständnis einer Polymerisation gelegt und eine Methodik etabliert werden, die auch bereits für die Verwendung von bio-basierten Monomeren angewendet werden konnte.

2. Kenntnisstand

2.1. Lithiumorganyle

Die zentrale und verbindende Stoffklasse der vorliegenden Arbeit sind lithiumorganische Verbindungen. Seit ihrer ersten Darstellung 1917 durch *Schlenk* und *Holtz*[18] entwickelten sie sich zu tragenden Reagenzien der synthetischen Chemie. Sie definieren sich dabei durch das Vorhandensein von mindestens einer Li–C-Bindung. In erster Näherung zeichnet sich diese Bindung durch einen hohen ionischen Charakter aus (ΔEN=1.5), der ebenso die hohe Reaktivität der Lithiumorganyle begründet. Diese hohe Reaktivität führt jedoch zu einem ausgeprägten Reaktionsverhalten bei Kontakt mit Wasser oder Luftsauerstoff,[19] sodass im Besonderen die inerte Handhabung eine essenzielle Voraussetzung für die Arbeit mit Lithiumorganylen darstellt. Verbesserte Sicherheits- und Labortechnik im Verlauf der letzten Jahrzehnte ermöglichten schließlich die vielseitige und sichere Verwendung dieser lithiumorganischen Verbindungen im Laboralltag.[20]

Neben der vielseitigen Anwendbarkeit der Lithiumorganyle in unterschiedlichen Reaktionstypen erklären vor allem die praktischen Vorteile, wie die gute Löslichkeit und Stabilität in Kohlenwasserstoffen und die gute kommerzielle Verfügbarkeit von vielen Lithiumorganylen deren breite Anwendung in vielen Bereichen. Dabei lässt sich die gute Löslichkeit in apolaren organischen Lösungsmitteln durch den strukturellen Aufbau der Lithiumorganyle erklären. Die ersten strukturell aufgeklärten Lithiumorganyle stellen das Ethyllithium 1963 durch *Dietrich* und das Methyllithium 1964 durch *Weiss* und *Lucken* dar.[21,22] Im Besonderen Methyllithium bildet im Festkörper tetramere Aggregate, die zusätzlich starke Wechselwirkungen zwischen benachbarten Tetrameren bilden, sodass sich ein dreidimensionales Koordinationspolymer bildet (Abbildung 2.1.1).

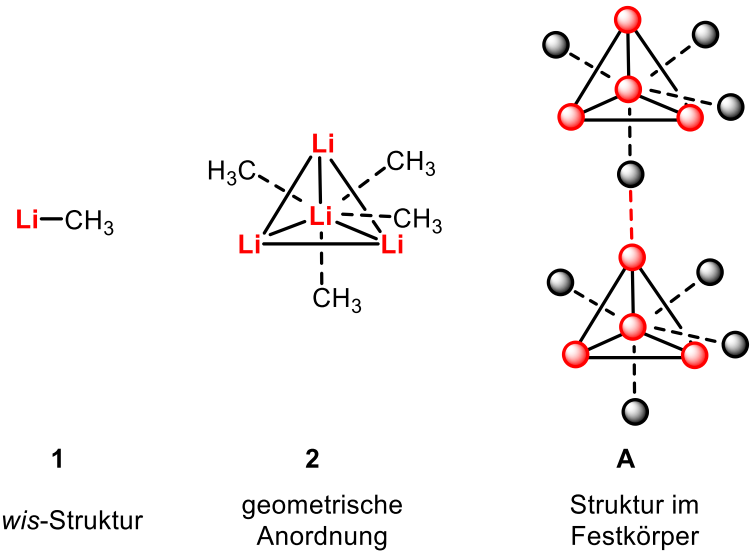


Abbildung 2.1.1: *Lewis*-Struktur des Methyllithiums (links), Abbildung eines $[MeLi]_4$-Tetraeders (Mitte) und schematische Darstellung der Wechselwirkung einer Methylgruppe mit einem benachbarten Tetraeder (rechts).

In weiteren Studien zeigte sich, dass diese beobachtete Aggregation auch bei weiteren Lithiumorganylen auftritt und dass die Bildung solcher Polyeder das maßgeblich bestimmende Strukturmotiv dieser Stoffklasse ist.[19] Aufgrund der hohen Ionizität der Lithium–Kohlenstoffbindung kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Lithiumkationen und den carbanionischen Resten. So kommt es zu einem effektivem Ladungsausgleich oft erst durch mehrere Kontakte. Als strukturgebende geometrische Form

hat sich dabei eine Li_3-Dreicksfläche herausgestellt, die von einem carbanionischen Zentrum auf ihrer Fläche koordiniert (μ_3-überkappt) wird.[19,23,24] Dies lässt sich verstehen, wenn man die Festkörper-Struktur der Lithiumorganyle als Ableitung eines ionischen Salz-Gitters, wie zum Beispiel des NaCl-Gitters versteht, in denen die kubischen Elementarzellen als zwei sich gegenseitig durchdringende Tetraeder angesehen werden (siehe Abbildung 2.1.2).[19] An dieser Stelle ist anzumerken, dass die gezeichneten Linien zwischen den Lithium-Zentren in dieser Arbeit nicht einer „Bindung“ entsprechen, sondern nur zur Darstellung angegeben werden.[19]

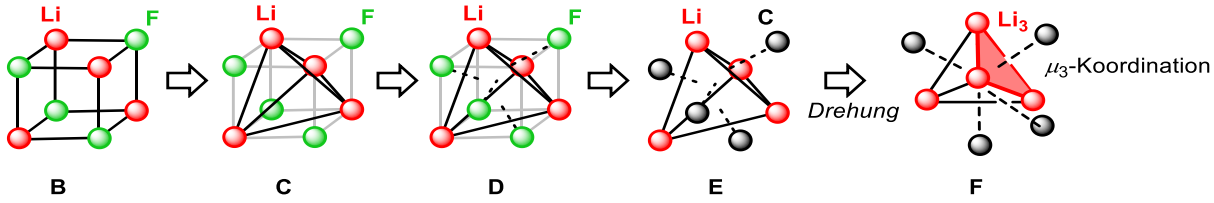


Abbildung 2.1.2: Die Lithiumfluorid-Struktur kann als zwei sich durchdringende Tetraeder aufgefasst werden. Durch die μ_3-Koordination eines carbanionischen Kohlenstoffs auf einer Li_3-Dreiecksfläche kommt es so in analoger Weise zu einer möglichst guten elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen.

Die Grad der Aggregation ist dabei unter anderem von dem sterischen Anspruch der Organyl-Kette abhängig (Tabelle 2.1.1).[24] So bildet beispielsweise *n*-Butyllithium ein Hexamer im Festkörper und ist vornehmlich hexamer in apolarer Lösung,[25,26] während *tert*-Butyllithium als Tetramer vorliegt.[27,28] Diese hochaggregierten Strukturen der Lithiumorganyle begründen auch ihre gute Löslichkeit in apolaren organischen Lösungsmitteln. Durch die Aggregation ist das metallorganische Zentrum vergleichsweise gut durch organische Substituenten abgeschirmt und eine gute Löslichkeit wird erreicht. Die schlechte Löslichkeit von Methyllithium hingegen begründet sich in den zusätzlichen Wechselwirkungen durch die Methylgruppen benachbarter Tetramere, die durch die Solvatation in apolarem Medium nicht gebrochen werden.[24]

Tabelle 2.1.1: Übersicht über Aggregationsgrade verschiedener kommerzieller Lithiumorganyle.

Lithium-organyl	ohne polare Additive	Diethyl-ether	THF	(*R*,*R*)-TMCDA	TMEDA	PMDTA	Spartein
MeLi	4 (mit CH_3···Li Wechsel-wirkung)[22]	4[29]	4[30]	2[31]	-	-	-
n-BuLi	6[27]	4[a][26]	4[32]	2[33]	2[32]		2[34]
sec-BuLi	4-6[a][35]	-	1–2[a][36]	1[31]	-	-	
tert-BuLi	4[27]	2[27]	1–1.5[37]	1[38]	-	-	1[39,40]
PhLi	2 (mit Li···π Wechsel-wirkung)[41]	4[42]	1–2[a][36,43]	2[44]	2[45]	1[46]	2[47]
$TMSCH_2Li$	6[48]	4[49]	2[50]	1[51]	2[52]	1[52]	2[52]

[a] keine Festkörper-Struktur vorhanden; Aggregationsgrade in Lösung über NMR-Spektroskopie bestimmt.

Durch die Zugabe von polaren Lösungsmitteln und *Lewis*-basischen sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Additiven werden diese zusätzlichen Wechselwirkungen und vor allem die gebildeten Aggregate aufgebrochen und es bilden sich kleinere Aggregate.[19,23] Dabei

koordiniert das zugegebene Additiv das Lithiumkation. Tabelle 2.1.1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten kommerziell verfügbaren Lithiumorganyle und deren Aggregation mit klassischen Deaggregierungsreagenzien.

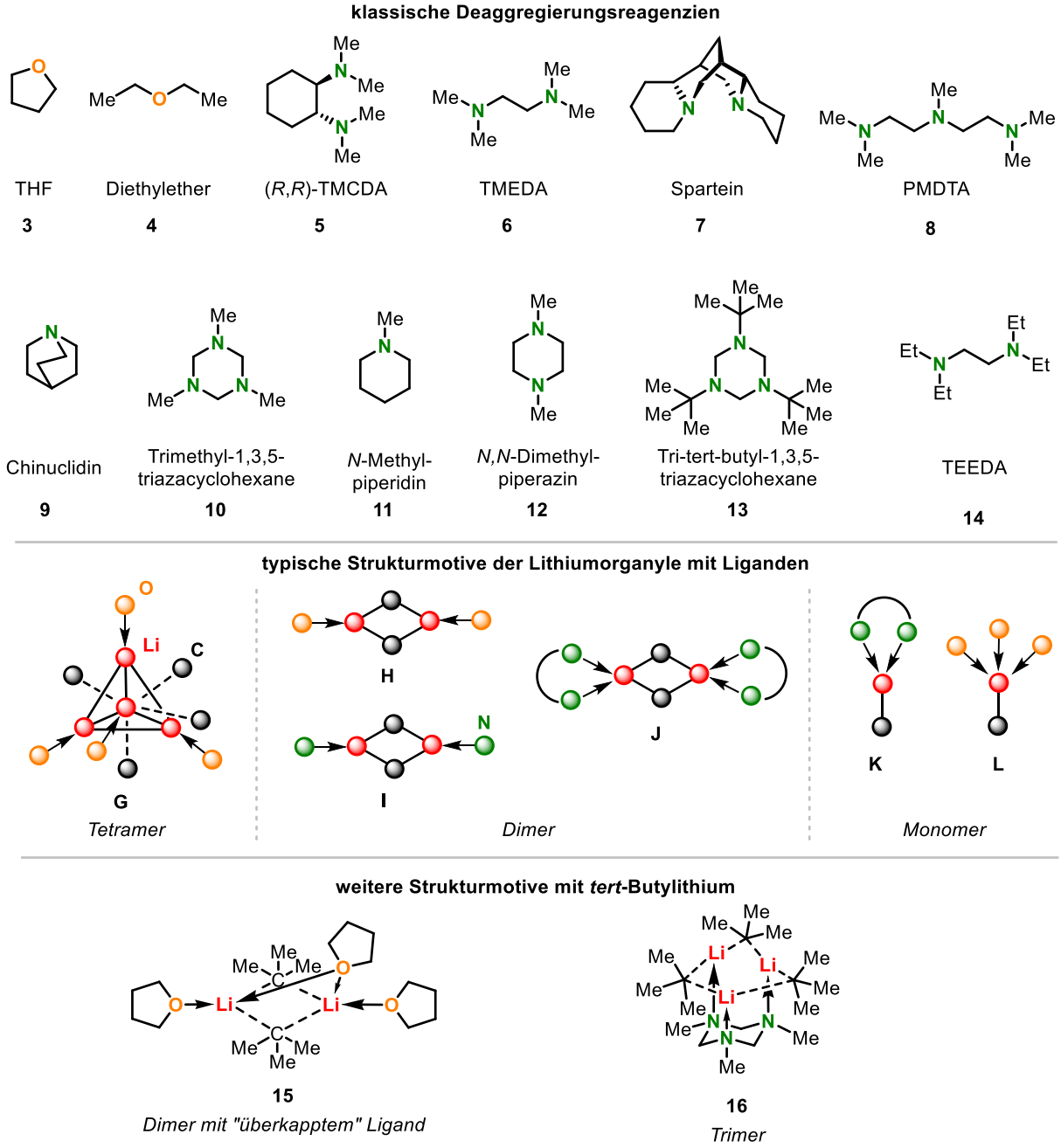


Abbildung 2.1.3: Übersicht über klassische Deaggregierungsreagenzien (oben), schematische Darstellung typischer Strukturmotive von Lithiumorganylen mit Liganden (Mitte), weitere Strukturmotive mit *tert*-Butyllithium (unten).

Die meisten Lithiumorganyle werden durch polare Ether und Amine in kleinere Aggregate deaggregiert (Abbildung 2.1.3). Eine Ausnahme stellt das Methyllithium dar, das mit THF und Diethylether weiterhin als Tetramer vorliegt. Erst mit dem bidentaten Amin-Liganden TMCDA wird die Struktur zu einem Dimer aufgebrochen. Sterisch wenig anspruchsvolle carbanionische Substituenten wie *n*-Butyl- oder Trimethylsilylmethyl- zeigen auch mit polaren Ethern tendenziell höher aggregierte Strukturen. Monomere Aggregate werden hauptsächlich mit bidentaten Aminen erhalten. Neben dem Organylrest und dem polaren Additiv, ist die

Aggregatgröße auch von der Konzentration abhängig, sodass in Lösung teilweise verschiedene Aggregatgrößen bestimmt wurden.[20]

Für diese Arbeit von zentraler Bedeutung ist das Lithiumalkyl *tert*-Butyllithium. Exemplarisch werden einige mögliche vorliegende Aggregate anhand dieses Beispiels vorgestellt. So wird durch Zugabe von sterisch anspruchsvollen monodentaten Ethern oder Aminen ein Dimer des *tert*-Butyllithiums erhalten. Dimere Strukturen im Festkörper wurden beispielsweise mit Diethylether,[27] *N*-Methylpiperidin,[53] *N,N'*-Dimethylpiperazin,[38] und Chinuclidin[39] erhalten. Durch Zugabe von „stärkeren" oder polydentaten Liganden kann diese Koordination weiter aufgebrochen werden, wie monomere Strukturen im Festkörper mit beispielsweise THF,[37] Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexane,[54] (*R*,*R*)-TMCDA,[38] Spartein[39,40] und TEEDA,[55] zeigen. Jedoch können auch weitere „ungewöhnlichere" Strukturmotive auftreten, wie beispielsweise eine dimere Struktur von *tert*-Butyllithium mit substöchiometrischen Mengen THF[37] oder eine trimere Struktur des *tert*-Butyllithiums mit Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane[56] zeigen. Auch „gemischte" Aggregate aus *tert*-Butyllithium und einem weiteren carbanionischem Zentrum wurden isoliert, die grundsätzlich ähnlichen Strukturmotiven folgen.[57]

Bei der beobachteten Vielfalt der strukturellen Motive und Aggregate ist zusätzlich anzuführen, dass auch die beobachtete Reaktivität von der Struktur der Lithiumorganyle abhängt. Unter dem Stichwort des „Struktur-Relativitätsprinzips" wurde dieser Zusammenhang beleuchtet.[23,24] Während vor allem kleine Aggregate oft als besonders reaktiv gelten, muss diese Korrelation nicht immer zutreffen. Besonders die Zugänglichkeit des aktiven organometallischem Zentrums bestimmt die Reaktivität. Ist dieses Zentrum besser zugänglich, wird eine erhöhte Reaktivität beobachtet.[37,51]

Das wichtigste analytische Tool zur Strukturaufklärung von Lithiumorganylen im Festkörper stellt die Einkristallröntgenstrukturanalyse dar.[19] Auch in Lösung wurden verschiedene Aggregationsgrade und Strukturen evaluiert, wobei die beobachteten Trends aus dem Festkörper oft mit den Befunden in Lösung übereinstimmen.[20]

Auch die Bindungssituation der Li–C-Bindung selbst wurde untersucht, um zu klären, ob es sich dabei eher um eine ionische oder kovalente Bindung handelt.[24] Dazu wurden verschiedene experimentelle und theoretische Methoden herangezogen. Frühe theoretische Studien der 1980er und 1990er Jahre von *Schleyer* und *Pople*,[58] *Lipscomb*[59] und *Ahlrichs*[60] zeigten einen hohen kovalenten Anteil auf. Dementgegen postulierten *Streitwieser*,[61] *Bushby*[62] und *Lambert*, *Kaupp* und *Schleyer*[63] in theoretischen Studien einen ionischen Charakter der Bindung. In einem experimentellen Ansatz wurden die beobachteten C–Li-Kopplungskonstanten in ^{13}C-NMR-Spektren einem kovalenten Charakter der Li–C-Bindung zugeordnet. Jedoch wurde ebenfalls angemerkt, dass diese nicht zwingend auf eine Kovalenz der Bindung zurückgeführt werden müssen, sondern auch durch einen durch-den-Raum-Mechanismus auftreten könnten.[64] Um experimentelle Einblicke in die Bindungssituation im Festkörper zu erhalten, kann erneut die Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendet werden. Um jedoch die Bindungselektronen zu analysieren, sind Kristalle von außergewöhnlicher Qualität nötig, die eine hochaufgelöste Strukturanalyse zulassen.[65,66] Für Lithiumorganyle wurden bisher lediglich wenige solcher Studien mit unterschiedlichsten Strukturtypen veröffentlicht, teils im eigenen Arbeitskreis (Abbildung 2.1.4).[39,67] Die aktuellsten experimentellen Studien zeichnen dabei das Bild einer polaren Bindung mit hohem kovalenten Anteil, wobei die Bindung ionischer mit geringerer Aggregatgröße wird.[39,68–70]

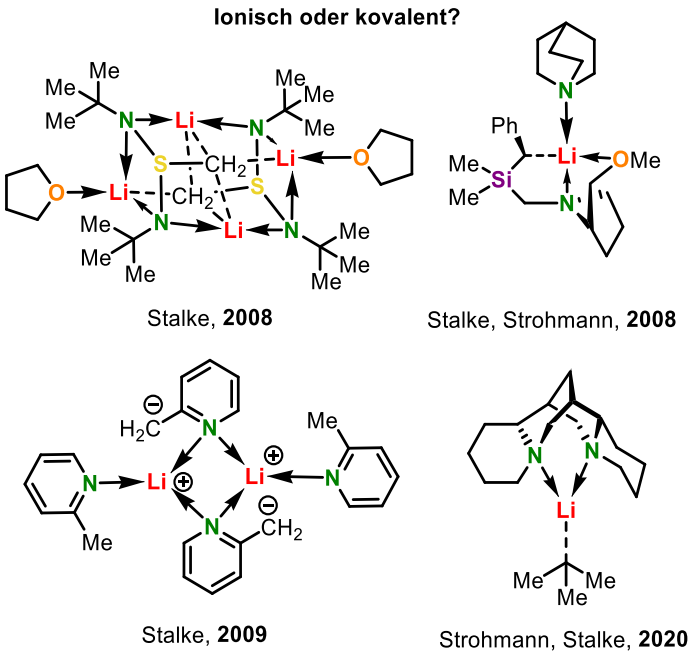


Abbildung 2.1.4: Bisher mittels hochaufgelöster Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchte Lithiumorganyle. Angegebene Ladungen stimmen nicht mit beobachteten Ergebnissen überein, sondern geben das formale carbanionische Zentrum an.

Aufgrund dieser hohen ionischen Bindung, werden Lithiumorganyle vor allem als Nucleophile und starke Basen verwendet (Abbildung 2.1.5).[24] Sie stellen daher ein klassisches starkes Deprotonierungsreagenz dar. Auch der Metall-Halogen-Austausch oder Transmetallierungen sind wichtige organische Reaktionen, in denen Lithiumalkyle typischerweise Anwendung finden. Nicht zuletzt in Carbolithiierungsreaktionen, die in dieser Arbeit tragend sein werden, bilden Lithiumalkyle nützliche synthetische Bausteine. Die wichtigste großtechnische Anwendung von Lithiumorganylen ist die Verwendung als Initiatoren für anionische Polymerisationen, die auch in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle spielen und im nächsten Kapitel näher beleuchtet werden.

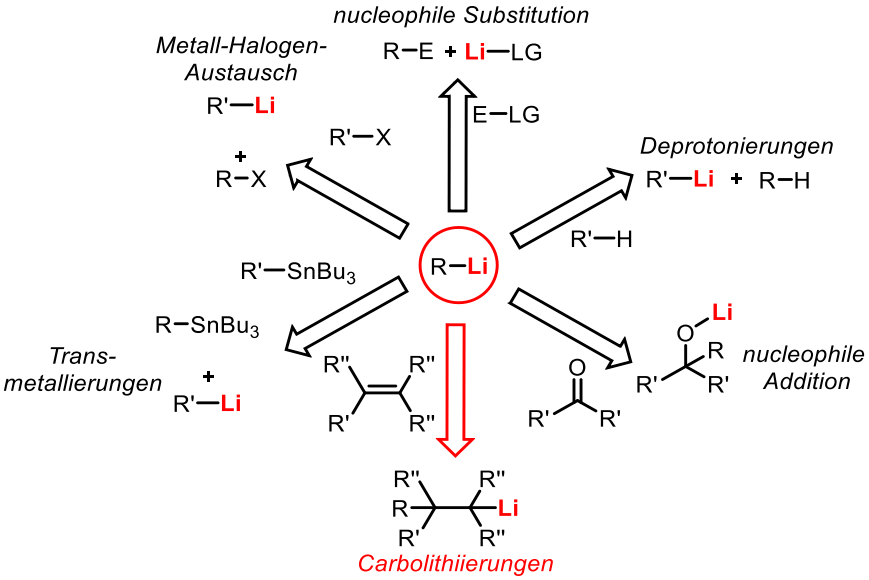


Abbildung 2.1.5: Schematische Übersicht über Reaktivität von Lithiumorganylen (R, R‘ = org. Subst.; R‘‘ = H, org. Subst.; E = Elektrophil, LG = Abgangsgruppe; X = Cl, Br, I). Aus Gründen der Übersichtlichkeit findet keine Nummerierung statt.

2.2. Anionische Polymerisation

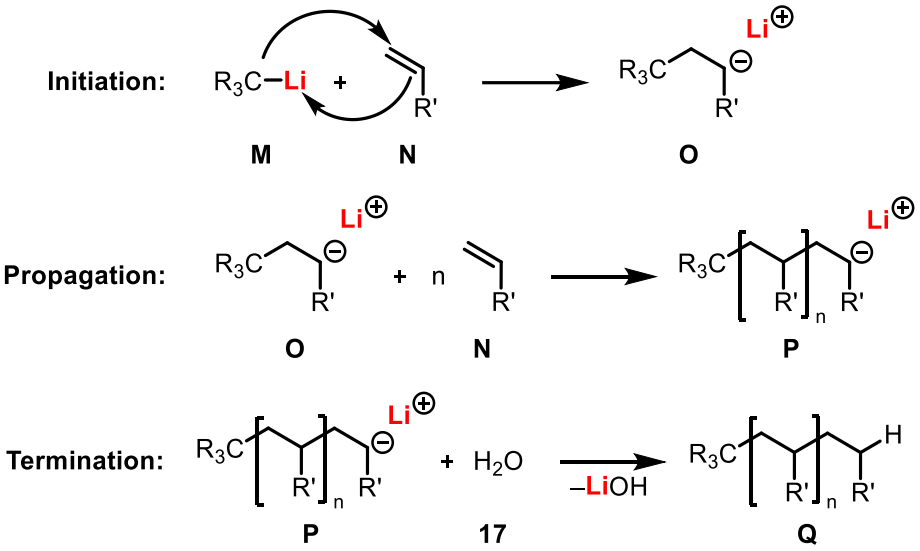
Die anionische Polymerisation ist eine Kettenwachstumspolymerisation, in der das aktive Kettenende ein negativ-geladenes Zentrum besitzt.[17] Grundsätzlich können verschiedene Anionen kettentragend sein, wobei vor allem Oxyanionen, z.B. in der ringöffnenden anionischen Polymerisation von Epoxiden, zyklischen Siloxanen oder Lactonen und Carbanionen auftreten. In dieser Arbeit wird ausschließlich die carbanionische Polymerisation behandelt.

Der Beginn der anionischen Polymerisation liegt in dem Bestreben der frühen chemischen Industrie ein Ersatzprodukt für tropischen, natürlichen Kautschuk zu finden.[12] So wurden erste Polymerisationen von Isopren durch *Matthews* und *Strange* und *Harries* in den Jahren 1910 und 1911 durch Initiierung mit elementarem Natrium und Kalium durchgeführt.[14,15] Die Polymerisation von Styrol, initiiert durch elementares Natrium, wurde im Jahr 1924 zum ersten Mal durch *Schlenk* beschrieben.[71] Im weiteren Verlauf des frühen 20. Jahrhunderts entwickelte sich die Polymerisation von Butadien zum Basisprozess zur Herstellung von synthetischem Kautschuk, was auf das Erreichen von relativ hohen Molekulargewichten im Vergleich zu anderen Polymerisationsmethoden zurückzuführen ist.[72] Im Jahr 1927 wurde durch die I.G. Farben ein Patent zur Herstellung von künstlichem Kautschuk als Styrol-Butadien-Kautschuk angemeldet.[73] Ab 1936 wurde die erste Produktionsstätte errichtet.[13] Trotz dieser frühen industriellen Anwendung sollte es weitere Jahrzehnte dauern bis die Untersuchung der Reaktion ein Verständnis für die Polymerisation lieferte.[72] In einem weiteren Meilenstein untersuchte *Ziegler* nicht nur die Carbometallierung durch Alkalimetallorganyle,[74,75] sondern auch die Polymerisation von u.a. Butadien und Isopren initiiert auch durch elementares Lithium und Lithiumalkyle.[76] Hier wurde auch bereits der erste Ansatz zum Verständnis des Mechanismus gegeben: Die Beobachtung, dass Alkalimetallorganyle an Doppelbindungen addieren können deutete *Ziegler* in dem Zusammenhang, dass dies die grundlegenden Elementarschritte der anionischen Polymerisation seien.[77] Er postulierte weiterhin, dass die Reaktionen einer „schrittweisen" Addition der Monomere an die organometallische Spezies folgen.[76,78] Damit begründete er den heute akzeptierten Mechanismus.[72,79]

„Bei Versuchen, die ursprünglich in ganz anderer Absicht unternommen waren, fanden wir zufällig eine Reaktion, der höchstwahrscheinlich beim Zustandekommen der geschilderten Polymerisationen eine ganz wesentliche Bedeutung zukommt: Alkalimetallalkyle vermögen sich an konjugierte oder einem Benzolkern benachbarte Doppelbindungen zu addieren, ähnlich wie sich Grignardsche Magnesiumverbindungen an Carbonyl-Bindungen anlagern."

– K. Ziegler u. K. Bähr, **1928**[77]

Demnach teilt sich die anionische Polymerisation in die drei Teilschritte Initiation, Propagation und Termination.[12,16,80] Wie am Beispiel einer anionischen Polymerisation mit einem Lithiumalkyl, wie in Schema 2.2.1 gezeigt, kommt es in der Initiierung durch einen nukleophilen Angriff an die Vinylgruppe des Monomers zur Übertragung der negativen Ladung auf das Monomer. Ein neues Carbanion entsteht, das anschließend selbst in weiteren Propagationsschritten mit den Monomeren reagiert und so die Polymerkette schrittweise aufbaut. Eine Termination wird durch ein externes Elektrophil herbeigeführt.[17]



Schema 2.2.1: Schematische Darstellung der Teilschritte der anionischen Polymerisation (R, R‘ = org. Subst.).

Das moderne Verständnis der anionischen Polymerisation prägte schließlich *Michael Szwarc* durch zwei Veröffentlichungen im Jahr 1956.[81,82] Bei der Polymerisation von Styrol in THF initiiert durch Natriumnaphthalid beobachtete er, dass die grüne Farbe des Naphthalid-Anions nach Kontakt mit dem Monomer verschwand und sich eine rote Färbung der Lösung bildete, die das Vorhandensein von aktiven Polymerketten anzeigte. Diese aktiven Polymerketten blieben auch nach Verbrauch des Styrols erhalten, sodass nach erneuter Zugabe von Styrol, der Ketteneinbau fortgesetzt wurde.[16] Obwohl bereits *Ziegler* betonte, dass es zu keiner zufälligen Beendigung der Kettenreaktion kommt und weitere Monomer-Zugabe die erneute Polymerisation ablaufen lässt, solange das System frei von Verunreinigungen sei,[79] prägte *Szwarc* damit endgültig den Begriff der „lebenden“ Polymerisation.[16,72] Seiner Definition folgend, sind Polymerisationen lebend, wenn nach der vollständigen Umsetzung des Monomers die Kettenenden weiterhin aktiv vorliegen und das Maß an Abbruchs- und Kettenübertragungsreaktionen während der Reaktion vernachlässigbar sind.[12,81,82]

Durch das Nicht-Vorhandensein von Terminierungsreaktionen und Kettentransferreaktionen (Übertragung des aktiven anionischen Zentrums von einer Polymerkette auf die andere) lassen sich die Eigenschaften der Polymerisation begründen. Unter optimalen Bedingungen führt die anionische Polymerisation zu hohen Molekulargewichten, engen Molmasseverteilungen und der Möglichkeit der Endgruppen-Funktionalisierung.[12,16,17,83] So können durch Epoxide in Abhängigkeit des gewählten Alkalimetall-Gegenions die Addition von genau einem oder mehreren Ethergruppen (Polyether) eingeführt werden. Durch die Terminierung mit Silylchloriden, kann durch die Wahl des Chlorierungsgrades des Elektrophils die Architektur des Polymers verändert werden und bspw. sternförmige Polymere hergestellt werden. Durch die Erhaltung des lebenden Kettenendes und erneute Monomer-Zugabe ist auch die Bildung von Block-co-polymeren durch anionische Polymerisationen gut möglich.[12] Durch die günstigen Polymereigenschaften beeinflusste die anionische Polymerisation auch die Entstehung weiterer kontrollierter Polymerisationen, wie beispielsweise die ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*).[12,83,84]

Da jedes Kettenende ein lithiumorganisches reaktives Zentrum darstellt, stellt die anionische Polymerisation hohe Ansprüche an die Sauberkeit der Reagenzien und der Geräte. Um hohe Molmassen und enge Verteilungen zu erreichen muss unter vollständiger Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff gearbeitet werden.[16] Auch die polymerisierbaren Monomere dürfen

also keine protischen Gruppen, wie Hydroxy- oder Carboxyl-Funktionalitäten tragen.[12,17] Des Weiteren müssen die polymerisierbaren Monomere in der Lage sein, die entstehende negative Ladung des aktiven Kettenendes zu stabilisieren.[16,17] Klassische Monomere, die in der anionischen Polymerisation verwendet werden sind also Diene und Styrol, sowie deren Derivate (Abbildung 2.2.1). Sowohl die Benzyl- als auch die Allylfunktionalität erlaubt dabei die Delokalisierung der Ladung durch Mesomerie. Auch Methylmethacrylate können anionisch polymerisiert werden, jedoch nicht durch starke Lithiumalkylbasen, wie Butyllithium.[12]

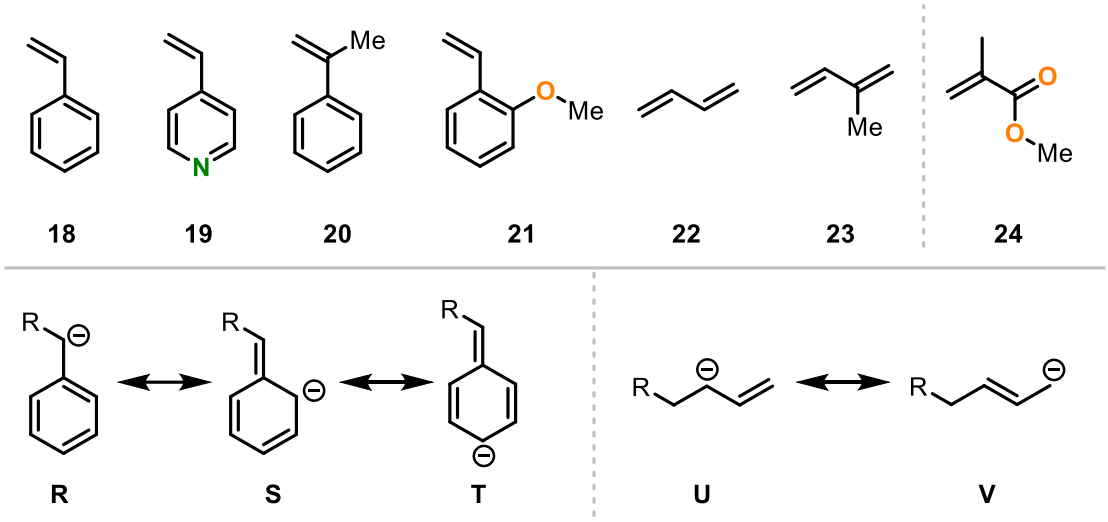


Abbildung 2.2.1: Übersicht über Monomere für die anionische Polymerisation (oben). Methylmethacrylat (**24**) kann nicht mit starken Lithiumalkylbasen wie Butyllithium initiiert werden. Mesomerie-Resonanzstrukturen des Benzyl- (links) und Allyl-Anions (rechts).

Im Besonderen die gezielte Synthese von Block-co-polymeren zeichnet die anionische Polymerisation bis heute als vielfältig genutzte Methode, sowohl in Industrie als auch in der akademischen Forschung aus. Die wahrscheinlich wichtigste Polymerklasse sind dabei die thermoplastischen Elastomere. Hergestellt aus einem ABA-Triblock-co-polymer, wie z.B. Polystyrol-block-Polybutadien-block-Polystyrol kommt es durch die Separierung der Phasen der einzelnen Blockeinheiten zu einer reversiblen Vernetzung und das Polymer bekommt Gummi-artige Eigenschaften.[12] Die äußeren Polystyrol-Blöcke sind dabei hart und der Polybutadien-Block weich. Wie der Name bereits andeutet zeichnet sich dieses Material nicht nur durch die Elastizität, sondern auch durch die thermoplastische Verformbarkeit und damit Verarbeitbarkeit ab der Glasübergangstemperatur des Polystyrols (ca. 100°C) aus.[12] Diese Materialen finden vielseitige Anwendung bspw. als Schuhsohlen, Zusatz zu Straßenbelägen oder Verpackungsmaterialien.[12] Im Jahr 2009 belief sich die Produktion von Polymeren durch anionische Polymerisationen auf jährlich mehr als drei Millionen Tonnen.[17]

Da die Termination unter optimalen Reaktionsbedingungen keine Rolle spielt, soll im Weiteren nun genauer auf die beiden Teilschritte der anionischen Polymerisation eingegangen werden.

2.2.1. Initiation der anionischen Polymerisation von Styrol

Um ein Polymer mit den gewünschten Eigenschaften der anionischen Polymerisation, wie einer engen Molmassenverteilung zu synthetisieren, ist eine schnelle Initiation eine Grundvoraussetzung.[16] Nur bei einem Initiationsschritt, der kompetitiv oder schneller als die Propagation verläuft, können alle Polymerketten „gleichzeitig“ gestartet werden, bevor es zum weiteren Verbrauch der Monomere durch die Propagationsreaktion kommt. Unter der

Annahme, dass die weiteren Additionsschritte gleich schnell und irreversibel verlaufen, können so einheitliche Kettenlängen erhalten werden.[17] Das Verständnis des Initiationsschrittes der anionischen Polymerisation ist daher nicht nur von grundlegendem, erkenntnisgetriebenen sondern auch von praktischem Interesse.

Aus diesem Grund ist jedoch bei der Untersuchung der anionischen Polymerisation die Untersuchung des Initiationsschrittes von besonderer Schwierigkeit, da die Kinetik der Polymerisation hauptsächlich durch die Propagationsschritte definiert wird.[16] Eine Möglichkeit, die Initiation ohne weitere folgende Propagationsschritte zu untersuchen, stellt die Verwendung von 1,1-Diphenylethen als Monomer dar.[85] 1,1-Diphenylethen führt selbst keine Homopolymerisation durch, sodass nur der Carbolithiierungsschritt des Lithiumalkyls an die Doppelbindung untersucht werden kann.

Während von historischer Bedeutung die Verwendung von elementaren Alkalimetallen für die Initiation ist, werden aktuell vor allem Lithiumalkyle verwendet.[16,17] Aus diesem Grund und hinsichtlich des Bezugs zu der vorliegenden Arbeit beschränkt sich dieses Kapitel auf die Verwendung von Lithiumalkylen als Initiatoren.

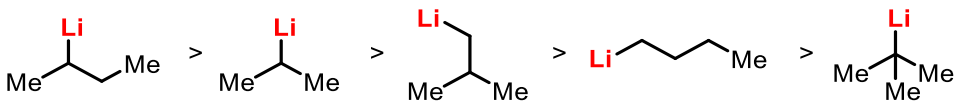
Wie in Kapitel 2.1 vorgestellt, hängt die Struktur der Lithiumalkyle stark von dem Medium der Reaktion ab. Demnach variiert auch die Reaktivität der Lithiumalkyle in der Initiation stark in unterschiedlichen Lösungsmitteln, in denen die Polymerisation durchgeführt wird. Sobald die Polymerisation gestartet ist, besteht außerdem die Möglichkeit zur Bildung gemischter Aggregate aus Initiator und propagierender Kette.[17,86,87]

Die bisherigen Erkenntnisse der Literatur werden im Folgenden in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels eingeteilt: A) Initiation in apolarem Medium und B) Initiation in polarem Medium.

A) Initiation in apolarem Medium

Die traditionell am häufigsten verwendeten Initiatoren sind die Isomere des Butyllithiums. *n*-Butyllithium wird kommerziell zur Initiation der Homopolymerisation von Butadien, Isopren und Styrol zu linearen Polymeren bei erhöhten Temperaturen (>50 °C) verwendet. *sec*-Butyllithium hingegen wird in industrieller Anwendung zur Synthese von Styrol-Dien-Block-co-polymeren verwendet.[17]

In den verschiedenen Anwendungen der Butyllithium-Isomere zeigt sich bereits, dass abhängig vom verwendeten Alkylrest unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet wurden. Für die Styrol-Polymerisation wurde die Geschwindigkeits-Reihenfolge der Initiation wie folgt bestimmt:[88]



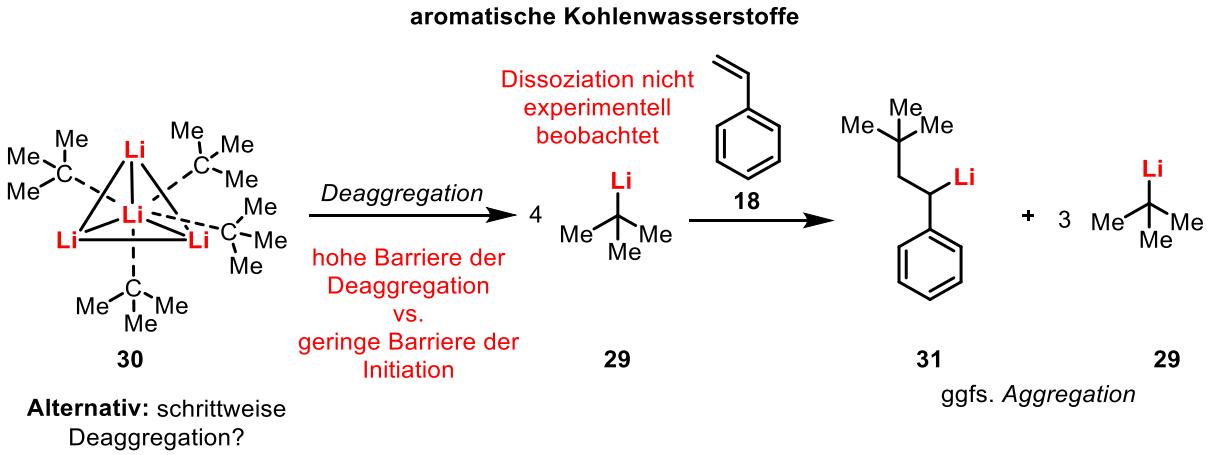
sec-BuLi **25** | *iso*-PrLi **26** | *iso*-BuLi **27** | *n*-BuLi **28** | *tert*-BuLi **29**

Abbildung 2.2.2: Reaktivitätsreihenfolge der Lithiumalkyle in der Initiation der anionischen Polymerisation von Styrol in Kohlenwasserstoffen.[88]

Dazu wurden die Polymerisationen durchgeführt und zu unterschiedlichen Reaktionszeiten anschließend die hydrolysierten Reaktionslösungen mittels Gaschromatographie untersucht. Der jeweilige prozentuale Anteil an übrigem Initiator wurde aufgetragen und so

Konzentrations-Zeit-Verläufe erstellt. Dabei stellt *sec*-Butyllithium wohl den optimalen Kompromiss aus kleinem, reaktivem Aggregat (im Vergleich zum hexamer aggregiertem *n*-Butyllithium) und geringerem sterischen Anspruch (im Vergleich zum *tert*-Butyllithium) dar.[16]

Bei kinetischen, photometrischen Untersuchungen der Initiation der Styrol-Polymerisation mit Lithiumalkylen in aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde eine Reaktionsteilordnung von eins für Styrol und gebrochene Reaktionsteilordnungen bezüglich der Lithiumalkyle (*n*-Butyllithium 0.155±0.1; *sec*-Butyllithium 0.25) gefunden.[89] Da die Reaktionsteilordnungen der Lithiumalkyle in etwa den inversen Aggregationsgraden in den jeweiligen Lösungsmitteln entsprechen, wurde zur Erklärung dieser Beobachtung angenommen, dass die Lithiumalkyle zunächst in eine monomere Spezies deaggregieren und diese dann als aktive Spezies die Polymerisation initiiert (Schema 2.2.2).[17,90] Vergleichbare Ergebnisse für die Addition von n-Butyllithium bzw. *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen wurden erhalten, sodass eine Überlagerung von Initiation und Propagation als Grund für die gebrochenen Reaktionsordnungen ausgeschlossen werden kann. Eine Reaktionsordnung von 0.18 wurde für *n*-Butyllithium und 0.28 für *tert*-Butyllithium in Benzol erhalten.[91] Hier wurde jedoch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Addition von *tert*-Butyllithium im Vergleich zu *n*-Butyllithium beobachtet. Dennoch müssen die erhaltenen Daten mit Vorsicht betrachtet werden. Die hohe Reaktivität und die Sensitivität der Reagenzien gegenüber Verunreinigungen, das Unwissen über die Aggregationsgrade der Lithiumalkyle aufgrund der zeitlich frühen Untersuchung der Initiation und die Tatsache, dass kleine Fehler in den Reaktionsordnungen große Unterschiede für die Interpretation bedeuten, müssen in die Betrachtung der erhaltenen Daten mit einbezogen werden. So liegen das System *n*-Butyllithium mit Styrol sowohl ein hexameres als auch ein tetrameres Aggregat im Fehlerbereich.[89] Für Ethyllithium wurde in der Addition an 1,1-Diphenylethen in Benzol eine Reaktionsteilordnung von 1/9 bestimmt, was auf ein nonameres Aggregat hindeuten würde.[92] *O'driscoll et al.* verwendeten höhere Konzentrationen in der Initiation mit *n*-Butyllithium und erhielten eine Teilordnung von 0.33.[93]

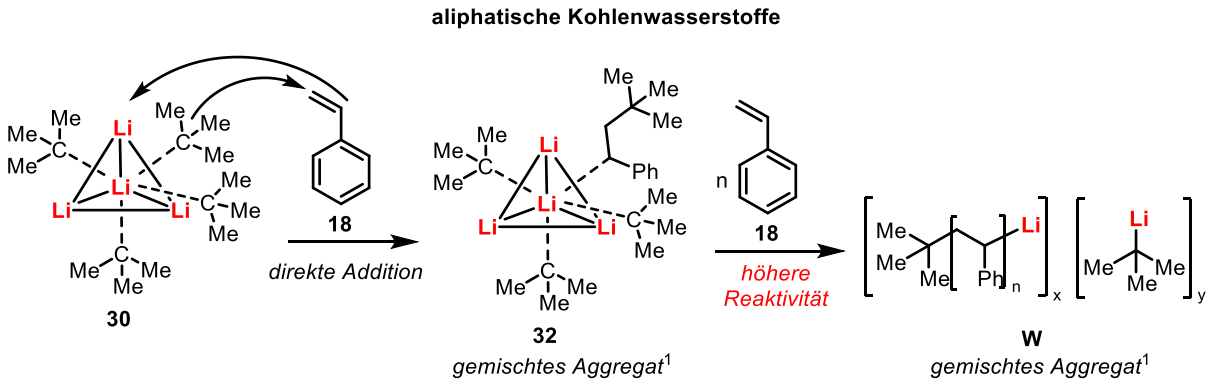


Schema 2.2.2: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus der Initiation in aromatischen Kohlenwasserstoffen am Beispiel von *tert*-Butyllithium und Styrol. Die Deaggregation des Aggregats **30** zu monomeren Spezies ist umstritten und nicht eindeutig gesichert.

Außerdem soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die vollständige Deaggregation in apolarem Medium mit einem erheblichen energetischen Eintrag verbunden sein müsste.[17] So wurde bereits angemerkt, dass die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie für die Initiation von Styrol mittels *n*-Butyllithium von 18 kcal·mol^{-1} um einiges geringer ist,[89] als allein der berechnete Enthalpie-Unterschied zwischen monomeren und hexameren Aggregats von

108 kcal·mol^{-1}.[94] Außerdem konnte keine Dissoziation der Lithiumalkyle auch bei geringen Konzentrationen, wie denen, die in Polymerisationen klassischerweise angewendet werden, beobachtet werden.[86] In einer weiteren frühen Studie aus dem Jahr 1966 von *Brown* wurde bereits die Geschwindigkeit der Dissoziation in die mechanistische Überlegung mit aufgenommen. So wird angemerkt, dass auch die Dissoziation des Aggregats in monomere Spezies nicht schnell genug ablaufen kann, sodass die schnelle Reaktion hiermit begründet werden könnte.[95] Der Autor kommt hier zu dem Schluss, dass „monomeres Alkyllithium wahrscheinlich nicht die kinetisch aktive Spezies in Reaktionen von Alkyllithium-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen ist". *Fetters et al.* sehen den vorgeschlagene Mechanismus als „*oversimplification*".[96] Alternativ wurde daher eine unvollständige oder schrittweise Dissoziation des Aggregats vorgeschlagen.[17] Auch die Bildung von gemischten Aggregaten von Initiator und aktiver Polymerkette wurde gefunden, obwohl deren Beitrag zur Gesamt-Reaktivität wohl gering scheint.[86]

Beim Wechsel des Lösungsmittels zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird die scheinbare Abhängigkeit der Reaktionsteilordnung der Lithiumalkyle vom Aggregationsgrad zudem nicht mehr beobachtet.[17] Aufgrund der langsameren Initiation und damit verstärkt auftretenden Bildung von gemischten Aggregaten ist die Bestimmung der Reaktionsteilordnung erschwert. Die bestimmten Reaktionsteilordnungen bewegen sich jedoch in einem Bereich um eins (0.7–1.4 in verschiedenen Systemen).[86,88] Grundsätzlich kommt es zu langsameren Initiationsreaktionen und längeren Induktionszeiten mit sigmoidalen Konzentrations-Zeit-Verläufen,[86,88,97] sodass ein anderer Mechanismus vorgeschlagen wird, der die direkte Addition des Monomers an das Lithiumalkyl-Aggregat vorsieht (Schema 2.2.3). Die steigende Initiationsrate im Verlauf der Reaktion wird somit auf die Bildung von gemischten Aggregaten zurückgeführt, die eine höhere Initiationsreaktivität besitzen als die reinen Lithiumalkyl-Initiator-Aggregate.[86] Diese Hypothese wurde bestätigt durch die Zugabe von aktiven Polymerketten zu einem Gemisch aus *sec*-Butyllithium und Isopren. Hier zeigte sich keine Induktionsperiode mehr, sodass sich die „aktiveren" gemischten Aggregate sofort bildeten.[97,98] Eine alternative Erklärung sieht vor, dass die gemischten Aggregate eine größere Dissoziationskonstante oder -rate aufweisen.[96] Auch die Zugabe von Lithium-*tert*-butoxid kann die Initiierung in apolaren aliphatischen Lösungsmitteln erhöhen, voraussichtlich ebenfalls aufgrund der Bildung eines gemischten Aggregats.[98]



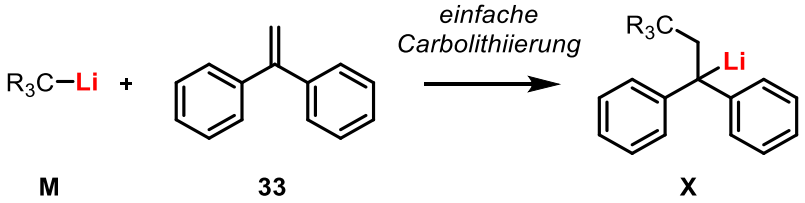
Schema 2.2.3: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus der Initiation in aliphatischen Kohlenwasserstoffen am Beispiel von *tert*-Butyllithium und Styrol.
[1] Die Struktur der gemischten Aggregate wurde nicht bestimmt und ist hier nur hypothetisch skizziert.

B) Initiation in polarem Medium

Im Vergleich zu apolaren Lösungsmitteln erhöhen polare Lösungsmittel und besonders die Zugabe kleiner Mengen *Lewis*-basischer Additive die Initiationsgeschwindigkeit in hohem

Maße.[99] Diese Beobachtung wurde darauf zurück geführt, dass kleine Mengen polarer Additive die vorliegenden Aggregate stark verändern, während weitere Zugabe von polarem Additiv die Polarität des Mediums ändert, was jedoch ein kleineren Effekt hat.[99] Je nach Initiator-System und Lösungsmittel erhöht sich so die Initiationsgeschwindigkeit stärker als die der Propagation, sodass gezielt Polymere mit engerer Molmassenverteilung hergestellt werden können.[17] Dieser Effekt wird auch in industriellen Anwendungen berücksichtigt.[100]

Aufgrund der schnellen Initiation in polaren Lösungsmitteln wurden die meisten Studien zum Initiationsschritt als einfache Carbolithiierung eines Lithiumalkyls an 1,1-Diphenylethen modelliert (Schema 2.2.4).[86,101] Hier wurde erneut eine Reaktionsteilordnung von eins bezüglich 1,1-Diphenylethen und gebrochenen Teilordnungen bezüglich der verschiedenen Lithiumalkyle erhalten (Tabelle 2.2.1).

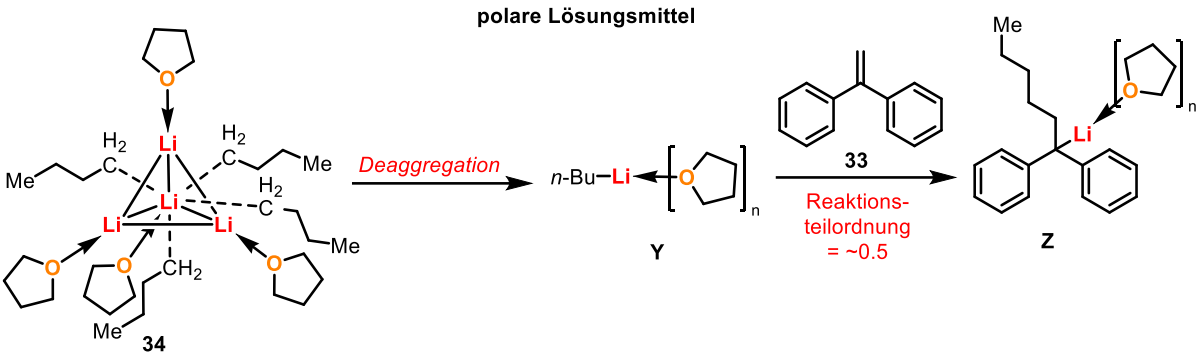


Schema 2.2.4: Monoaddition eines Lithiumalkyls (**M**) an 1,1-Diphenylethen (**33**); (R = org. Subst., H).

Tabelle 2.2.1: Übersicht über erhaltene Reaktionsteilordnungen bei der Addition von verschiedenen Lithiumalkylen an 1,1-Diphenylethen in polaren Lösungsmitteln.

Lithiumalkyl	Lösungsmittel	Reaktionsteilordnung
Methyllithium	THF	0.27±0.03[101]
	Et_2O	0.21±0.09[102]
Ethyllithium	Et_2O/Benzol (0.4:100)	0.25[99]
n-Butyllithium	THF	~0.4[101]
		0.5[99]
	Et_2O/Benzol (0.4:100)	0.5[99]
	Et_2O	0.30±0.05[102]
Vinyllithium	THF	0.34±0.1[101]
Phenyllithium	THF	0.66±0.04[101]
	Et_2O/Benzol (4:100)	0.42[99]
	Et_2O	0.51±0.03[102]
Benzyllithium	THF	1.1±0.2[101]
	Et_2O	1.2±0.06[102]
Allyllithium	THF	~1[101]
	Et_2O	~1.3[102]

Diese Beobachtung wurde erneut mit den verschiedenen Aggregationsgraden der Lithiumalkyle auch in polarem Lösungsmittel erklärt, wobei die nicht durch ganzzahlige Aggregationsgrade teilbaren Reaktionsteilordnungen durch die Präsenz von sowohl monomeren, als auch dimeren Aggregaten erklärt werden (Schema 2.2.5).[86]



Schema 2.2.5: Schematische Darstellung des Mechanismus der Initiation der anionischen Polymerisation am Beispiel von *n*-Butyllithium mit 1,1-Diphenylethen in THF. Nicht alle erhaltenen Reaktionsteilordnungen stimmen mit den heute bekannten Aggregaten in polaren Lösungsmitteln überein.

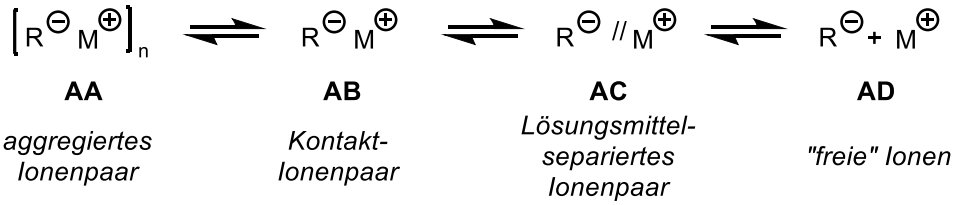
Auch hier ist jedoch anzumerken, dass die Strukturen der meisten Aggregate zur Zeit der Untersuchungen noch nicht bekannt waren. Mit dem heutigen Wissen der Aggregatstrukturen lässt sich die Überlegung, dass monomere Spezies die fraktionierten Reaktionsteilordungen bestimmen neu interpretieren. Für Methyllithium (Reaktionsteilordnung ~0.25; Aggregatgröße in THF und Diethylether 4) stimmen die inverse Teilordnung und die Aggregatgröße zwar beispielsweise überein. Jedoch wurde gefunden, dass *n*-Butyllithium in THF tetramer vorliegt und nicht dimer, wie die Teilordnungen vermuten lassen. Auch Phenyllithium liegt in Diethylether tetramer und nicht dimer vor.

Das der Initiationsschritt auch in polaren Lösungsmitteln komplizierter sein könnte als bisher angenommen, lässt sich also nicht ausschließen. Dennoch erscheint die Möglichkeit, dass monomere Spezies die aktive Komponente für den Carbolithiierungsschritt der Initiation darstellen für Reaktionen in polaren Lösungsmitteln wahrscheinlicher als für die Reaktion in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Aus dem Initiationsschritt folgend bildet sich eine neue lithiumorganische Spezies, die die Propagation befähigt und in jedem einzelnen Propagationsschritt das aktive Kettenende darstellt. Im folgenden Kapitel soll nun ein Überblick über bisherige Ergebnisse zu dieser Verbindung gegeben werden.

2.2.2. Struktur des Styryl-Carbanions

Zur Einteilung von verschiedenen Strukturtypen von Ionenpaaren entwickelten *Fuoss* und *Winstein* unabhängig voneinander ein „Spektrum“ der verschiedenen Strukturen, die im Gleichgewicht miteinander vorliegen (Schema 2.2.6).[16,103]



Schema 2.2.6: Schematische Darstellung des *Fuoss-Winstein*-Spektrums.

So werden die aggregierten Ionenpaare durch Zugabe von polarem Lösungsmittel in Kontakt-Ionenpaare oder Lösungsmittel-separierte Ionenpaare überführt. In Kontakt-Ionenpaaren liegen die Ionen gebunden vor, d.h. es besteht ein Kontakt zwischen Kation und Anion,

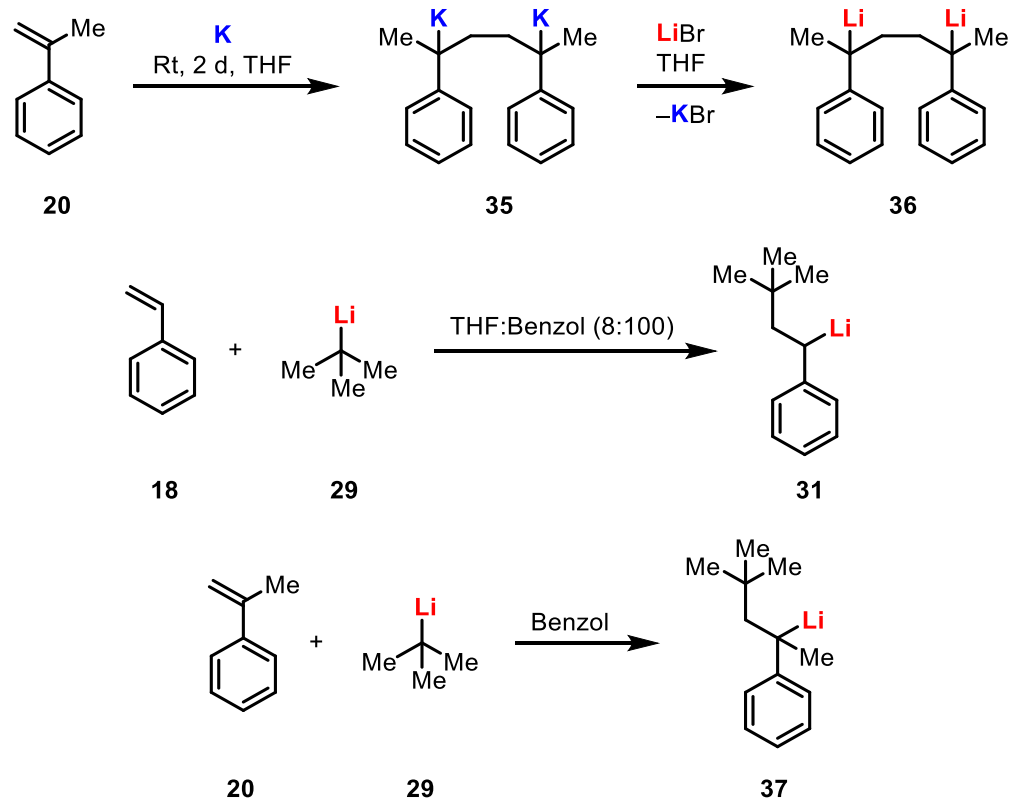
während in Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren das Kation vom Lösungsmittel koordiniert wird und es zur Ablösung vom anionischen Teil kommt. Diese Lösungsmittel-separierten Ionenpaare können weiter zu „freien“ Ionen dissoziieren. An dieser Stelle soll jedoch angemerkt werden, dass es sich in Bezug auf Alkalimetallorganyle nur um ein grobes Anschauungsschema handelt. Nicht jedes Lithiumorganyl in jedem Lösungsmittel ist in der Lage alle möglichen Ionenpaare zu bilden.

So hängt auch die Struktur des intermediären Carbanions von verschiedenen Faktoren, wie dem verwendeten Lösungsmittel, dem Gegenion, der Temperatur und der Konzentration ab.[16] Zur Untersuchung dieses Carbanions wurden bisher Leitfähigkeitsmessungen und UV-Vis- oder NMR-spektroskopische Studien durchgeführt.[80]

Da das aktive Kettenende ein Phenyl-stabilisiertes Carbanion darstellt, kann auch Benzyllithium selbst als Modell für die aktive Polymerkette dienen. Mittels Messungen der Gefrierpunktserniedrigung durch Benzyllithium in Benzol wurde der Aggregationsgrad in Lösung bestimmt. So liegt Benzyllithium in Benzol ungefähr dimer vor (n = 2.2 ± 0.3).[104] Für die Bestimmung in THF wurde mittels differenzieller Dampfdruckmessung ein Monomer bestimmt.[105] Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die aktiven Polystyryl-Ketten in apolarem Lösungsmittel als dimere Aggregate und in THF zum Monomer deaggregiert vorliegen.

NMR-Spektroskopie

So wie 1,1-Diphenylethen auch als Modellmonomer für die Initiierungsreaktion diente, so kann auch die Struktur des Styryl-Carbanions mit Strukturen des Carbanions nach Carbometallierung von 1,1-Diphenylethen oder des α-Methylstyryl-Carbanions angenähert werden (Schema 2.2.7).



Schema 2.2.7: Reaktionsgleichungen zur Darstellung der Modell-Verbindungen **35**, **36**, **31** und **37**. Fehlende Angaben zur Reaktionszeit und -temperatur wurden nicht veröffentlicht.[106,107]

Da es sich bei dem Styryl-Anion um ein durch Delokalisierung der Elektronendichte in den aromatischen Ring stabilisiertes Carbanion handelt, können beispielsweise ^{13}C-NMR Verschiebungen der einzelnen Atome im Ring einen Hinweis auf die elektronische Situation der Elektronendichteverteilung geben.[80,108] So wurde das 1:1 Addukt aus *tert*-Butyllithium und Styrol (**31**) bzw. α-Methylstyrol (**37**) in THF untersucht und eine Hochfeldverschiebung von 20–40 ppm für die *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome im Vergleich zur protonierten Spezies gefunden, was auf einen deutlichen Beitrag durch Resonanzstabilisierung der negativen Ladung schließen lässt (Abbildung 2.2.3).[109] T*aylor et al.* berichteten später auch über die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether. Hier wurde die lithiierte Spezies jedoch nicht weiter untersucht.[110,111]

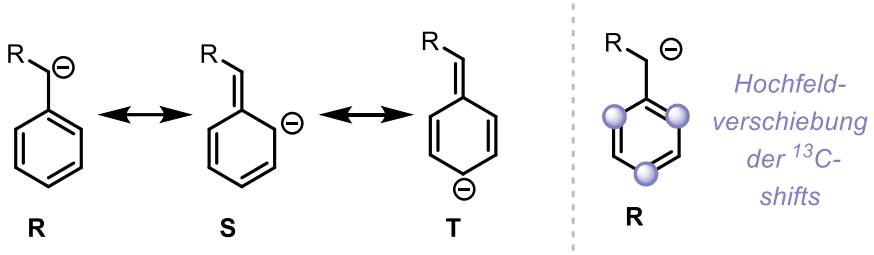


Abbildung 2.2.3: ^{13}C-Shifts der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome erfahren eine Hochfeldverschiebung durch Stabilisierung der negativen Ladung in den aromatischen Ring (R = org- Subst.).

Mit der einhergehenden Resonanzstabilisierung des Carbanions stellt sich zusätzlich die Frage des „Hybridisierungszustands“ des formal carbanionischen Kohlenstoffs. So sollten sp^2-artige Carbanionen einen besseren Orbitalüberlapp mit den p_z-Orbitalen des aromatischen Rings aufweisen, sodass eine stärkere Stabilisierung der negativen Ladung erwartbar wäre (Abbildung 2.2.4).

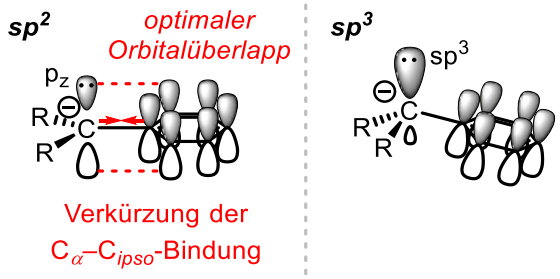


Abbildung 2.2.4: sp^2-hyridisierte Kohlenstoffatome (links) ermöglichen einen besseren Orbitalüberlapp zwischen dem p_z-Orbital des Carbanions und des Aromaten, sodass eine stärkere Delokalisierung der negativen Ladung möglich ist (R = org- Subst.).

Zu diesem Zweck wurde unter anderem ein Kopf-Kopf-verknüpftes Dimer von α-Methylstyrol mit Kalium als Gegenion (**35**) in THF untersucht und die NMR-Verschiebung erneut mit der protonierten Form verglichen.[109] Hier zeigte sich eine geringe Tieffeldverschiebung des C_α-Kohlenstoffatoms von 37 ppm, die mit einen Hybridisierungsunterschied (sp^3 vs. sp^2 führt zu Tieffeldverschiebung von ca. 100 ppm) und der zusätzlichen negativen Ladung durch das Carbanion (führt zu Hochfeldverschiebung) erklärt wurde.[109] Leitfähigkeitsstudien zeigten außerdem, dass die Verbindung als Ionen-Paar vorliegt.

Die Lithiumverbindung **36** im Vergleich zeigte nur eine Tieffeldverschiebung um 23 ppm, was mit einer geringeren Delokalisierung der negativen Ladung und damit einhergehenden höheren Elektronendichte am carbanionischen Kohlenstoff begründet werden kann.[109] Auch die NMR-spektroskopische Untersuchung des Triphenylmethyllithiums (**38**),

Diphenylmethyllithiums (**39**) und Benzyllithiums (**40**) zeigten eine Tieffeldverschiebung des C_α-Zentrums in THF, sodass merkliche sp^2-Hybridisierung vorliegen muss.[112]

Ein weiteres Maß zur Analyse der elektronischen Situation kann die Rotationsbarriere der C_α–C_{ipso}-Bindung sein, die auch mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden kann. Je stärker die negative Ladung in den aromatischen Ring delokalisiert wird, desto mehr Doppelbindungscharakter erhält die C_α–C_{ipso}-Bindung und desto höher sollte die Rotationsbarriere sein (Abbildung 2.2.5).

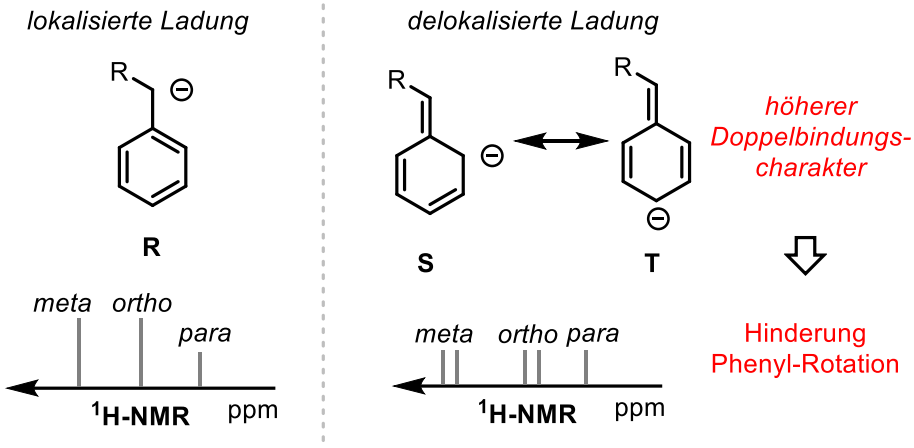


Abbildung 2.2.5: Die stärkere Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring erhöht den Doppelbindungscharakter der C_a–C_{ipso}-Bindung und hindert damit die Rotation des Phenylrings, sodass diskrete Signale für alle Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet werden (R = org- Subst.).

So wurden die dimerisierten α-Methylstyrylanionen mit Lithium- und Kalium-Gegenionen hinsichtlich dieses Kriteriums untersucht.[80,107] Für die Kalium-Verbindung **35** wurden selbst bis 75 °C getrennte Signale für die Protonen der *ortho*-Kohlenstoffatome beobachtet. Bei dem Lithium-Derivat **36** hingegen zeigte sich diese Aufspaltung der Signale nur bei –20 °C und geringeren Temperaturen. Bei Raumtemperatur wurde ein breites Singulett und bei 50 °C ein scharfes Singulett beobachtet. Die Aktivierungsenergie für die Rotation wurde mittels Linienformanalyse auf 14 kcal·mol^{-1} bestimmt. Analoge Untersuchungen mit dem Styrol und α-Methylstyrol-Derivat **31** und **37** zeigten außerdem, dass die zusätzliche Methylgruppe einen Einfluss auf die Rotationsbarriere des Phenylrings hat. So wurde die Rotation im Fall des Styryl-Anions **31** schon bei 0 °C beobachtet, während im Fall des α-Methylstyrol-Derivats 50 °C benötigt wurden. Dies wurde nicht nur auf den zusätzlichen sterischen Einfluss der Methylgruppe, sondern auch auf höhere Delokalisierung der negativen Ladung in den Ring zurückgeführt.[107] Hier soll angemerkt werden, dass das beobachtete Muster der Aufspaltung im NMR-Spektrum auch auf andere Effekte als die Rotation des Phenylrings zurückzuführen sein könnte und so nicht allgemein für alle Alkalimetallbenzyl-Verbindungen beobachtet wird.[108]

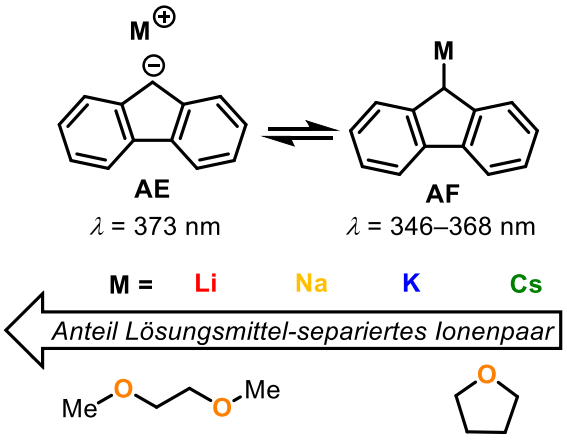
Außerdem wurde das Addukt aus Cumylkalium an α-Methylstyrol untersucht.[113] Hier zeigte sich, dass die endständigen Methylgruppen bei tiefen Temperaturen von –70 °C in THF und Diethylether chemisch Äquivalent sind, sodass auch hier von einem sp^2-hybridisierten Carbanion und einem schnellen Austausch der Position des Gegenions ausgegangen werden kann. Als weitere Modell-Verbindungen wurden lithiierte und kaliierte Verbindungen von 1-Phenylethan und 1-Phenylpropan untersucht.[114] Auch hier zeigte die Untersuchung mittels ^{13}C-NMR, dass im Fall des Kalium-Gegenions mehr Elektronendichte in den Ring delokalisiert wurde.

Die Gruppe um *Matsuzaki* untersuchte außerdem Benzylanionen mit kurzen Seitenketten (Methyl und Ethyl) mit den Gegenionen Li, K, Cs unter anderem in THF.[114] Diese Modellverbindungen wurden durch Etherspaltung der entsprechenden Derivate mit den elementaren Metall synthetisiert. Auch hier wurde durch Untersuchung der Rotationsbarrieren des Rings ein planares sp^2-artiges carbanionisches Kohlenstoffzentrum vor allem für die Verbindungen mit Kalium und Caesium beobachtet. Für die Lithium-Verbindung ist die Rotation des Phenylrings erst bei tieferen Temperaturen gehindert. Die Unterschiede der Verschiebungen der *ortho*- und *meta*-Protonen in Abhängigkeit des Metalls deuten die Autoren als Beleg für eine Wechselwirkung zwischen aromatischem Ring und Metall. Bei einer folgenden Untersuchung in Diethylether wurde beobachtet, dass die Verschiebung der ^{13}C-Signale auch von der Kettenlänge des Polymers abhängt.[115] Für Polystyryllithium wurde eine Zunahme der Elektronendichte am C_α-Kohlenstoffzentrum mit zunehmender Kettenlänge gefunden. Außerdem wurde die Rotation des Phenylrings in Diethylether schon bei geringeren Temperaturen als in THF beobachtet.

UV-Vis-Spektroskopie

Hauptsächlich basierend auf UV-Vis-spektroskopischen Studien wurden wichtige kinetische Studien der 1960er und 1970er durchgeführt. Dabei wurde in verschiedenen Temperaturbereichen, Lösungsmitteln und mit verschiedenen Gegenionen der zeitliche Verlauf der charakteristischen Banden des Styrol-Monomers (291 nm) und des aktiven Styryl-Kettenendes (Absorptionsmaximum bei 340 nm) verfolgt und so der zeitliche Verlauf der Konzentration der beiden Reagenzien aufgezeichnet.[116]

Auch die Struktur des Carbanions selbst wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. So zeigten *Szwarc et al.* am System der Alkalimetall-9-fluorenyle, dass diese Verbindung unterschiedliche Absorptionsmaxima aufweist, je nachdem ob Kontakt-Ionenpaare oder Lösungsmittel-separierte Ionenpaare vorliegen (Schema 2.2.8).[117]



Schema 2.2.8: Schematische Darstellung der Untersuchung der Alkalimetall-9-fluorenyle mittels UV/Vis-Spektroskopie in THF.

So absorbieren Kontakt-Ionenpaare bei 346–368 nm, während Lösungsmittel-separierte Ionenpaare bei 373 nm absorbieren. Außerdem wurde beobachtet, dass der Anteil an Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren innerhalb der homologen Reihe der Alkalimetalle abnimmt und auch abhängig vom Lösungsmittel ist. So liegt 9-Fluorenyllithium in THF bei 25 °C zu 80% als Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar vor, das Natriumderivat hingegeben nur zu 5% und die Kalium- und Caesium-Verbindungen liegen ausschließlich als Kontakt-Ionenpaar vor. In Dimethoxymethan verschieben sich diese Anteile zu 100% des

Lösungsmittel-separierten Ionenpaars im Fall von 9-Fluorenyllithium, 95% Fall von 9-Fluorenylnatrium und ~10% Fall von 9-Fluorenykalium.[80]

Auch für die Polystyrylkette wurde diese Beobachtung gemacht. So wurde für Polystyrylnatrium bei –60 °C in THF eine breite Schulter auf der langwelligen Seite des Hauptabsorptionspeaks beobachtet.[80,118]

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Schließlich wurden auch Festkörperstrukturen der Modell-Carbanionen von 1,1-Diphenylethen-Derivaten isoliert. So veröffentlichten *von Schnering et al.* im Jahr 1991 die Strukturen des dimerisierten 1,1-Diphenylethylenlithiums (**41**) und -natriums (**42**) mit Diethylether (Abbildung 2.2.6).[119]

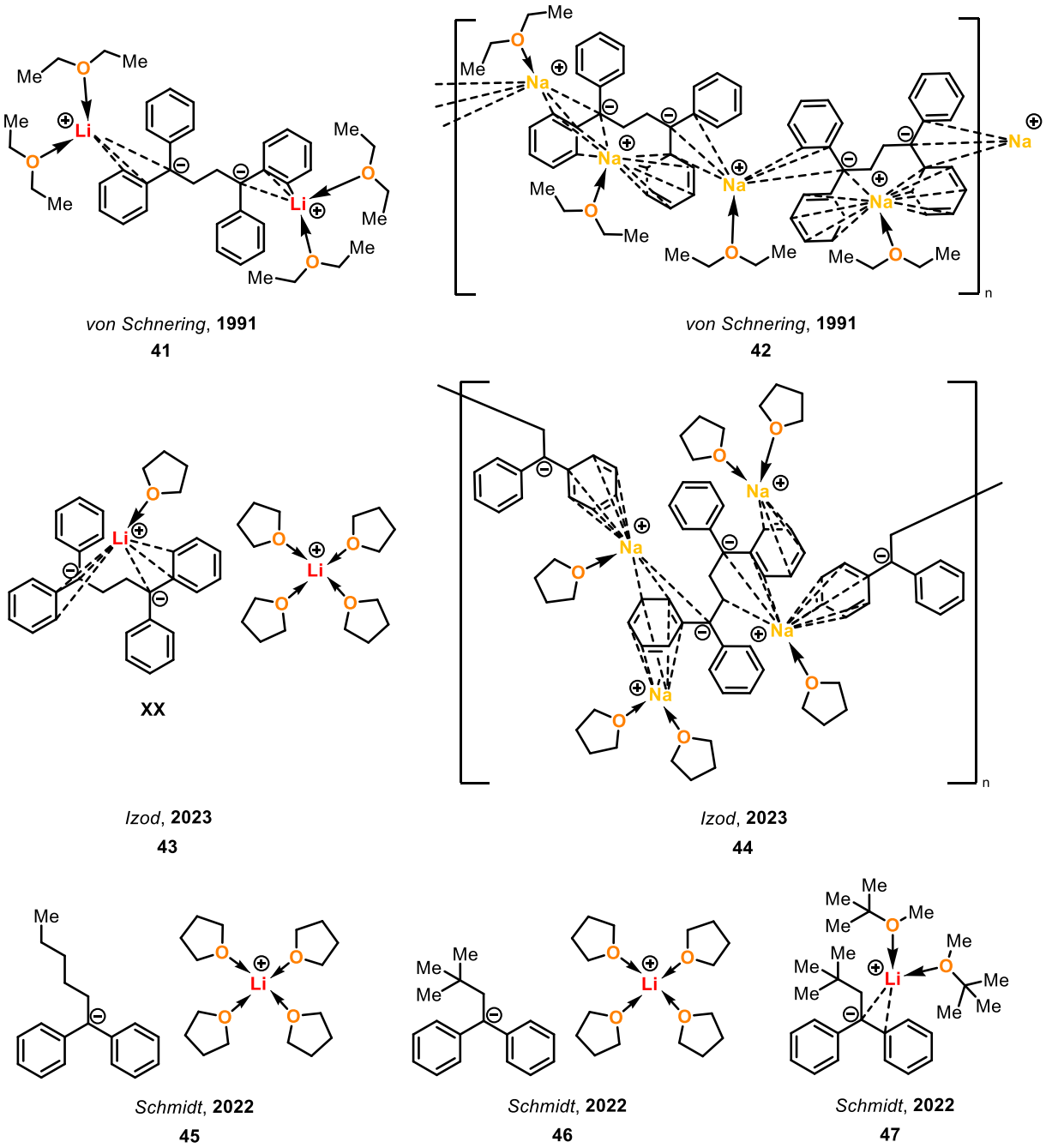


Abbildung 2.2.6: Festkörperstrukturen von Carbanionen abgeleitet von 1,1-Diphenylethen.[119–121]

Erst kürzlich im Jahr 2023 wurden die analogen Strukturen mit THF veröffentlicht (**43** und **44**).[120] Auch in der eigenen Masterarbeit wurde der Ansatz der Isolierung von 1,1-Diphenylethylen-Anionen verfolgt. Dabei wurden unter anderem die Strukturen der Additionsprodukte von *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen mit THF und MTBE isoliert.[121]

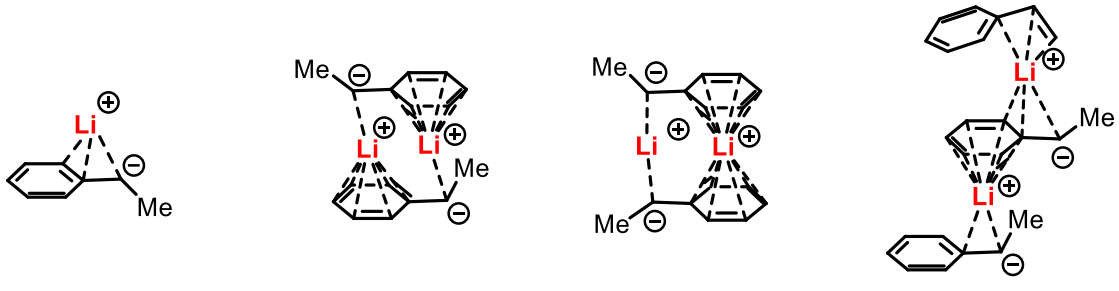
Beim Vergleich der erhaltenen Strukturen ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass die Strukturen mit Lithiumkationen molekular im Festkörper vorliegen, während die Strukturen mit Natriumkationen Koordinationspolymere bilden. Außerdem werden Lithiumkationen von THF stärker koordiniert als mit Diethylether oder MTBE, da Lösungsmittel-separierte Ionenpaare, wie Strukturen **43**, **45** und **46** erhalten wurden. Im Rahmen der Interpretation der Strukturen für die anionische Polymerisation zeigen diese Modellverbindungen also die Relevanz von Kontakt-Ionenpaaren und Lösungsmittel-separierten Ionen bei Benzyl-Verbindungen. Bei genauerer Betrachtung der Strukturen fällt auf, dass ein stark sp^2-artiges Carbanion vorliegt mit C_{ipso}–C_{α}–C_{ipso} bzw. C_{ipso}–C_{α}–C_{β}-Bindungswinkeln um 120° für alle Strukturen. Die Phenylringe selbst sind jedoch zueinander verdreht, sodass nicht von einer optimalen Delokalisierung der negativen Ladung in beide Phenylringe ausgegangen werden kann. Diese Verdrehung kann der sterischen Abstoßung der beiden Phenylringe zugeordnet werden. Diese Asymmetrie der elektronischen Umgebung des C_{α}-Zentrums zeigt sich auch in den Bindungslängen zu den C_{ipso}-Atomen. Die Datenqualität der am frühesten erhaltenen Verbindungen **41** und **42** reicht nicht aus, um Unterschiede außerhalb der Fehlertoleranz zu diskutieren. Verbindung **43** zeigt mit Bindungslängen von 1.452(3) Å und 1.440(3) Å zwar relativ uniforme Abstände. Für Verbindung **44** wurden jedoch Abstände von 1.416(2) Å und 1.456(2) Å am gleichen C_{α}-Zentrum erhalten. Die erwartete stärkere Delokalisierung der negativen Ladung in den aromatischen Ring zeigt sich also besonders ausgeprägt asymmetrisch in einer Bindungslänge. Für Verbindung **45** wurden kürzere gemittelte und symmetrische C_{α}–C_{ipso}-Bindungslängen erhalten mit 1.438(2) Å und 1.429(2) Å. Dies ist auf den Lösungsmittel-separierten Charakter des Ionenpaars zurückzuführen. Verbindung **47** hingegen zeigt wieder asymmetrische und längere Bindungslängen von 1.472(2) Å und 1.434(2) Å.

Leitfähigkeitsuntersuchungen

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeit einer Lösung von Polystyrylnatrium in THF wurde festgestellt, dass die aktive Kette hauptsächlich in Form von Ionenpaaren vorliegt und im Gleichgewicht mit „freien“ Ionen steht, die zu etwa 1% vorliegen.[122] Durch Variation der Konzentration der Lösung im Bereich von 10^{-3}-10^{-4} mol·L^{-1} wurde die Dissoziationskonstante bei Raumtemperatur zwischen „freien“ Ionen und Ionenpaaren auf $1.5 \cdot 10^{-7}$ bestimmt.

DFT-Rechnungen

In einer Studie aus dem Jahr 2003 wurde die Struktur des carbanionischen Kettenendes mittels DFT-basierten Geometrieoptimierungen von verschiedenen Strukturen von 1-Phenylethyllithium untersucht (Theorieniveau: BP86/SVP) (Abbildung 2.2.7).[123]



48 **49** **50** **51**

$\Delta E_{48,49}$ = 24.9 kcal·mol^{-1} $\Delta E_{49,49}$ = 0 kcal·mol^{-1} $\Delta E_{50,49}$ = 1.4 kcal·mol^{-1} $\Delta E_{51,49}$ = 8.2 kcal·mol^{-1}

Abbildung 2.2.7: Mittels DFT-Methoden geometrieoptimierte Anordnungen von 1-Phenylethyllithium und energetische Unterschiede (BP86/SVP).

Dabei wurde das Dimer **49** als energetisch günstige Anordnung erhalten, die ca. 25 kcal·mol^{-1} günstiger ist als die monomere Struktur **48** und 1.4 kcal·mol^{-1} günstiger ist als die Anordnung des Dimers **50**. Für eine leiter-förmige Anordnung, in der das äußere Lithiumzentrum von Styrol koordiniert wird (**51**), wurde eine Destabilisierung um 8.2 kcal·mol^{-1} im Vergleich zur Struktur **49** erhalten.

Um die unterschiedlichen Faktoren, die auf die Struktur des Styryl-Carbanions wirken, auch bezüglich deren Einfluss auf die Reaktivität zu beleuchten, fasst das folgende Kapitel wichtige bisherige Studien zur Propagation der anionischen Styrol-Polymerisation zusammen.

2.2.3. Propagation der anionischen Polymerisation von Styrol

Auch die Propagation der anionischen Styrol-Polymerisation ist stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. So finden Polymerisationen am schnellsten in polaren Lösungsmitteln wie THF statt, sind langsamer in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und nochmal verlangsamt in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Cyclohexan.[16,124]

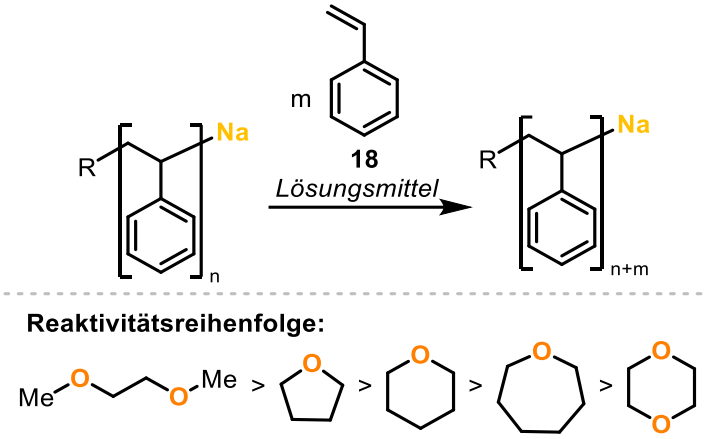
Da sich die vorgeschlagenen Mechanismus-Hypothesen erneut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln stark unterschieden, werden die beobachteten Befunde getrennt vorgestellt.

A) Propagation in polaren Lösungsmitteln

Da die Propagation in polaren Lösungsmitteln schnell abläuft, wurde bereits in einer Veröffentlichung im Jahr 1962 von *Szwarc* et al. eine „Flow"-Technik zur Untersuchung der anionischen Polymerisation von Styrol, initiiert mittels Natriumorganyl, vorgestellt.[125] Eine Reaktionsteilordnung von 1 bezüglich des Styrol-Monomers wurde beobachtet und die Aktivierungsenergie auf 1 kcal·mol^{-1} bestimmt. Außerdem wurde festgestellt, dass die effektive Propagationsrate pro aktivem Kettenende in Anwesenheit von weniger aktiven Ketten zunimmt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der aktiven Ketten also nicht unabhängig von deren Konzentration ist, wurde diese Beobachtung später so gedeutet, dass Ionenpaare und „freie" Ionen abhängig von der gegeben Konzentration vorliegen, die jeweils unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen.[16,116] Grundsätzlich liegen die Ionenpaare dabei bei höheren Konzentrationen vor.[80]

In dieser und darauffolgenden Studien von *Szwarc*, *Schulz* und *Bywater* an der anionischen Styrol-Polymerisation mit Natrium-Gegenionen wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Propagation stark von der Polarität des Lösungsmittels

abhängt. So führen polarere Lösungsmittel, die das Natrium-Gegenion besser koordinieren können, zu schnelleren Propagationen (Schema 2.2.9). [16,125,126]



Schema 2.2.9: Reaktionsgleichung zur Untersuchung der Propagation der anionischen Polymerisation von Polystrylnatrium (oben) und Reihenfolge der etherischen Lösungsmittel mit abfallender experimenteller Propagationskonstante k_{exp} (unten).[126–129]

Daraus folgend wurde eine höhere Reaktivität des „freien“ Kettenendes im Vergleich zum Ionenpaar angenommen. Durch Anwendung des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetztes und der Annahme, dass die Dissoziation in „freie“ Ionen gering ist, ergibt sich schließlich die Gleichung

$$k_{\mathrm{exp}} = k_{\pm} + (k_{-} - k_{\pm}) \cdot \sqrt{K_{\mathrm{diss}}/[P^{*}]} \qquad (1)$$

in der k_{exp} die experimentelle Propagationskonstante, $k_{\pm}$ die Propagationskonstante des Ionenpaares, k_{-} die Propagationskonstante des „freien“ Ions, K_{diss} die Dissoziationskonstante des Ionenpaares und [*P**] die Konzentration an aktiven Ketten ist.[16,130] Hierbei wird der Einfluss der Polarität durch die Dissoziationskonstante ersichtlich, die abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel ist. Durch die Bestimmung von K_{diss} unter anderem durch Leitfähigkeitsstudien (Ionenpaare zeigen keine Leitfähigkeit, „freie“ Ionen hingegen schon) konnten die Propagationskonstanten von beiden Ionen bestimmt werden.[80,130] Die Propagationskonstante des „freien“ Ions ist dabei einige Größenordnungen größer als die des Ionenpaares und relativ unabhängig von dem Gegenion und dem verwendeten Lösungsmittel.[130–132] Für k_{-} wurde ein Wert von $6.5 \cdot 10^{4}$ $mol^{-1} \cdot s^{-1}$ in THF und $4.0 \cdot 10^{4}$ $mol^{-1} \cdot s^{-1}$ in Dimethoxyethan gefunden.[133] So tragen „freie“ Ionen maßgeblich zur allgemeinen Propagationsgeschwindigkeit bei, obwohl sie nur in kleinen Mengen vorliegen.[17]

Eine weitere Möglichkeit die Propagationskonstante des Ionenpaars $k_{\pm}$ zu bestimmen, liegt in der Möglichkeit der Verwendung von Salzen, die die Dissoziation unterdrücken. So wurde Natriumtetraphenylborat in der Polymerisation von Styrol mit Natrium-Gegenion verwendet und der k_{exp}-Wert von 2100 $mol^{-1} \cdot s^{-1}$ auf 140 $mol^{-1} \cdot s^{-1}$ reduziert .[116,127,130,134]

Unabhängig von der Bestimmung der Propagationskonstanten mittels Kinetik und Leitfähigkeitsstudien, lassen sich diese auch durch die Analyse der Molekulargewichtsverteilung untersuchen. So zeigten *Figini et al.*, dass durch die Analyse der Dispersität einer anionischen Polymerisation von Polystyrylnatrium in THF die unterschiedlichen Kettenenden zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung führen und daraus ebenfalls die Propagationskonstanten bestimmt werden können.[132,135]

Die Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens der anionischen Polymerisation von Polystyrylnatrium in polaren Lösungsmitteln zeigte jedoch die Relevanz von weiteren Ionenpaaren.[131] Die Auftragung der Propagationskonstante des Ionenpaares $k_{\pm}$ gegen 1/T (Arrhenius-Plot in Abbildung 2.2.8) zeigte stark S-förmige Kurven, sodass in einigen Temperaturbereichen sogar negative Aktivierungsenergien scheinbar wären.[16,80]

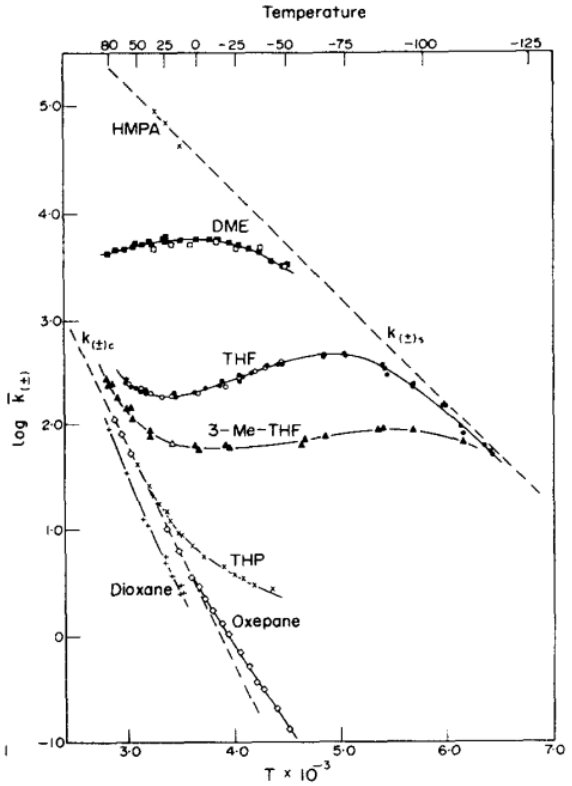
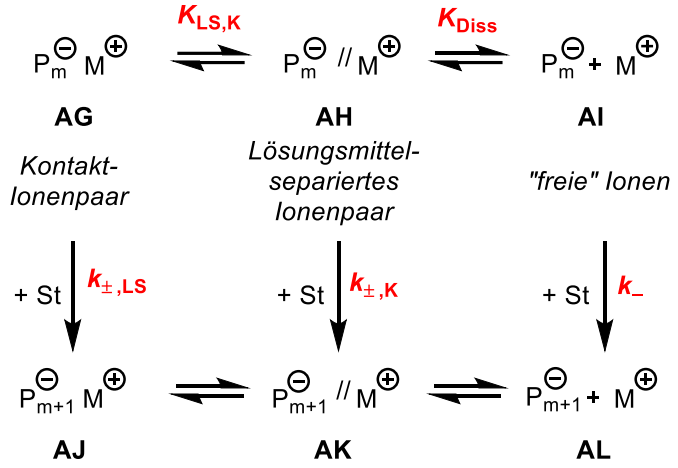


Abbildung 2.2.8: Arrhenius-Plots für die anionische Polymerisation von Polystyrylnatrium in verschiedenen Lösungsmitteln. DME steht hier für Dimethoxyethan. Die Abbildung wurde entnommen aus der Arbeit von *Schulz et al.*.[131] Reprinted from European Polymer Journal, 11 /2, B. J. Schmitt, G.V. Schulz, The influence of polar solvents on ions and ion pairs in the anionic polymerization of styrene, 119–130, © 1975, with permission from Elsevier.

Diese Beobachtung wurde auf die Anwesenheit eines weiteren temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren und Kontakt-Ionenpaaren zurückgeführt. So ergeben sich drei unterschiedliche Ionenpaare in polarem Lösungsmittel, die miteinander im Gleichgewicht liegen und jeweils zur Propagation fähig sind: „freie“ Ionen, Lösungsmittel-separierte Ionenpaare und Kontakt-Ionenpaare (Schema 2.2.10).[16,128] Es wurde wieder beobachtet, dass das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren und Kontakt-Ionenpaaren stark auf Seite der Kontakt-Ionenpaaren liegt und dass die Geschwindigkeitskonstante der Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren größer ist und an die der „freien“ Ionen heranreicht.[17,136]

Bei tiefen Temperaturen wird die effektive Polarität des Lösungsmittels erhöht, sodass Lösungsmittel-separierte Ionenpaare besser stabilisiert werden.[16,134] Die S-förmigen Kurven, lassen sich also dadurch erklären, dass bei tiefen Temperaturen mehr reaktivere Lösungsmittel-separierte Ionenpaare vorliegen.[129,131,137] Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur führen schließlich nur noch Lösungsmittel-separierte Ionenpaare zur Propagation, sodass deren Reaktivität mit Entzug der Reaktionsenergie auch sinkt.



Schema 2.2.10: Schematische Darstellung der Gleichgewichte und Propagationsreaktionen der verschiedenen Ionenpaare der anionischen Polymerisation (P_m = Polymerkette mit M Monomeren, M = Metall, St = Styrol).

Während die jeweiligen Propagationskonstanten $k_{\pm,LS}$ für das Lösungsmittel-separierte Ionenpaar und $k_{\pm,K}$ für das Kontakt-Ionenpaar nicht stark vom Lösungsmittel abhängen, zeigte sich jedoch eine starke Abhängigkeit des Gleichgewichts dieser Spezies vom Lösungsmittel (Tabelle 2.2.2).[17] So führen stark polare Lösungsmittel wie HMPA bereits bei moderaten Temperaturen zu einer Propagation hauptsächlich über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare, während weniger polare Ether, wie Dioxan, nicht polar genug sind um die Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren auszubilden und die Propagation nur mittels Kontakt-Ionenpaaren möglich ist.[80,126,131]

Tabelle 2.2.2: Übersicht über Propagationskonstanten der Kontakt-Ionenpaare $k_{\pm,K}$ und Lösungsmittel-separierten-Ionenpaare $k_{\pm,LS}$ der anionischen Polymerisation von Polystrylnatrium etherischen Lösungsmitteln.[17]

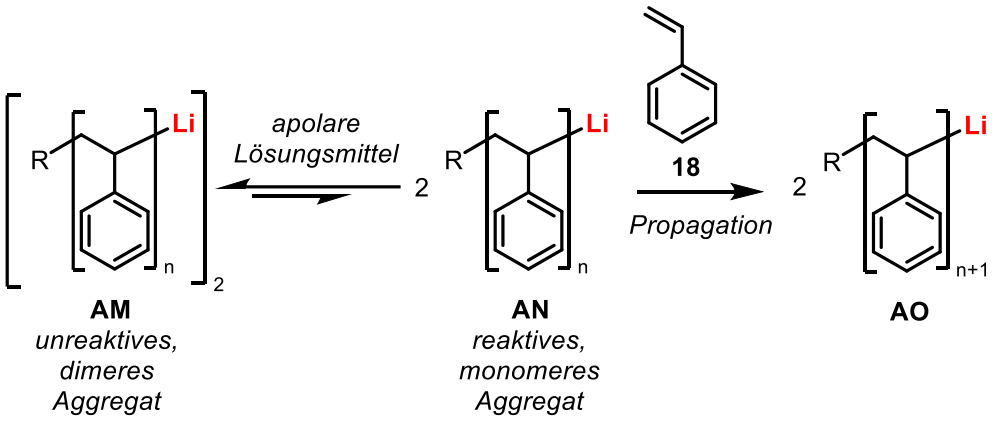
Lösungsmittel	$k_{\pm,K}$ [mol^{-1}·s^{-1}]	$k_{\pm,LS}$ [mol^{-1}·s^{-1}]	$K_{LS,K}$ (25 °C)
Dimethoxymethan	12.5	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0.13
THF	34	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$
3-Methyl-THF	20	$12.4 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
Tetrahydropyran	10.7	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Dioxan	5.5	–	$<10^{-5}$

Über die Methode der Molekulargewichtsverteilung wurden schließlich auch die Zusammenhänge der einzelnen Ionenpaare in den Lösungsmitteln Tetrahydropyran, Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan quantifiziert.[137] Der Übergang zwischen Kontakt-Ionenpaar und Lösungsmittel-separiertem Ionenpaar geschieht langsam und mit einem hohen negativem Entropie-Beitrag während der Übergang von Lösungsmittel-separiertem Ionenpaar und „freiem“ Anion schnell mit einer geringen Aktivierungsbarriere erfolgt.

Auch mittels semiempirischen quantenchemischen Berechnungen wurde der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Propagation der anionischen Polymerisation bereits im Jahr 1979 erstmalig modelliert.[138] Hier wird jedoch auch bereits angemerkt, dass die „individuelle Struktur nicht bekannt ist“. Trotz der vorgestellten intensiven Untersuchungen der 1960er und 1970er Jahre gilt weiterhin, dass die diskutierten Strukturen bisher nicht isoliert wurden.

B) Propagation in apolaren Lösungsmitteln

Analog zur Initiationsreaktionen beeinflusst in Abwesenheit von polaren Lösungsmitteln erneut die Aggregation der Alkalimetallorganyle in hohem Maße die Reaktivität des aktiven Styryl-Kettenendes.[16] In Analogie zur Bestimmung des Aggregationsgrades von Benzyllithium in Benzol,[104] beobachteten *Morton et al*. durch Untersuchung der Viskosität einer Lösung von lebendem Polystyryllithium auch das Vorliegen von dimeren Aggregaten der Polymerkette.[16] Auch durch Lichtstreuungs-Untersuchungen wurde der Aggregationsgrade der aktiven Polymerkette von 2 bestätigt.[139,140] Durch kinetische Studien von *Worsfold* und *Bywater* im Jahr 1960 wurde die Reaktionsteilordnung des aktiven Kettenende der Polymerisation von Styrol initiiert durch *n*-Butyllithium in Benzol auf 0.5 und die Aktivierungsbarriere der Reaktion auf 14.3 kcal·mol^{-1} bestimmt.[89] Auch in Toluol und Cyclohexan wurde die Reaktionsteilordnung von 0.5 gefunden.[124,141] Auch hier wurde erneut der Schluss gezogen, dass die aktive Kette als dimeres Aggregat vorliegt und im Gleichgewicht mit reaktiven Monomeren liegt.[16,17] Obwohl bekannt ist, dass die Dissoziation von Lithiumorganyl-Ionenpaaren in apolaren Lösungsmitteln nicht möglich ist, setzte sich die Hypothese von unreaktiven, dimeren Polymerketten, die im Gleichgewicht mit geringsten Mengen reaktiven, monomeren Polymerketten liegen, als Mechanismus-Vorstellung durch (Schema 2.2.11).[16,124,139] Nur die monomeren Spezies sollen so zur Propagation beitragen.[17,80] Da die Molmassenverteilung der Polymere auch in apolaren Lösungsmitteln eng ist, muss die Umwandlungsrate zwischen dimeren und monomeren Polymerketten schnell sein.[16]



Schema 2.2.11: Schematische Darstellung des Mechanismus-Vorschlags der anionischen Styrol-Polymerisation in apolaren Lösungsmitteln.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Dissoziation von Lithiumalkylen in monomere Spezies in apolaren Lösungsmitteln für andere klassische Reaktionen von Lithiumalkylen, wie bspw. Deprotonierungen, nicht beobachtet wurde und auch keine Rolle für das Verständnis des Mechanismus dieser Reaktionen spielt. Dennoch gilt diese mechanistische Vorstellung als allgemein akzeptiert und wird in modernen Lehrbüchern wiedergegeben.[16,17] In der Untersuchung des Mechanismus gab es trotzdem experimentelle und theoretische Studien, die die vollständige „Unreaktivität" der aggregierten Verbindungen als Reservoir für die aktive monomere Spezies bezweifeln.[96,142] In einer Studie aus dem Jahr 1994 zeigten *Fetters et al*., dass gefrier-getrocknetes Polystyryllithium in der Lage ist an Butadien zu addieren, obwohl bei diesen Bedingungen im Festkörper keine Deaggregation der Polystyrylkette möglich ist.[96] In einer weiteren theoretischen Betrachtung wurden Kurvenanpassungen der Gleichgewichtskonstanten, die für die Polystyryllithium-Monomer-Dimer-Gleichgewichte in Benzol, Cyclohexan und Toluol berechnet wurden, durchgeführt.[142] Daraus folgend wurden

die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, die gleich groß oder größer zu den Werten in polaren Lösungsmitteln sind, was experimentell so nicht beobachtet wird. Zu dem Schluss, dass aggregierte Polymerketten zumindest für die Polymerisation von Dienen zur Propagation beitragen, kommen auch *Sgonnik et al.* aus der Reevaluierung der experimentellen Daten zum Einfluss der Konzentration der aktiven Ketten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.[143]

Die Zugabe von polaren Additiven wie THF zur Polymerisation von Styrol initiiert durch *n*-Butyllithium in apolaren Lösungsmitteln erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Propagation dramatisch.[144,145] Dabei kommt es zunächst zu einer Erhöhung der Propagationsrate, die jedoch wieder abfällt bis zu einem stationären Wert, der höher liegt als die Propagationsrate in apolarem Medium, sobald mehr als ein Äquivalent THF zugegeben wurde. Diese Beobachtung wurde auf die Bildung eines reaktiveren Monoetherats (mit Reaktionsteilordnung 0.5) im Vergleich zu einem unreaktiveren Dietherat (mit Reaktionsteilordnung 1) zurückgeführt.[16,144] Ein alternativer Erklärungsansatz sieht vor, dass durch Zugabe kleiner Mengen THF das Aggregat aufgebrochen wird und es zu einer starken Erhöhung der Reaktivität kommt. Mit weiterer Zugabe an THF verändert sich anschließend hauptsächlich die Polarität des Mediums, die einen geringeren Einfluss auf die Reaktivität hat und einen polaren Übergangszustand besser stabilisiert als in apolarer Umgebung.[99] Auch das Vorliegen von einem ungesättigten Kettenende mit höherer Aktivität und zusätzlichem Einfluss der Polarität des Lösungsmittels ist denkbar. Auch durch Amin-Liganden wie TMEDA oder π-Liganden wie Tetramethylstyrol oder Tetraphenylethen kann die Struktur des aktiven Kettenendes und damit dessen Reaktivität in Abhängigkeit der Konzentration sowohl in Richtung einer Erhöhung als auch einer Erniedrigung beeinflusst werden.[16,146–148]

Als weitere wichtige Monomer-Gruppe der anionischen Polymerisation sollen nun im folgenden Kapitel Diene und deren Polymerisationen vorgestellt werden.

2.2.4. Dien-Monomere

Auch Dien-Einheiten können die negative Ladung des aktiven anionischen Kettenendes stabilisieren und somit anionisch polymerisiert werden.[17] Die sowohl historisch als auch industriell bedeutsamsten Monomere sind dabei Isopren und Butadien.[149]

Die Vorstellungen über den Einbau der Dien-Monomere ähneln dabei grundsätzlich stark denen der anionischen Styrol-Polymerisation. So zeigen bspw. auch Butadien und Isopren sigmoidale Umsatz-Zeit-Kurven in der Initiation in Cyclohexan.[96,150,151]

Jedoch wurde eine andere Reaktivitätsreihenfolge der Lithiumalkyle bezüglich des Initiationsschrittes in apolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan) gefunden (siehe Abbildung 2.2.9).[17,88] So ist *tert*-Butyllithium in der Initiation von Dienen vergleichsweise reaktiver als in der analogen Reaktion mit Styrol.[88] Auch in Toluol wurde abweichende Reaktivität von *n*-Butyllithium in der Initiation von Butadien und Styrol gefunden.[88]

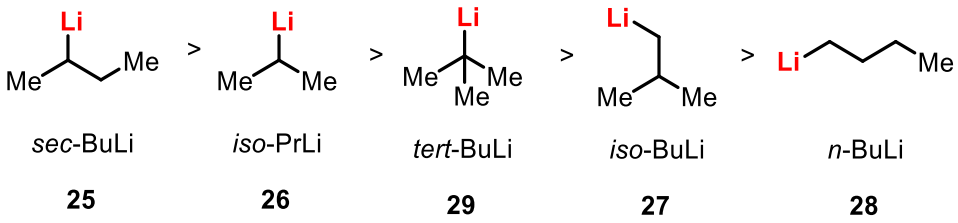
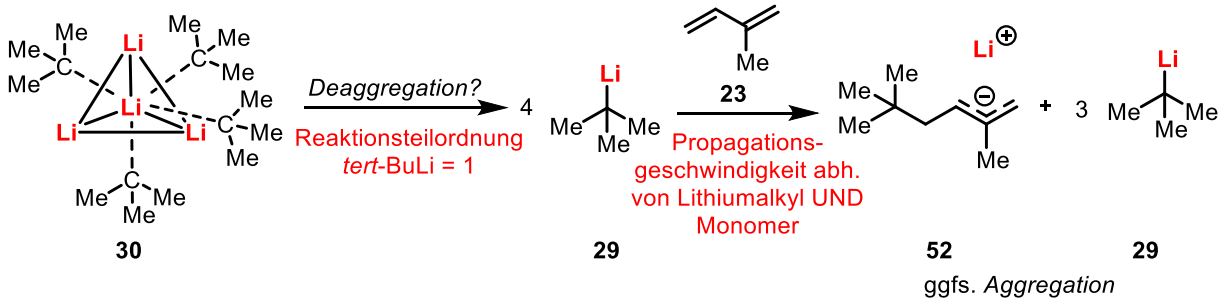


Abbildung 2.2.9: Reaktivitätsreihenfolge ausgewählter Lithiumalkyle in der Initiation von Dienen in Cyclohexan.[88]

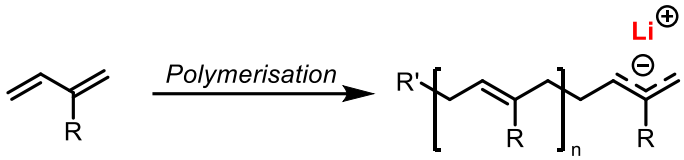
Die Reaktionsteilordnung des *tert*-Butyllithiums in der Initiationsreaktion von Isopren in Benzol wurde auf einen Wert von 1 bestimmt, im Gegensatz zu der allgemeinen Mechanismus-Annahme (Kapitel 2.2.1).[98] In dieser Studie wurde jedoch auch eine Reaktionsteilordnung von 1 für die analoge Reaktion mit Styrol beobachtet. Dies könnte auf die verwendeten höheren Konzentrationen zurückgeführt werden.

Der Hypothese folgend, dass jedoch nur die Dissoziation des Lithiumalkyls die Reaktionsgeschwindigkeit der Initiation bestimmt, sollten die unterschiedlichen Lithiumalkyle jedoch in den apolaren Lösungsmitteln gleiche Initiationsgeschwindigkeiten für Styrol und die Diene zeigen (Schema 2.2.12). Stattdessen wurde beobachtet, dass die Initiationsrate von einer spezifischen Kombination aus Lithiumalkyl und Monomer bestimmt wird.[88] Für alle drei Monomere wurde eine höhere Initiationsgeschwindigkeit in Toluol als in *n*-Hexan als in Cyclohexan gefunden.



Schema 2.2.12: Mechanismus-Vorschlag für Initiation von Dienen in aromatischen Lösungsmitteln. Widersprechende Beobachtungen sind in roter Schrift angeführt.

Die Untersuchung des Mechanismus der Propagation der anionischen Polymerisation von Dienen ist geprägt von kontroversen Debatten über die aktive Spezies in apolaren Lösungsmitteln, da unterschiedliche und teils widersprüchliche Befunden aus kinetischen und viskosimetrischen Untersuchungen erhalten wurden (Schema 2.2.13).[16,17] Einigkeit besteht darüber, dass erneut gebrochene Reaktionsteilordnungen bezüglich des aktiven Kettenendes beobachtet wurden. Für die Polymerisation von Butadien wurden Ordnungen von 0.16,[150] 0.25 oder 0.5[152] erhalten,[17] während Viskositätsstudien auf einen Aggregationsgrad von zwei in *n*-Hexan und Cyclohexan[153,154] schließen lassen.



AP **AQ**

	kin. Reaktionsordnungen	Aggregationsgrad *via*... Viskositätsmessung	Lichtstreuung	SANS
Butadien: R = H	0.16, 0.25, 0.5	2		
Isopren: R = CH_3	0.17, 0.25 → 0.5 (konz. abh.)	2,4	2,4	4

Schema 2.2.13: Übersicht über erhaltene Reaktionsordnungen der Polymerisation von Dienen und Aggregationsgrade der aktiven Polydienylkette aus unterschiedlichen Studien und durch verschiedene Methoden; R‘ = org. Subst..

Die kinetische Teilordnung bezüglich des aktiven Polyisoprenyllithiums in Benzol ist abhängig von der Konzentration der aktiven Ketten.[16] So ändert sich die Teilordnung von ~0.25[150,151,155] oder ~0.17[156] auf ~0.5[124,152,157] mit abnehmender Konzentration.[16,17,158] Lichtstreuungsexperimente der aktiven lithiierten und protonierten Spezies der Polyisoprenylkette aus dem Jahr 1965 und Viskositätsuntersuchungen aus den 1970er Jahren ergaben Aggregationsgrade von 2,[139,150,154] während moderne Untersuchungen aus den 2000er Jahren mittels *small-angle neutron scattering* (SANS), Viskositätsmessungen oder Lichtstreuung Aggregationsgrade von 4 ergaben.[159] Auch das UV-Vis-Spektrum zeigt zwei verschiedene Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen Konzentrationen.[160]

Aus den erhaltenen Beobachtungen wurde dennoch erneut der Schluss gezogen, dass die aktive, zur Propagation befähigte Spezies zunächst durch Dissoziation des Aggregats des lithiierten Kettenendes entstehen muss.[153] Die konzentrationsabhängige Änderung der Reaktionsteilordnung auf ~0.5 wurde durch das Vorliegen eines intermediären Dimers erklärt.[17] An dieser Stelle soll keine Bewertung über die Richtigkeit der erhaltenen Werte der verschiedene Studien getroffen werden, sondern angemerkt werden, dass im Besonderen die Uneinigkeit über die erhaltenen kinetischen Daten, die Frage über die korrekte Deutung der Ergebnisse eröffnet.

Im polaren Lösungsmittel THF wurde erneut eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als in *n*-Hexan oder Cyclohexan[151,152] und keine Aggregation von Polyisoprenyllithium oder Polybutadienyllithium mittels Viskositätsmessungen beobachtet.[124,153] Auch die kinetische Untersuchung der Reaktion in THF ergab eine Teilordnung von 1 bezüglich der aktiven Kette.[152] Die Untersuchung der Propagationsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit des THF-Verhältnisses zeigte erneut eine hohe Zunahme mit zunächst wenig Äquivalenten THF und bei weiterer Zugabe des polaren Additivs erneut eine starke Abnahme.[153] Laut den Autoren der Studie aus dem Jahr 1964 befindet sich das Maximum der Geschwindigkeitskonstanten bei der THF-Konzentration, an der die Viskositätsmessungen keine Aggregation der Polyisoprenyllkette mehr zeigen.[153] Für Diene wurden geringere Ionenpaar-Dissoziationskonstanten als für Styrol berechnet, sodass ein geringerer Anteil an reaktiveren „freien“ Ionenpaaren zusammen mit Kontakt-Ionenpaaren in THF vorliegt, während in Diethylether, wie erwartet, kein Anteil an „freien“ Ionen zur Propagation beiträgt.[80,161,162] Außerdem gibt es keinen Hinweis auf ein zusätzliches Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel-getrennten- und Kontakt-Ionenpaaren.[80]

Besonders in aktueller Forschung zur anionischen Polymerisation kommt der Stoffklasse der Diene neue Aufmerksamkeit zu. Auf der Suche nach modernen bio-basierten Monomeren wurde verstärkt Fokus auf verschiedene Terpene gelegt. Zurückzuführen auf das Isopren-Grundgerüst dieser Stoffklasse enthalten viele natürliche Terpene endständige Dien-Einheiten, die anionisch polymerisiert werden können.[163] Zu den häufigsten Beispielen gehören Myrcen (**53**), die Ocimene **54** und **55**, Farnesen (**56**), und davon abgeleitete funktionalisierte Derivate wie **57** (Abbildung 2.2.10).[149,164–167]

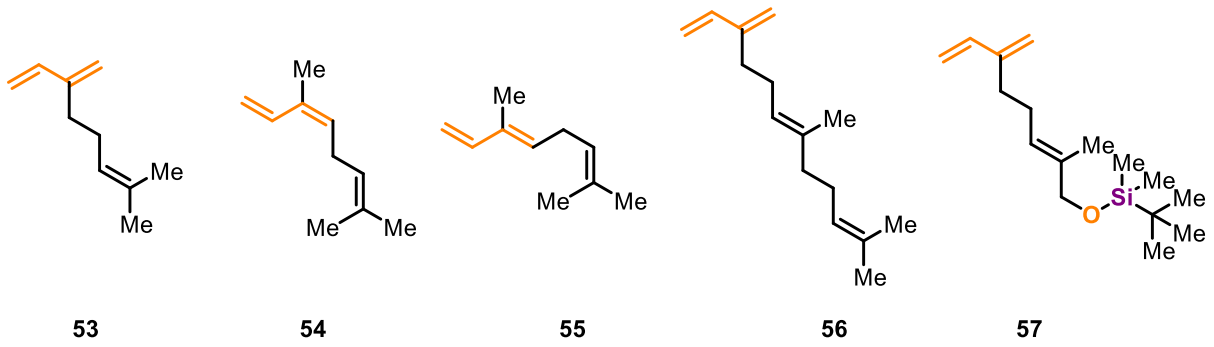


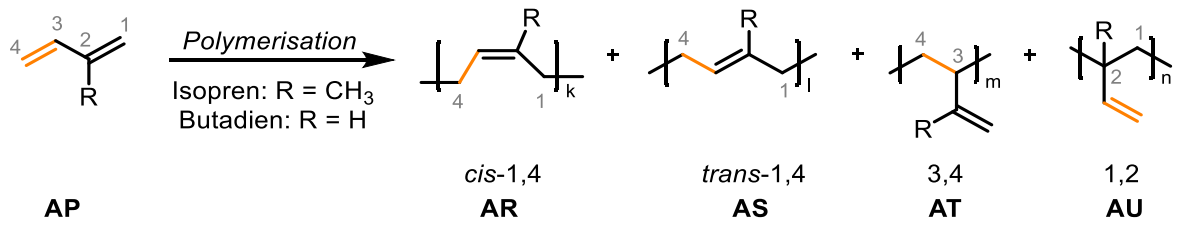
Abbildung 2.2.10: Übersicht über bio-basierte anionisch polymerisierbare Diene (**53**–**56**) und abgeleitete Derivate (**57**). Die Dien-Einheit ist jeweils orange markiert.

Interessanterweise übersteigt die beobachtete Propagationsgeschwindigkeit des Myrcens die des Isoprens, das wiederum schneller als Butadien polymerisiert.[149]

2.2.4.1. Mikrostruktur der anionischen Dien-Polymerisation

Ein Meilenstein in der Entwicklung der anionischen Polymerisation war die Entdeckung von *Stavely et al*. im Jahr 1956 bei der *Firestone Tire and Rubber Company*, dass anionisch polymerisiertes Isopren, initiiert durch elementares Lithium, hohe *cis*-1,4-Mikrostrukturanteile von über 90% bildet.[168] Dieser hohe *cis*-1,4-Anteil kommt auch in natürlichem Kautschuk (*Hevea brasiliensis)* vor und ist damit verantwortlich für die ähnlichen Materialeigenschaften, wie der geringen Glasübergangstemperatur, zwischen natürlichem und auf diese Weise synthetisiertem Kautschuk.[16,17,149] In weiterer Forschung wurde diese Beobachtung auch auf die Verwendung von Lithiumalkylen und die Polymerisation in apolaren Kohlenwasserstoffen ausgeweitet.[169]

Die Mikrostruktur der Dien-Polymere wird dabei beschrieben durch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Insertion der Monomere in die Kette. Es wird zwischen 1,2-, 3,4- und *cis*-1,4 und *trans*-1,4-Addukten unterschieden (Schema 2.2.14).



Schema 2.2.14: Übersicht über mögliche Isomere bei der anionischen Polymerisation von Dienen. Für Butadien (R = H) ist die 3,4-Mikrostruktur gleich der 1,2-Mikrostruktur.

Die Mikrostruktur des Polymers ist dabei stark abhängig von dem verwendeten Monomer und den Polymerisationsbedingungen wie Wahl des Gegenions, Wahl des Lösungsmittels,

Monomer-Konzentration und der Temperatur.[17,169] Eine tabellarische Übersicht über verschiedene Bedingungen ist in Tabelle 2.2.3 gegeben.

Tabelle 2.2.3: Vergleich der Mikrostrukturverhältnisse von Dien-Polymerisationen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.[17,169,170]

Monomer	Gegenion	Lösungs-mittel	Temperatur [°C]	*cis*-1,4 [%]	*trans*-1,4 [%]	3,4 [%]	1,2 [%]
Isopren	Li	-	25	94	-	6	-
Butadien	Li	-	25	35	52	13	
Isopren	Li	-	25	94	-	6	-
Isopren	Na	-	25	-	45	7	48
Isopren	K	-	25	-	52	8	40
Isopren	Li [Konz. Init. $8 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}]	-	20	96	-	4	-
Isopren	Li [Konz. Init. $3 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}]	-	20	77	18	5	-
Isopren	Li [Konz. Init. 10^{-5} mol·L^{-1}]	Hexan	20	86	11	3	-
Isopren	Li [Konz. Init. 10^{-2} mol·L^{-1}]	Hexan	20	70	25	5	-
Isopren	Li[a]	Heptan	25	95	2	3	-
Isopren	Li[a]	Benzol	25	72	20	8	-

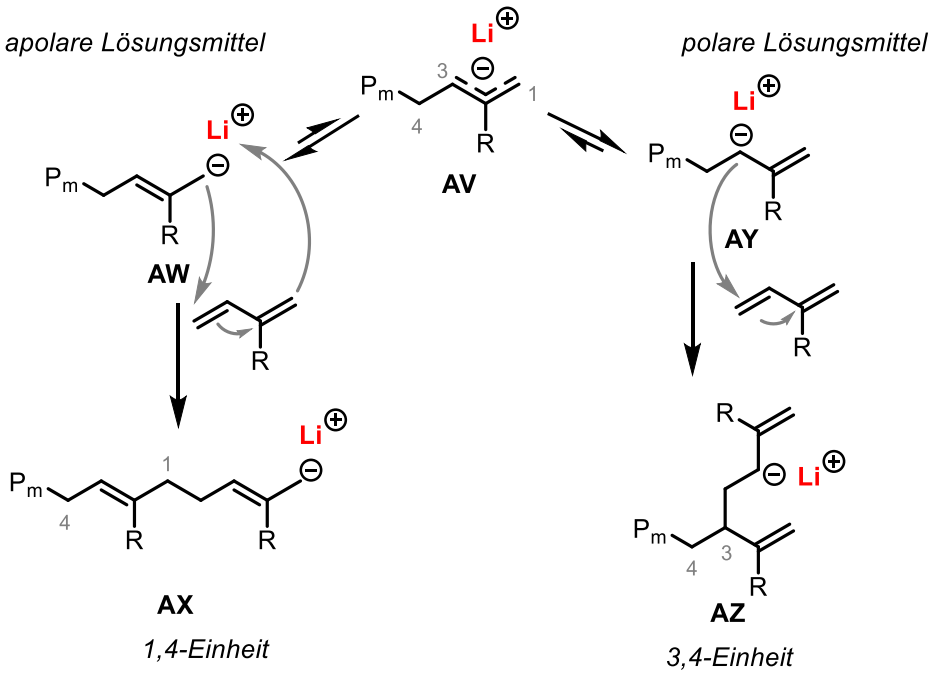
[a] Initiator-Konzentration $5 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}.

Im Gegensatz zu Isopren- werden für Butadien-Polymerisationen unter sonst analogen Bedingungen geringere *cis*-1,4-Verhältnisse beobachtet.[17] Der für Gummi-Anwendungen benötigte hohe 1,4-Anteil wird nur mit Lithium als Gegenion gebildet, andere Alkalimetalle bilden keinen bzw. wenig *cis*-1,4-Anteil.[17] Geringe Konzentrationen führen zu höherem *cis*-1,4-Anteil und aliphatische Lösungsmittel bevorzugen dessen Bildung vor aromatischen Lösungsmitteln, während diese beiden Faktoren wenig Einfluss auf die allgemeine Mikrostruktur (*cis*- und *trans*-1,4) haben.[17] Stärker sterisch gehinderte Monomere (z.B. 2-Propyl-substituiertes Butadien) führen außerdem zu höheren *cis*-1,4-Anteilen, analog zum Vergleich zwischen Isopren und Butadien.[17] Ein möglicher Erklärungsansatz für die Befunde wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass polare Lösungsmittel, vor allem THF, auch bereits in kleinen Mengen den Anteil an 1,4-Mikrostruktur hin zu einer 1,2- und 3,4-Mikrostruktur ändern.[151,169] Für die Polymerisation von Isopren durch *n*-Butyllithium in *n*-Heptan wird bspw. über 90% *cis*-1,4-Anteil erhalten, während die analoge Polymerisation in Diethylether nur 1,2-, 3,4- und *trans*-1,4-Addukte bildet.[169] Dabei gilt die Beobachtung, dass weniger polare etherische Lösungsmittel zu vergleichsweise niedrigeren 1,2 und 3,4-Anteilen führen als stärker polare Lösungsmittel wie THF. Durch die Zugabe der verschiedenen polaren Additive (sog. „*Modifier*“) in verschiedenen Konzentrationen lassen sich so vielfältige Polymere mit unterschiedlichen Materialeigenschaften herstellen.[149]

In polaren Medium wird, im Gegensatz zu apolaren Lösungsmitteln, ein Trend zu höherem 1,4-Anteil mit größer werdendem Radius des Gegenions beobachtet.[17,171] Außerdem nimmt der Anteil an 1,4-Einheiten mit höherer Temperatur zu,[172] was in erster Näherung dadurch erklärt wird, dass bei hohen Temperaturen die Koordination des polaren Additivs schwächer wird und sich somit ein stärkeres Kontakt-Ionenpaar bildet, was analog zu der Betrachtung in apolaren Lösungsmitteln zur Entstehung von 1,4-Einheiten führt.[17] Der höhere 3,4-Anteil in

polaren Lösungsmitteln wird durch die Koordination der Lösungsmittel an das Lithiumkation erklärt. So hindere die sterisch anspruchsvollere Koordination den Zugang des Monomers an das Kettenende und die Addition findet bevorzugt in 3-Position statt (Schema 2.2.15).[16] Diese Erklärung berücksichtigt jedoch nicht die auch veränderte Struktur der Allyleinheit in polarem Medium (siehe Kapitel 2.2.4.2).

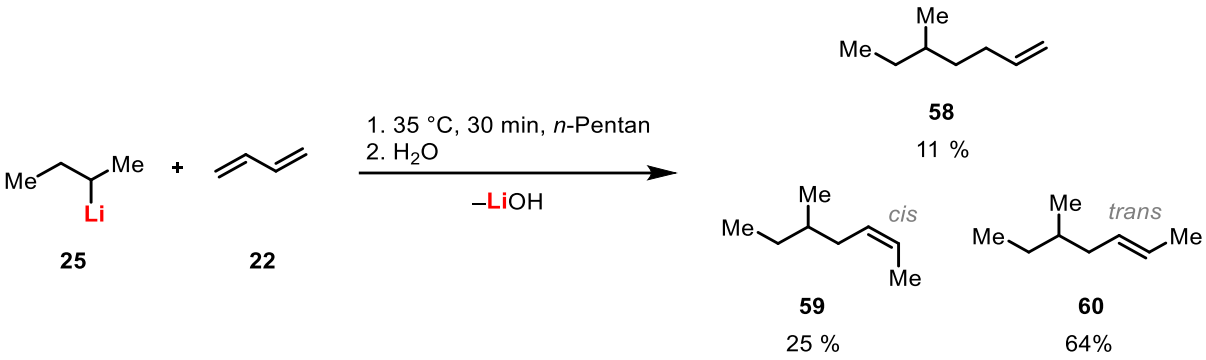


Schema 2.2.15: Vereinfachtes Mechanismus-Schema zur Entstehung der Mikrostruktur von Polydienen in apolaren und polaren Lösungsmitteln; R = org. Subst.; P_m = Polymerkette.[149]

Die Möglichkeiten durch Wahl der Polymerisationsbedingungen direkt Einfluss auf die Struktur des Polymers zu nehmen, ermöglichte die gezielte Synthese unterschiedlicher Polydiene.[149] Der Einfluss der Mikrostruktur wird dabei makroskopisch vor allem in einem Einfluss der Glasübergangstemperatur des Polymers deutlich.[17] Höhere Vinyl-Anteile (1,2- und 3,4-Mikrostruktur) führen zu höheren Glasübergangstemperaturen (Temperatur des Übergangs von starren Polymer zu weichem Material).

2.2.4.2. Struktur des aktiven Kettenendes der anionischen Dien-Polymerisation

Auch die Struktur des aktiven anionischen Kettenendes der Dien-Polymerisationen wurde untersucht. Um eine Modell-Verbindung abzubilden, kann *sec*- oder *tert*-Butyllithium an Butadien in *n*-Pentan bei 35 °C addiert werden, woraufhin sich die monoaddierten Spezies bilden.[173] Nach wässriger Aufarbeitung wurden die Verbindungen **58**, **59** und **60** erhalten, die den 1,2-, *cis*-1,4 und *trans*-1,4-Additionen entsprechen (Schema 2.2.16).



Schema 2.2.16: Additionsreaktion von *sec*-Butyllithium an Butadien.[173]

Das Gemisch der noch lithiierten Monoadditionsprodukte wurde weiterhin mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 2.2.11). Trotz der Gegenwart von Polymerisationsprodukten konnten die Autoren dieser Studie aus dem Jahr 1969 die einzelnen Protonen-Peaks zuordnen und fanden unterschiedliche Signalsätze für alle Protonen. Daraus folgerten sie, dass zwei „σ-gebundene“ Li–C-Spezies (**62**) vorliegen, die sich innerhalb der NMR-Zeitskala nicht ineinander umwandeln. In apolaren Lösungsmitteln läge somit kein 1,2-Addukt und keine delokalisierte Spezies vor.[173] Auch der Vergleich von UV-Vis- und IR-Spektren des lithiierten Additionsproduktes mit Allyllithium (**64**) oder But-3-enyllithium (**63**) spricht laut den Autoren für eine lokalisierte Spezies.[173]

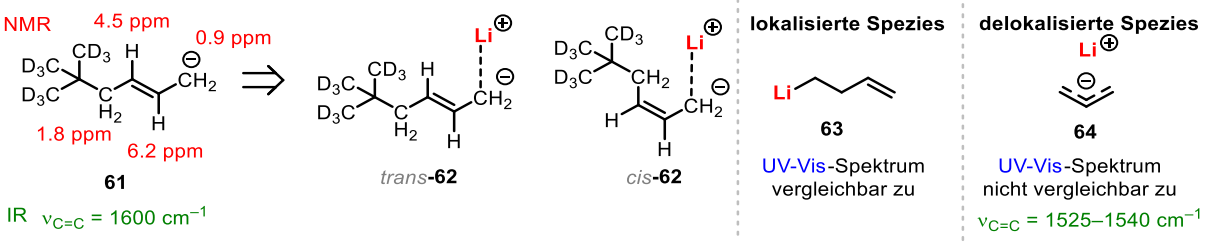


Abbildung 2.2.11: NMR-Untersuchungen lassen auf eine lokalisierte Koordination des Lithiumkations durch das Butadienyl-Anion schließen. ppm-Angaben in Cyclohexan-d_{12}.[173]

Analoge Studien der Addition von *sec*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium an Isopren in Benzol bei 10 °C wurden durchgeführt.[174] Auch die NMR-spektroskopische Untersuchung des Isoprenyllithiums in Benzol ergab zwei Isomere, die auf *cis*- und *trans*-Spezies der lithiierten Verbindung zurückzuführen wären. So werden bspw. zwei getrennte Signale für die Methylgruppe oder die CH-Gruppe des Isoprenyllithiums gefunden.[174] Durch Zugabe von THF verändern sich die Verhältnisse der beiden Isomere, wobei das in Benzol bevorzugte Isomer nicht das ebenfalls in THF bevorzugte ist.

So wurde festgehalten, dass die *trans*-Form der Allyleinheit in Kohlenwasserstoffen thermodynamisch bevorzugt ist, während in polaren Lösungsmitteln wie THF die *cis*-Form thermodynamisch bevorzugt ist.[80,175,176] In Kohlenwasserstoffen ist jedoch die *cis*-Form das kinetisch bevorzugte Produkt der Additionsreaktion, während es in THF die *trans*-Form ist (Tabelle 2.2.4). Die beiden Isomere können ineinander isomerisieren.[177]

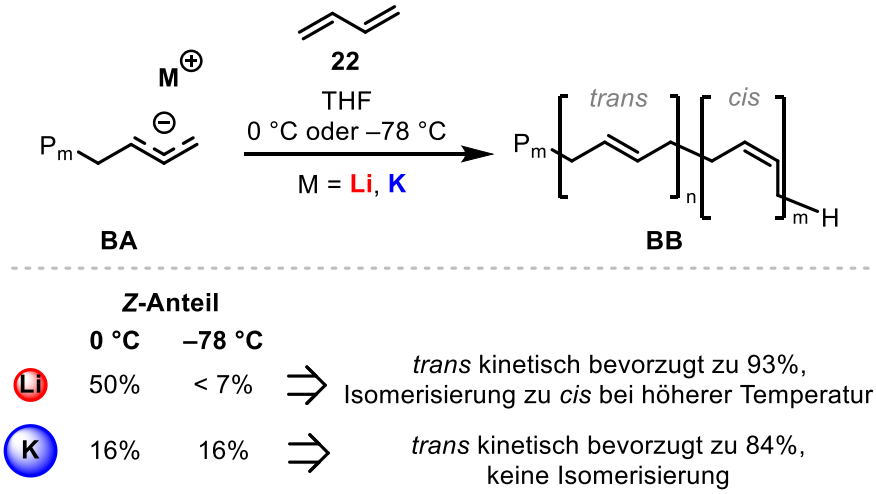
Tabelle 2.2.4: Übersicht über Stabilität der aktiven Dienyl-Kettenenden.

	thermodynamisch bevorzugt	**kinetisch bevorzugt**
THF	*cis*	*trans*
apolare Kohlenwasserstoffe	*trans*	*cis*

Die Untersuchung des Modellkettenendes der Polymerisation von Isopren, das Additionsprodukt von *tert*-Butyllithium an Isopren wurde mittels temperaturabhängiger ^{13}C-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Kettenende untersucht. So ändert sich der Anteil des *trans*-Isomers mit Gegenion Lithium von 30% bei –20 °C zu 53% bei 50 °C in THF.[178] Die Modellverbindungen mit Natrium und Kalium-Gegenionen zeigen dieses temperatur-abhängige Verhalten nicht.[80] Für Oligomere Modellverbindungen in Benzol wurde ein Abfall des *trans*-Isomers mit erhöhter Temperatur beobachtet.[80]

Das Vorhandensein von *cis*- und *trans*-Isomeren stellt die Frage, inwiefern sich die Reaktivitäten der beiden Isomere unterscheiden und wie schnell sie sich ineinander umwandeln im Vergleich zur Geschwindigkeit der Propagationsreaktion selbst.[80] Um dieser Frage nachzugehen, wird zunächst angenommen, dass der Angriff eines *cis*-aktiven Kettenendes auch zur Bildung eines *cis*-1,4-Kettenglieds und umgekehrt der Angriff eines *trans*-aktiven Kettenendes zur Bildung eines *trans*-1,4-Kettenglieds führt. Da sich das UV-Vis-Absorptionsmaximum der *cis*- und *trans*-Form unterschiedet, (die *trans*-Form absorbiert bei längeren Wellenlängen) können auch bereits polymerisierte Ketten oder Systeme mit geringeren, „polymerisations-ähnlicheren“ Konzentrationen untersucht werden, was mit NMR-Spektroskopie so nicht möglich ist.[80]

So wurde durch Untersuchung der temperaturabhängigen Isomerisierungsreaktion einer Oligobutadien-Kette festgestellt, dass die Isomerisierung mit Lithiumkationen in THF eine Rolle spielt, für Kalium als Gegenion hingegen nicht (Schema 2.2.17).[175]



Schema 2.2.17: Polymerisation von Butadien ergibt unter anderem *E*- und *Z*-1,4-Mikrostruktur (oben); die erhaltenen Anteile zeigen die kinetische Bevorzugung der *trans*-Form und die Isomerisierung zu höheren *cis*-Verhältnissen bei höheren Temperaturen für Polymerisationen mit Lithium; P_m = Polymerkette .[171,179]

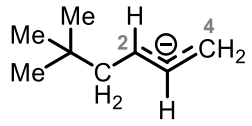
Daraus folgt, dass sich das Isomer, dass sich im Übergangszustand gebildet hat im Fall des Kalium-Gegenions unverändert verhält und so in die Kette eingebaut wird. Im Fall des Lithium-Kations hingegen kann die Isomerisierung des aktiven Kettenendes stattfinden.[80,175] Außerdem wurde beobachtet, dass sich in THF, unabhängig vom Gegenion, die *trans*-Form kinetisch bevorzugt bildet.[179] Bei 0 °C ist die Isomerisierung zwischen *cis* und *trans*-Isomeren jedoch bereits so schnell, dass sich das Gleichgewicht während der Polymerisation einstellt.

Die Beobachtung, dass auch der 1,2-Anteil der Polydienkette mit abnehmender Temperatur für Polymerisationen mit Li- und Na-Gegenionen in THF zunimmt, jedoch nicht für Kalium-

Kationen, wird auf eine höhere 1,2-Stereoselektivität des *trans*-aktiven Kettenendes zurückgeführt.[80]

In Kohlenwasserstoffen wurde inverses Verhalten bezüglich der kinetischen und thermodynamischen Stabilität der *cis*- und *trans*-Isomere beobachtet. So ist der hohe *cis*-1,4-Anteil der Polymerisation von Isopren in Kohlenwasserstoffen abhängig von der Konzentration der aktiven Ketten (des Initiators) und der Monomer-Konzentration.[176] Je mehr Monomer vorhanden ist, d.h. je schneller die Propagation abläuft, desto höher ist der *cis*-1,4-Anteil. Dies wurde damit begründet, dass die gebildeten *cis*-Kettenenden bei langsamer Monomer-Addition zu den thermodynamisch stabileren *trans*-Kettenenden isomerisieren.[176] Außerdem wurde gefunden, dass die Propagationsrate des aktiven Kettenendes in *cis*-Form größer ist als in *trans*-Form. Für Butadien werden klassischerweise höhere *trans*-1,4-Verhältnisse gebildet, was darauf zurück geführt wurde, dass hier die Isomerisierungsreaktion schneller abläuft und die Propagationskonstante des *cis*-Isomers im Verhältnis zum *trans*-Isomer kleiner ist.[80]

Bywater und *Worsfold* untersuchten 1978 mittels ^{13}C-NMR-Spektroskopie das Additionsprodukt von *tert*-Butyllithium an Butadien und Isopren in Abhängigkeit des Gegenions (M = Li, Na, K, Rb, Cs) und des Lösungsmittels (Benzol, THF, Diethylether) (Abbildung 2.2.12).[180]



65

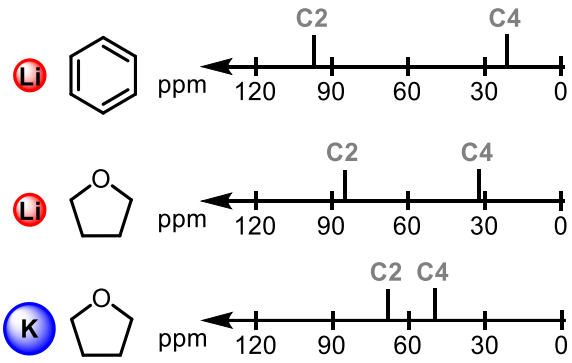


Abbildung 2.2.12: Verlauf der ^{13}C-Verschiebung der C2- und C4-Atome des Additionsproduktes von *tert*-Butyllithium an Butadien (**22**) in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Gegenions. *Cis*/*trans*-Isomerie für **65** wurde nicht betrachtet.[180]

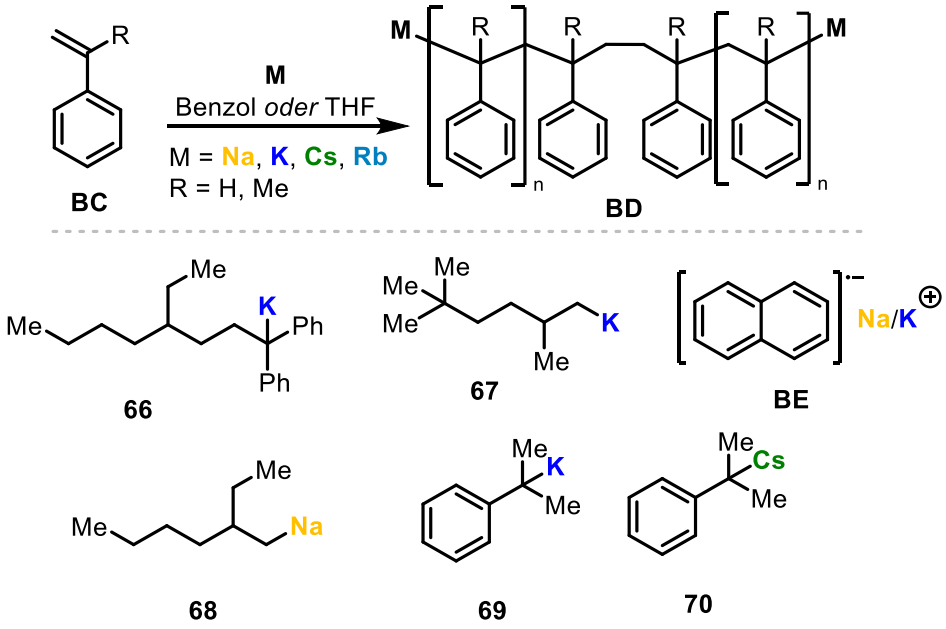
Hier wurde beobachtet, dass kleine Kationen, wie Lithium in apolaren Lösungsmitteln zu einer Lokalisierung des Kations (und der Elektronendichte) an der endständigen 4-Position führen, während größere Kationen und polare Lösungsmittel zu einer Delokalisierung der Elektronendichte über die Allyleinheit führen. So zeigt die ^{13}C-Verschiebung von C4 eine Hochfeldverschiebung und C2 eine Tieffeldverschiebung für die Lithiumverbindung in Benzol. In THF und mit schwereren Alkalimetallhomologen „nähern“ sich die beiden Verschiebungen auf der ppm-Skala an, sodass von ähnlicheren elektronischen Umgebungen ausgegangen wird. Größere Gegenionen als Kalium führen zu keinen merklichen Änderungen der chemischen Verschiebungen. Auch temperaturabhängige Messungen zeigten keine Änderungen der Verschiebungen, sodass nicht von im Gleichgewicht stehenden Spezies ausgegangen wird.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **65** mit den verschiedenen Alkalimetallen in THF weisen auch auf eine delokalisierte Ally-Form hin.[180] So korreliert der geringere *cis*-1,4-Anteil in Polymerisationen mit größeren Gegenionen und in polaren Lösungsmitteln mit einer stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung unter diesen Bedingungen.

Bezüglich der Anzahl der koordinierenden Liganden des aktiven Kettenendes in THF wurde mittels Viskositätsmessungen eine mono-etherische Struktur vorhergesagt,[153] während die Untersuchung der Abhängigkeit der Regiochemie der Polymerisation eine di-etherische Struktur vermuten lässt.[169]

2.2.5. Schwere Alkalimetallhomologe

Anionische Polymerisationen mit schweren Alkalimetallhomologen werden nicht standardmäßig durchgeführt.[16] Dies ist zu einen auf die ungewünschte Mikrostrukturbildung bei der Polymerisation von Dienen, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, zurückzuführen und zum anderen auf die Tatsache, dass viele Alkalimetallorganyle mit schwereren Metallen in apolaren Lösungsmitteln schlecht löslich sind.[17] Die am meisten verwendeten Initiatoren mit schweren Alkalimetallen sind wahrscheinlich 2-Ethylhexylnatrium (**68**)[181] und Cumylkalium (**69**), da diese beiden Initiatoren auch in apolaren Lösungsmitteln löslich sind.[17] Eine Übersicht über verwendete Initiatoren gibt das folgende Schema 2.2.18, wobei nicht jede Verbindung im Detail beschrieben wird.



Schema 2.2.18: Synthese der Polystyrylketten zur Untersuchung des Effektes des Gegenions auf die Propagation (oben) und eine Auswahl verwendeter Alkalimetallinitiatoren (unten).[80,161,181–185]

Arest-Yakubovich et al. berichten über die Homopolymerisation von Butadien und Isopren und die Copolymerisation von Butadien/Styrol in Kohlenwasserstoffen mit 2-Ethylhexylnatrium und schlagen dimere Polydienylnatrium-Ketten vor, die für den höheren Vinylanteil (1,2- Anteil für Butadien bzw. 3,4-Anteil für Isopren) der Polymere verantwortlich seien.[181,182] Die Initiation mit dieser Verbindung gibt eine Reaktionsteilordnung bezüglich des Initiators und der aktiven Polymerkette in aliphatischen Lösungsmittel von 1,[181,186] im Gegensatz zu der Propagation mit Lithiumalkylen (siehe Kapitel 2.2.1). Bei hohen Konzentrationen ist außerdem die Reaktionsgeschwindigkeit der Propagation mit dem Natriumalkyl größer als mit Lithiumalkylen,

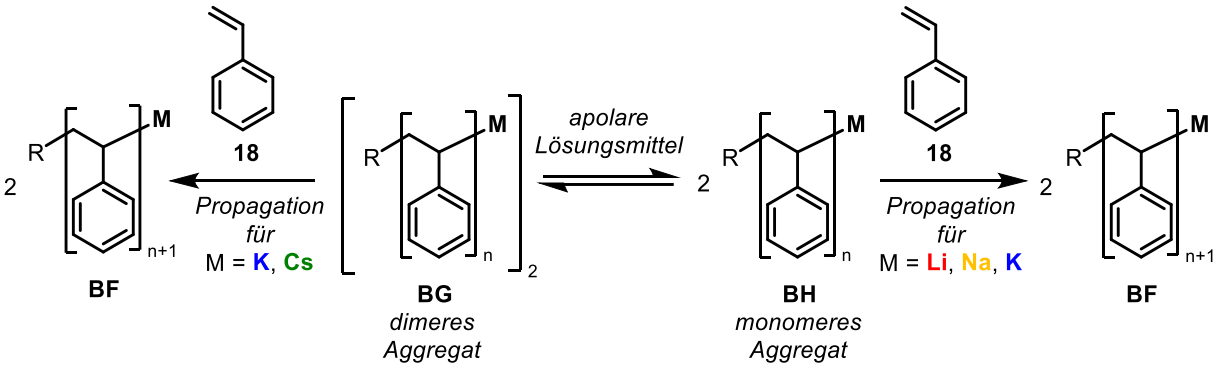
bei geringen Konzentrationen jedoch nicht. Auch wird Isopren langsamer als Butadien polymerisiert, das auch entgegen dem mit Lithiumalkylen beobachteten Trend steht.

Bezüglich der Reaktivitätsreihenfolge der Alkalimetallorganyle in apolaren Lösungsmitteln folgt die Polymerisation von Dienen dem beobachteten Trend:

apolar: Na > Cs > K > Li.

Die hohe Reaktivität der Natriumorganyle korreliert dabei auch mit dem höchsten Anteil an gebildeter Vinyl-Mikrostruktur durch Natriumorganyle von allen Alkalimetallorganylen.[187] Als Erklärung dieser Beobachtung wird angenommen, dass die Propagation durch assoziierte Kettenenden abläuft, die eine höhere Reaktivität als deaggregierte Kettenenden aufweisen.[181] So lässt sich auch die höhere Reaktivität des Natriumalkyl-Initiators bei hohen Konzentrationen im Vergleich zum Lithiumalkyl-Initiator verstehen, da unter diese Bedingungen mehr reaktivere dimere Ketten vorliegen. Daher wird die Reaktionsteilordnung bezüglich des Initiators von 1 mit der Beteiligung von aggregierten Formen der Organoalkalimetall-Verbindung erklärt.[186]

Bei geringeren Konzentrationen in Benzol fanden *Roovers* und *Bywater* eine Reaktionsteilordnung von 0.5 für Polystyrylnatriumketten, die mit Benzylnatrium oder Butylnatrium initiiert wurden, während sie für Polystyrylkalium konzentrationsabhängige Reaktionsordnungen zwischen 1 und 0.5 fanden und für Polystyrylcaesium eine Reaktionsteilordnung von 1. Auch für die Polystyrylketten werden die Daten so interpretiert, dass abhängig vom Gegenion monomere (für leichte Homologe) und dimere (für schwere Homologe) aktive Ketten vorliegen, die miteinander im Gleichgewicht stehen (Schema 2.2.19).[80,184]



Schema 2.2.19: Mechanismus-Vorschlag zur Propagation von Styrol in apolaren Lösungsmitteln mit schweren Alkalimetallorganylen.

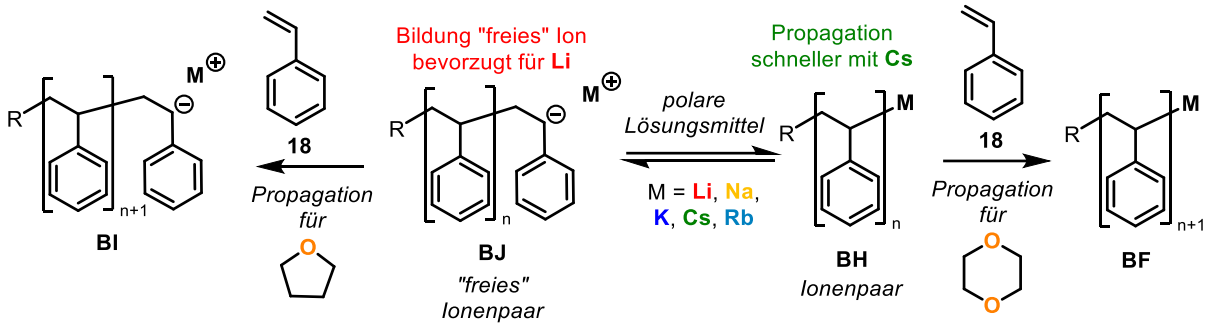
Die Reaktivitätsreihenfolge der Alkalimetalle in polaren Lösungsmitteln hängt von der Polarität des Mediums ab. Während in nicht stark polaren Lösungsmitteln, wie Dioxan die Propagationskonstante für Polystyrylketten mit steigendem Ionenradius zunimmt, wurde für stark polare Lösungsmittel wie THF inverses Verhalten beobachtet.[17,130,133,188]

Dioxan: Cs > Rb > K > Na > Li

Dabei wird der Trend der steigenden Reaktivität mit steigendem Ionenradius mit der Propagation über Kontakt-Ionenpaare in mäßig polaren Lösungsmitteln erklärt. Mit steigendem Radius des Kations nimmt auch der Abstand zum Carbanion zu, was zu einer erhöhten Reaktivität führt.[17] Für die Polymerisation von Isopren in Diethylether wurde die analoge Reaktivitätsreihenfolge beobachtet.[161]

THF: Li > Na > K > Rb > Cs

Für die Styrol-Polymerisation in THF in Gegenwart verschiedener Alkalimetallkationen wird beobachtet, dass die Polymerisationskonstante der Ionenpaare (ohne den Anteil der „freien“ Ionen) zunimmt (Schema 2.2.20).[129,133] Dies wurde als zusätzlicher Beleg für das Vorhandensein von Kontakt-Ionenpaaren und Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren gedeutet.[17] So ist die Deutung, dass größere Kationen schlechter mit dem Lösungsmittel wechselwirken und somit weniger der reaktiveren Lösungsmittel-separierten Ionenpaare mit THF bilden. Auch die Kationen-Solvatationsenergien und die Dissoziationskonstante von „freiem“ Ionenpaar und Kontakt-Ionenpaar sinkt mit steigendem Ionenradius.[17,116]



Schema 2.2.20: Mechanismus-Vorschlag zur Propagation von Styrol in polaren Lösungsmitteln mit schweren Alkalimetallorganylen.

Über die Tatsache, dass die Propagation mit schweren Alkalimetallen in THF hauptsächlich „freien“ Ionen zugesprochen wird, herrscht für Styrol mehr Einigkeit als für Diene.[181] *Fontanille et al*. untersuchten die Butadien-Polymerisation initiiert durch Cumylkalium in THF und fanden eine Abhängigkeit der Propagationsgeschwindigkeit von der Konzentration, die durch die Zugabe von Kaliumtetraphenylborid beeinflusst wird und folgerten daraus, dass Kontakt-Ionenpaare und „freie“ Ionen zur Propagation beitragen.[183] *Medvedev et al.* hingegen schlossen auf geringe Beteiligung von „freien“ Ionen an der Dienyl-Propagation, vor allem für Lithium- und Natrium-Gegenionen.[189] Da die beobachtete Mikrostruktur der Polymerisation von Dienen mit Alkylnatrium und Alkylkalium-Verbindungen von der erwarteten Mikrostruktur für „freie“ Carbanionen abweicht, müssen auch andere Faktoren zur Propagation beitragen. Dafür spricht auch, dass in der Polymerisation von Butadien in THF die Reaktionskonstante der Ionenpaare mit steigendem Ionenradius zunimmt, analog zum Verhalten von Styrol in Dioxan.[179]

Neben der Verwendung von Polystyrol-Makroinitiatoren und Alkalimetallorganylen können außerdem Alkalimetallalkoxide hinzugegeben werden, um schwerere Alkalimetallhomologe einzuführen. Dabei bildet sich jedoch ein komplexes Initiator-System bestehend aus zwei Alkalimetallen, einem Carbanion und einem Alkoxid, die in der Initiation und Polymerisation gemischte Aggregate bilden können.[16] Grundsätzlich kommt es dabei in apolaren Lösungsmitteln zu einer Verringerung der Initiations- und Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol und Dienen durch Lithium-Alkoxide,[190] die dadurch erklärt wird, dass durch die zusätzliche Aggregation durch die Alkoxide weniger reaktive „monomere“ Ketten zur Verfügung stehen.[16,145] Es wird keine Änderung der Reaktionsordnung von 0.5 in Bezug auf die aktive Kette beobachtet.[190] Durch Verwendung von schwereren Alkalimetall-Alkoxiden hingegen kommt es zu einer Erhöhung der Reaktivität, wobei die Styrol-Homopolymerisation stärker beeinflusst wird, als die von Dienen.[191] Hier wird jedoch nicht in Betracht gezogen, dass die gemischten Aggregate auch selbst zur Propagation beitragen könnten.[192,193] Auch die Stereochemie der Dien-Polymerisation und die Reaktivitätsverhältnisse von

Copolymerisationen werden durch die Alkoxide beeinflusst.[145,192,193] Die Mikrostruktur-Verhältnisse spiegeln dabei nicht die beobachtete Struktur für einen der beiden reinen Alkalimetallorganyle wider, sondern zeigen intermediäre Verhältnisse.[192]

Neben der Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation spielt auch die Synthese neuer funktionalisierter Initiatoren eine wichtige Rolle in der vorliegenden Arbeit. Daher werden im folgenden Kapitel bereits verwendete funktionalisierte Initiatoren sowie mit ihnen verbundene Herausforderungen vorgestellt.

2.2.6. Funktionalisierte Initiatoren

Zur Funktionalisierung von Polymeren durch anionische Polymerisation bestehen verschiedene Methoden, wie die Endgruppenfunktionalisierung durch elektrophile Abfangreagenzien oder funktionalisierte Monomere. Aufgrund der anspruchsvollen Reaktionsbedingungen, bedingt durch die Anwesenheit von Lithiumorganylen, müssen alle protischen Gruppen geschützt werden.[12,194] Durch die Verwendung von funktionellen Initiatoren und funktionellen Endgruppen können so auch Polymere hergestellt werden, die an beiden Enden funktionelle Gruppen tragen, sodass durch anionische Polymerisationen selektiv funktionelle Endgruppen eingeführt werden können.[12]

Besonders die Verwendung von funktionellen Initiatoren ermöglichen die vollständige Funktionalisierung der Polymerkette. Während Endgruppenfunktionalisierungen bei hohen Molmassen oft aufgrund von Diffusionseffekten keine vollständigen Reaktionen erlauben, starten funktionelle Initiatoren die Polymerkette, sodass diese in jedem Fall die Funktionalität trägt.[195]

Die größte Herausforderung hierbei ist die Synthese von funktionellen Initiatoren, die sowohl die gewünschte Funktionalität tragen, als auch kompetitiv zur Propagationsreaktion sind und damit eine erfolgreiche Polymerisation ermöglichen.[194] Bisher verfügbare bzw. verwendete funktionelle Initiatoren können grundsätzlich in die Gruppen A) Heteroatom-basierte funktionelle Initiatoren, B) Difunktionelle Initiatoren und C) 1,1-Diphenylmethyl Carbanionen eingeteilt werden.[17]

A) Heteroatom-basierte funktionalisierte Initiatoren

Verschiedene Heteroatom-funktionalisierte Initiatoren wurden hergestellt mit dem Ziel unterschiedliche chemische Gruppen in die Polymere einzuführen. Die daraus verfügbaren α-ω-difunktionellen Polymere werden als Beschichtungen, Klebstoffe, Alphaltmodifikationen oder Bindemittel für Raketentreibstoffe verwendet.[195] Die häufigsten Gruppen sind dabei geschützte Hydroxy- und Amin-Funktionalitäten, wie Abbildung 2.2.13 zur Übersicht veranschaulicht.

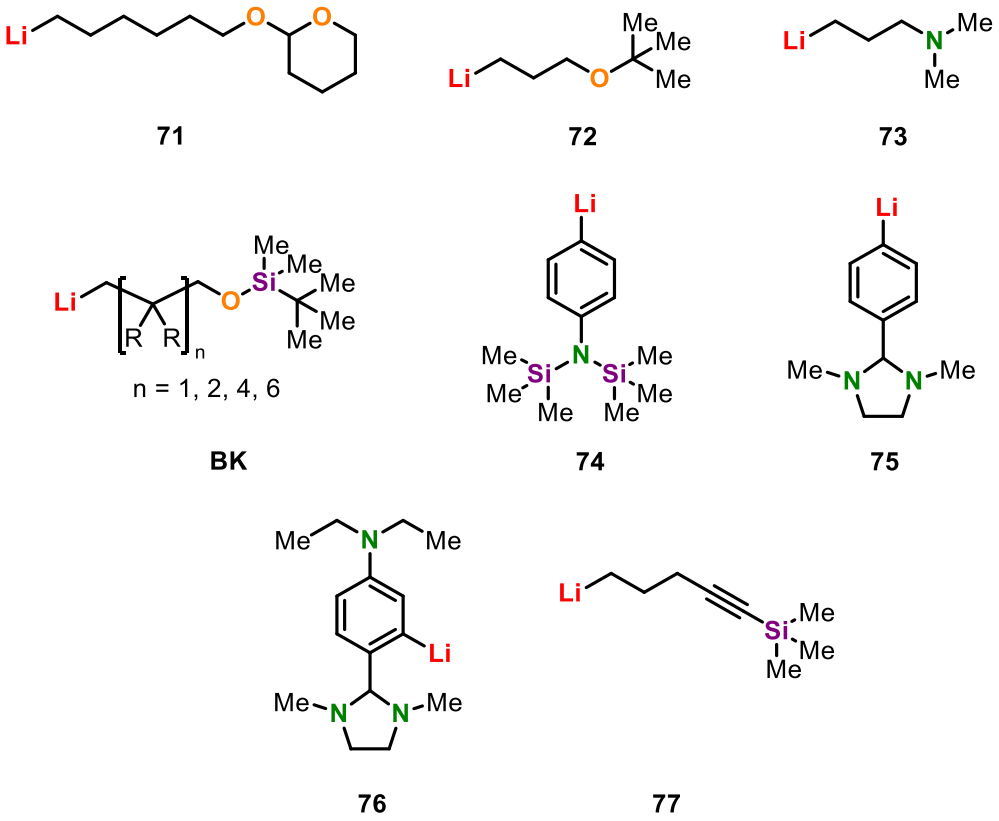
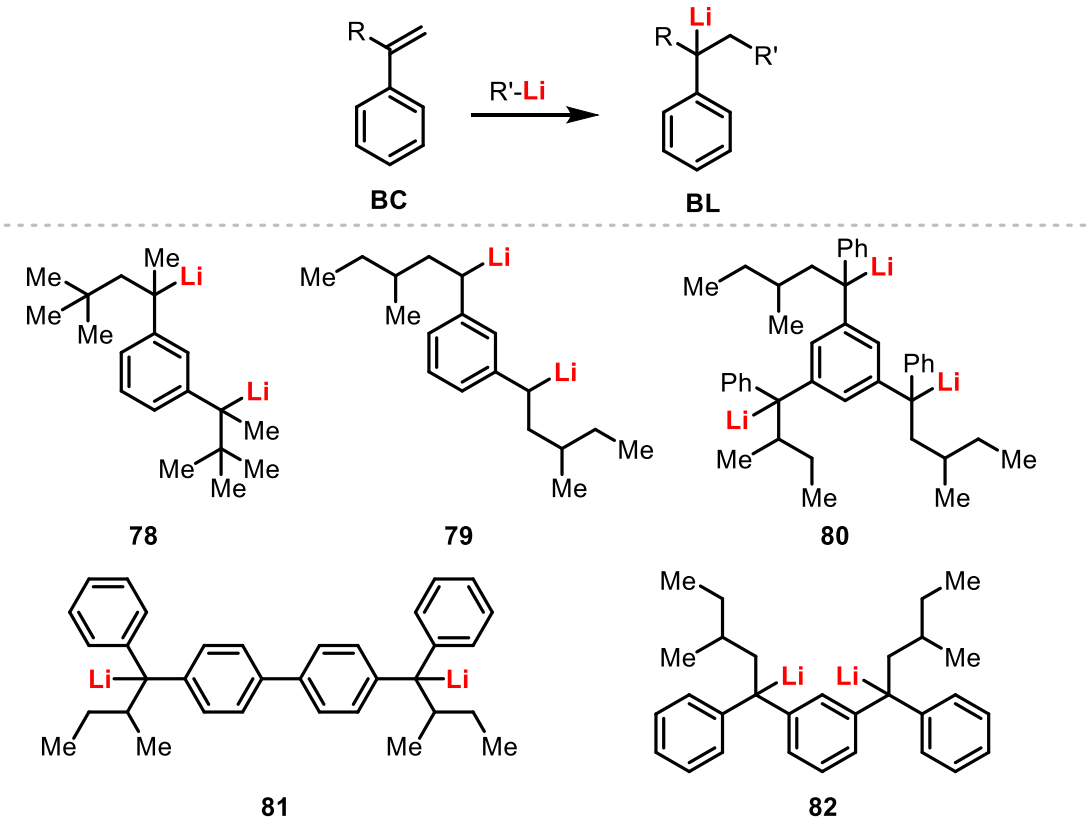


Abbildung 2.2.13: Übersicht über heteroatom-funktionalisierte Initiatoren für anionische Polymerisation.[195,196]

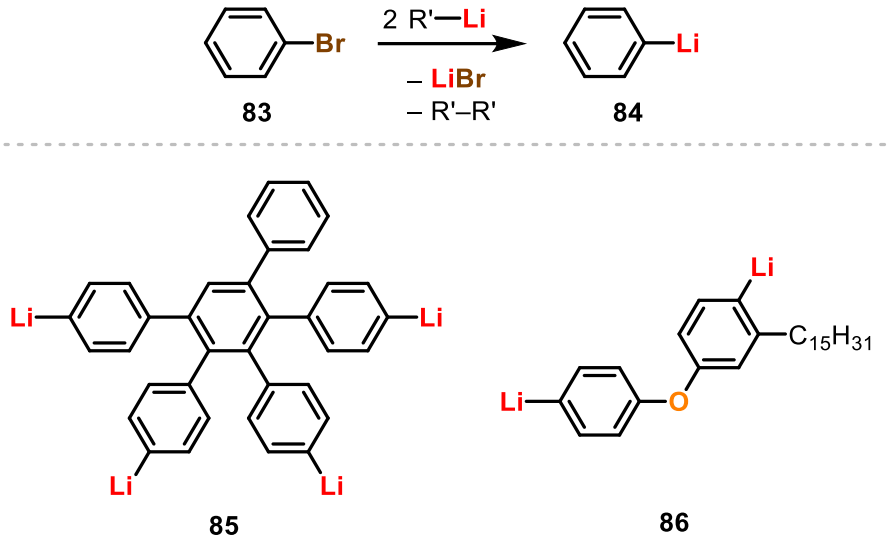
B) Difunktionelle Initiatoren

Die Synthese von difunktionellen Initiatoren basiert in den meisten Fällen auf der Addition von Butyllithium-Isomeren an Di- oder Polyvinyl-Derivaten (Schema 2.2.21).[17] Die gebildeten Anionen stellen schließlich wieder Benzylanionen dar, die aktiv in der Polymerisation von Styrol oder Dienen eingesetzt werden können. Jedoch sind die meisten di- oder polyfunktionellen Initiatoren aufgrund deren komplexer Aggregatbildung unlöslich in apolaren Kohlenwasserstoffen,[197] sodass Suspensionen oder polaren Additive verwendet werden müssen.[17] Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht über eine Auswahl di- und polyfunktioneller Initiatoren.



Schema 2.2.21: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von Di- und Polyfunktionellen Initiatoren mittels Carbolithiierung an Di- oder Polyvinyl-Derivate (oben). Auswahl verschiedener di- und poly-funktioneller anionischer Initiatoren (unten); R = org. Subst., R‘ = Bu.[197,198]

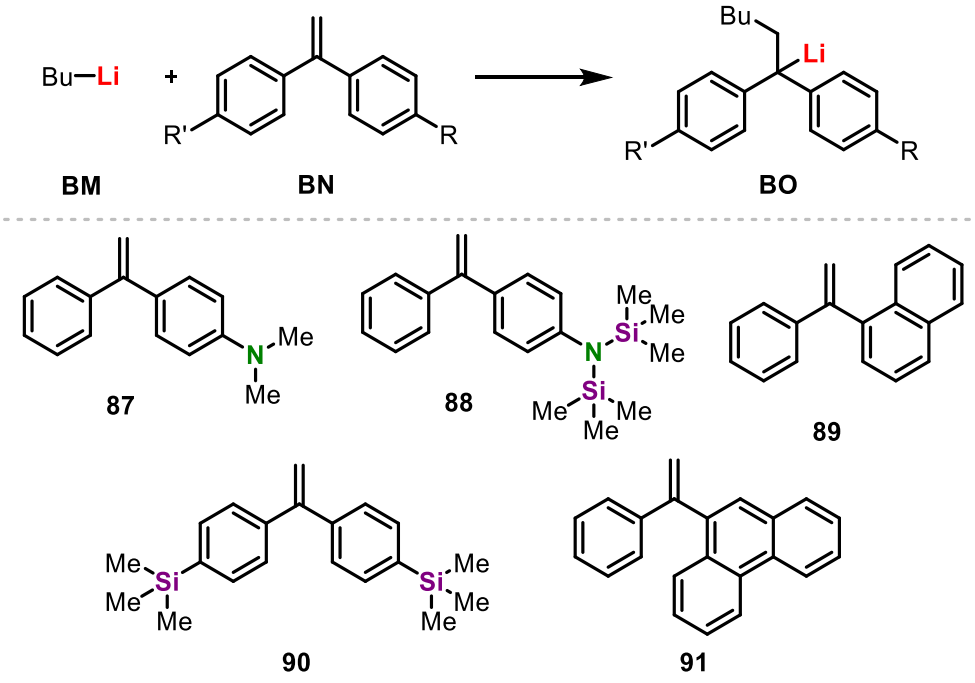
Alternativ können auch Arylbromide als Vorstufen verwendet werden, die nach einem Lithium-Halogen-Austausch als Phenyllithium-Derivate verwendet werden können (Schema 2.2.22).[197] Mittels diesen vorgestellten di- und polyfunktionellen Initiatoren lassen sich einfach komplexe Polymerarchitekturen und Triblock-co-polymere (ABA) synthetisieren.[17]



Schema 2.2.22: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von Di- und Polyfunktionellen Initiatoren mittels Lithium-Halogen-Austausch (oben). Auswahl verschiedener di- und poly-funktioneller anionischer Initiatoren (unten); R‘ = Bu.[199]

C) 1,1-Diphenylmethyl-Carbanionen

Neben der Rolle als Modell-Monomer für die anionische Polymerisation bietet 1,1-Diphenylethen auch die Möglichkeit funktionalisierte Initiatoren herzustellen. Das so gebildete Anion wird vergleichsweise oft als Initiator für die Polymerisation von Alkylmethacrylaten eingesetzt, kann aber auch die Polymerisation von Styrol initiierten.[17,200] Dabei kann das 1,1-Diphenylmethyl-Carbanion entweder über Deprotonierung von Diphenylmethan oder Carbolithiierung von 1,1-Diphenylethen mit Lithiumalkylen synthetisiert werden (Schema 2.2.23).[17] Durch Funktionalisierung der Phenylringe des 1,1-Diphenylethen können so funktionalisierte Initiatoren hergestellt werden.



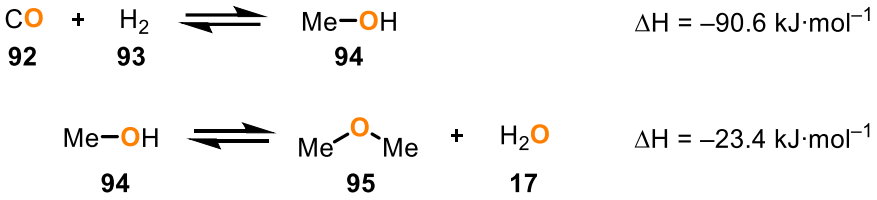
Schema 2.2.23: Reaktionsgleichung zur Synthese substituierter 1,1-Diphenylethen basierter Initiatoren (oben); Auswahl funktionalisierter Initiatoren für Polymerisationen von Styrol und Dienen (unten); R, R‘ = H, org. Subst., Bu = *tert*-Bu, *sec*-Bu.[85]

2.3. Dimethylether

Als zweites Teilprojekt der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendung von Dimethylether für lithiumorganische Verbindungen untersucht. Daher soll in diesem Kapitel dieser in synthetischen Anwendungen bisher selten verwendete Ether vorgestellt werden.

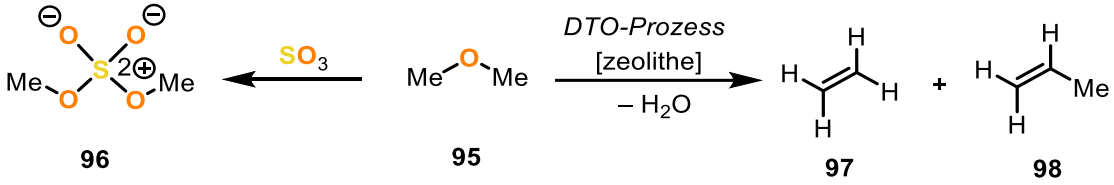
Dimethylether (DME) ist der kleinste Ether, bestehend aus nur zwei Methyl-Seitengruppen am Ether-Sauerstoffzentrum. Mit einem Siedepunkt von –24.8 °C ist Dimethylether bei Raumtemperatur gasförmig.[201]

Hergestellt wird Dimethylether industriell in einem Zweischritt-Prozess (Schema 2.3.1). Methanol wird aus Synthesegas synthetisiert und dieses anschließend zu Dimethylether dehydriert.[202] Zukünftige Syntheserouten sehen die Herstellung aus CO_2 vor, sodass Dimethylether als „*carbon capture and use*“-Chemikalie dienen könnte.[203]



Schema 2.3.1: Reaktionsgleichungen zur Synthese von Dimethylether.

Klassischerweise findet es Anwendung als Treibmittel oder Kältemittel. Auch in der Synthese von Dimethylsulfat oder Olefinen (*DME-to-olefins-process*, DTO) stellt Dimethylether ein wichtiges Intermediat in der chemischen Industrie dar (Schema 2.3.2).[203–205] Außerdem wurde es für die Extraktion von Lipiden aus Biomasse verwendet.[206]



Schema 2.3.2: Übersicht über industrielle synthetische Anwendungen von Dimethylether.[204,205]

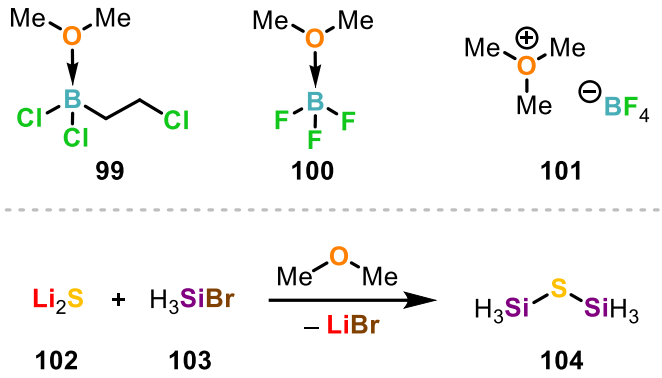
Auch für zukünftige Anwendungen wird Dimethylether als Hoffnungsträger für E-Fuels oder als Plattform-Chemikalie gehandelt.[203,207] So besitzt DME eine zu Diesel-Kraftstoff ähnliche Cetan-Zahl und geringe Zündtemperatur,[203] sowie eine höhere gravimetrische und volumetrische Energiedichte als bspw. Methanol.[202] Hierbei setzt auch der Ansatz des „*power-to-liquid*“ an: Durch die Kopplung des Elektrizitätsnetztes mit der Synthese von Dimethylether, könnte er in Zukunft eine mögliche Energiespeicheroption darstellen, im Besonderen da die Synthese von DME aus CO und H_2 (Syngas) eine etablierte synthetische Route darstellt, die auch in einem Einschritt-Prozess umgesetzt werden könnte.[202,203]

Dimethylether bietet weitere Vorteile für verschiedenste Anwendungen. Er bildet keine Peroxide, ist löslich in Wasser, hat einen geringen Dampfdruck, sodass er leicht verflüssigt werden kann, biologisch einfach abbaubar, nicht umweltgefährdend, nicht Ozon-abbauend und nicht toxisch.[205,207]

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des kleinen Ethers wurde Dimethylether bisher jedoch nur in wenigen synthetischen Anwendungen verwendet. Das folgende Kapitel soll dazu eine kurze Übersicht geben.

2.3.1. Dimethylether in der Synthese

Über synthetische Anwendungen von Dimethylether wurde selten berichtet. Die meisten Anwendungen beziehen sich auf die spezifischen Eigenschaften, wie bspw. den geringen Schmelzpunkt von Dimethylether. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Isomerisation von 1-Naphthylsulfoxiden wurden bei –120 °C in Dimethylether,[208] von Terephthal-Aldehyd bei –142 °C in Dimethylether[209] und von Cyclohexanonen bei –183 °C[210] in einem Gemisch mit Dimethylether durchgeführt. Auch zur Stabilisierung und Synthese reaktiver Verbindungen wie β-Chloroethylborondichlorid (**99**),[211] Bortrifluorid (**100**),[205] Trimethoxyloxonium-Salzen (**101**)[212] und Disilylsulfid (**104**)[213] oder als grünes Lösungsmittel[214] wurde Dimethylether verwendet (Schema 2.3.3).



Schema 2.3.3: Übersicht über synthetische Anwendungen von Dimethylether.

In Bezug auf die Verwendung von Dimethylether in Lithiumalkylchemie wurde 1996 eine Studie von *Reich et al*. veröffentlicht, in der die Autoren mittels NMR-Spektroskopie erstmalig diastereomere Ether-Solvate in Dimethylether beobachteten, was die Beurteilung der Koordinationsfähigkeit verschiedener Liganden ermöglichte.[215] Im Jahr 2003 veröffentlichten die Gruppe außerdem eine Studie, in der *ortho*-substituierte Phenyllithiumderivate mit Amin- und Ether-Henkeln in Dimethylether synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht wurden.[216] Hier wurde eine geringere Lithium-Lösungsmittel-Assoziationskonstante für Dimethylether als für THF beobachtet. Im Jahr 1969 veröffentlichten außerdem *Bartlett et al*. eine Studie, in der der „Etherationsgrad“ von *iso*-Propyl-, *sec*-Butyl- und *n*-Butyllithium durch Dimethylether mittels Gasdruckuntersuchungen bestimmt wurde.[217] *Klumpp et al*. berichteten 1988 über die erfolgreiche Synthese des 1,2-Dilithioethans, das in Dimethylether bei –120 °C hergestellt wurde.[218]

Auch eine Suche für Dimethylether-Komplexe mit irgendeinem Metall in der CCDC-Datenbank (Februar 2026) ergab lediglich 11 Strukturen, die nicht im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind (Abbildung 2.3.1).[219]

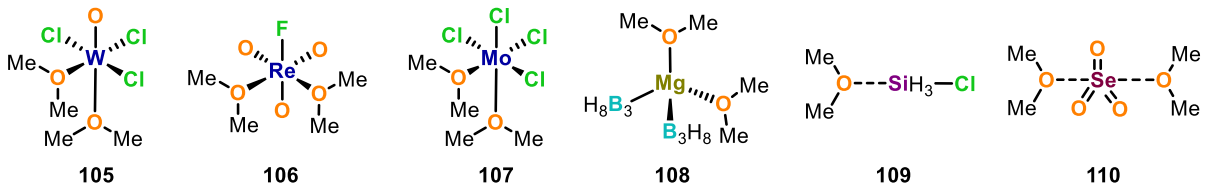


Abbildung 2.3.1: Übersicht über Auswahl von Festkörperstrukturen mit Dimethylether. Die Bindungsstriche geben keine elektronische Struktur wieder, sondern zeigen nur die geometrische Anordnung.

Dabei handelt es sich um einen Uran-Komplex,[220] einen Wolfram-Komplex (**105**),[221] drei Nickel-Komplexe,[222] drei Kupfer-Komplexe,[223] einen Molybdän-Komplex (**107**)[224] und einen

Rhenium-Komplex (**106**).[225] Als einziges Hauptgruppenmetall wurde ein Komplex mit Magnesium (**108**) isoliert.[226] Auch Wechselwirkungen im Festkörper zu Nichtmetallen wurden für ausgewählte Beispiele mit Dimethylether isoliert. Halosilane mit Dimethylether (**109**)[227] und eine Chalkogen-Brücke mit Selen (**110**)[228] wurde isoliert.

Die stark limitierten synthetischen Anwendungen und die geringe Zahl an erhaltenen Festkörperstrukturen mit Dimethylether stehen in starken Kontrast zur Verwendung von Dimethylether in quantenchemischen Rechnungen. Aufgrund der kleinen Molekülstruktur mit verringerten Parametern und geringer Zahl konfigureller Freiheitsgrade wird Dimethylether standardmäßig als Modell für synthetisch genutzte Ether wie THF oder Diethylether zur Verringerung der Rechenzeit verwendet. Aufgrund der Vielzahl an erschienen Beispielen wird hier der Fokus nur auf quantenchemische Berechnungen mit Lithium-Verbindungen gelegt.

Bindungsdissoziationsenergien von Alkalimetallkationen mit koordinierendem Dimethylether (n=1-4) wurden berechnet,[229] sowie die Aggregierungsenergien für Lithiumalkyl-aggregate,[230] gemischte Lithiumenolat-Aggregate[231] oder Lithiumhaloalkylcarbenoid-Aggregate.[232] Solvatationsenergien des Lithiumkations und von Lithiumalkylen wurden berechnet,[233] ebenso wie Säurekonstanten von Lithiumalkylen.[234] Zur Untersuchung der Struktur von gemischten Alkyllithium-Alkalimetallalkoxid-Aggregaten in etherischen Lösungen wurden Strukturen mit Dimethylether berechnet[235] und auch zur Berechnung von NMR-Kopplungskonstanten wurden Lithiumalkyl-Aggregate mit Dimethylether modelliert und optimiert.[236] Schließlich wurden Lithiumalkyl-Komplexe mit Dimethylether modelliert, um Isomerisierungsbarrieren[237] von enantiomeren Lithiumorganylen und Inversionsmechanismen[238] von Lithiumalkylen zu bestimmen oder um Mechanismen von klassischen Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen, wie Substitutionen,[239] Deprotonierungen[240] oder Carbolithiierungen[241] zu verstehen.

2.3.2. Stabilität von Dimethylether

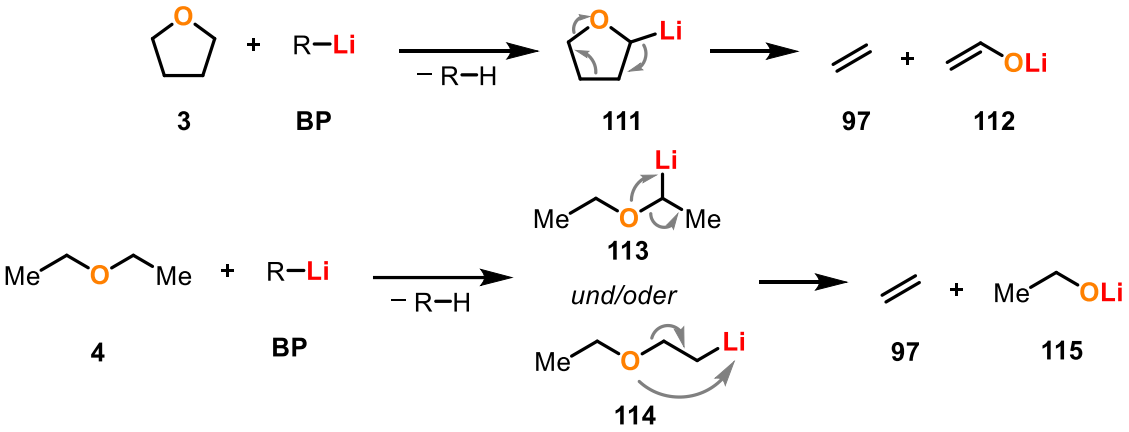
In Anwesenheit von Lithiumalkylen werden etherische Lösungsmittel deprotoniert und zersetzt.[242] Zur praktischen Verwendung der Lithiumalkyle in etherischen Lösungsmitteln im Laboralltag wurde die Halbwertszeit von verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Ethern untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Zersetzungsreaktion sowohl vom Ether als auch vom verwendeten Lithiumalkyl abhängt (Tabelle 2.3.1).[243]

Tabelle 2.3.1: Übersicht über Halbwertszeiten von verschiedenen Lithiumalkylen in THF und Diethylether.[243]

Lithiumalkyl	Lösungsmittel	–40 °C	–20 °C	0 °C	20 °C
tert-BuLi	THF	5.63 h	0.7 h		
	Diethylether		8.05 h	1.02 h	
sec-BuLi	THF		1.3 h		
	Diethylether		19.8 h	2.32 h	
n-BuLi	THF			17.3 h	1.78 h
	Diethylether				153 h

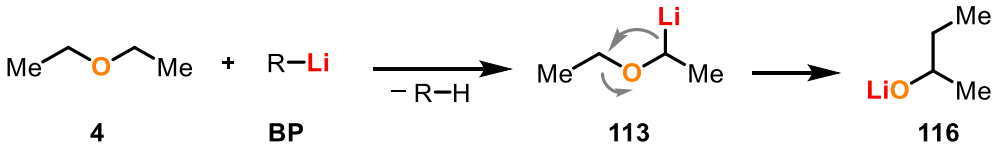
Um diese möglichen Nebenreaktionen zu vermeiden, werden Reaktionen mit Lithiumorganylen in etherischen Lösungsmitteln in gekühlten Reaktionsumgebungen durchgeführt. Beispielhaft sind die Zersetzungsreaktionen von THF und Diethylether in Schema 2.3.4 gezeigt. Zersetzungsprodukte wie das Addukt von *tert*-Butyllithium an Ethen nach Zersetzung in THF[244,245] oder gemischte Aggregate mit Lithiumethylenoxid (**113**)[244,246]

wurden isoliert. Obwohl die Zersetzung der lithiierten Verbindungen **112**, **114** und **115** schnell einsetzt, konnte die mono-lithiierte Spezies **112** nach Reaktion mit D_2O indirekt im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Es handelt sich also um eine intermediäre Verbindung.[247]



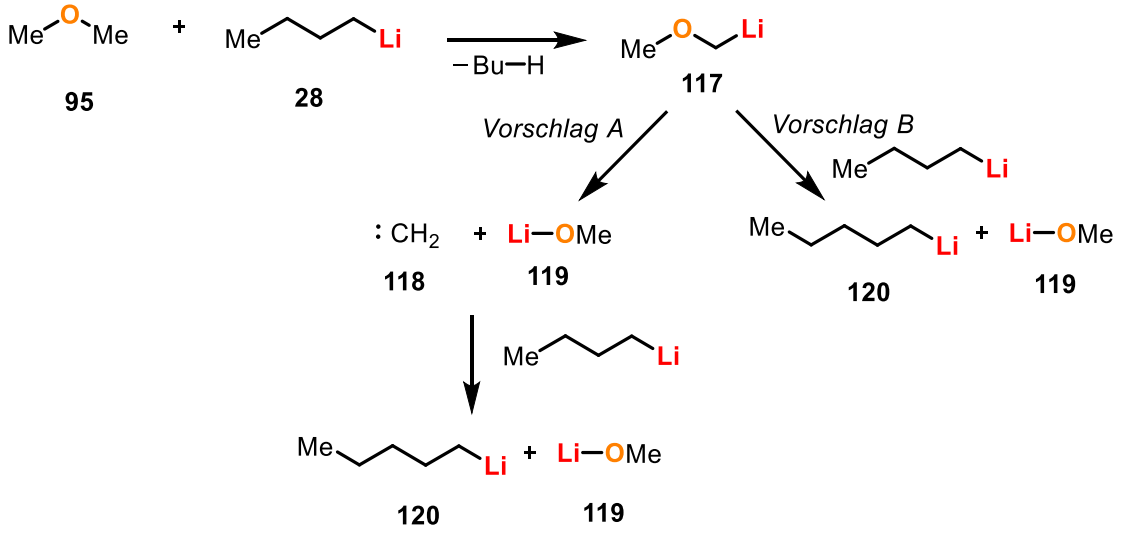
Schema 2.3.4: Zersetzungsreaktionen von THF (oben) und Diethylether (unten) mit Lithiumalkylen; R = org. Subst..[242,245]

Neben der Zersetzungsreaktion kann auch eine *Wittig*-Umlagerung stattfinden (Schema 2.3.5).[242]



Schema 2.3.5: *Wittig*-Umlagerung nach Deprotonierung von Diethylether.

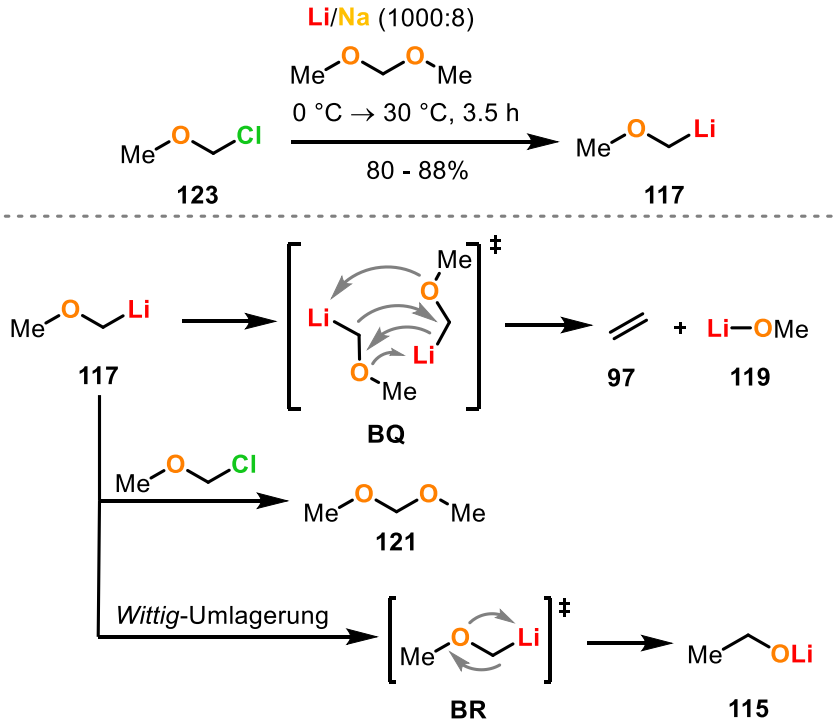
Bereits 1950 untersuchten *Ziegler* und *Gellert* auch die Reaktion von Dimethylether mit Butyllithium.[248] Dabei beobachteten sie, dass die Zersetzung von Dimethylether schneller abläuft als die des Diethylethers und fanden Lithiummethanolat und aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe (Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan) als Reaktionsprodukte (Schema 2.3.6).



Schema 2.3.6: Reaktionsgleichungsschema zur Deprotonierung von Dimethylether nach *Ziegler* und *Gellert*.[248]

Diese Beobachtung erklärten die Autoren zunächst mit der Deprotonierung des Dimethylethers durch das Lithiumalkyl. In einem weiteren Schritt schlagen sie die Zersetzung zu Methylen und Lithiummethanolat vor, das sich dann in die Li–C-Bindung einschiebt (Vorschlag A in Schema 2.3.6) oder die Reaktion von Butyllithium mit lithiiertem Dimethylether direkt zu Amyllithium und Lithiummethanolat (Vorschlag B in Schema 2.3.6).[248] Die Entstehung der höheren Alkane lässt sich dann durch analoge Folgereaktionen mit dem Amyllithium erklären.

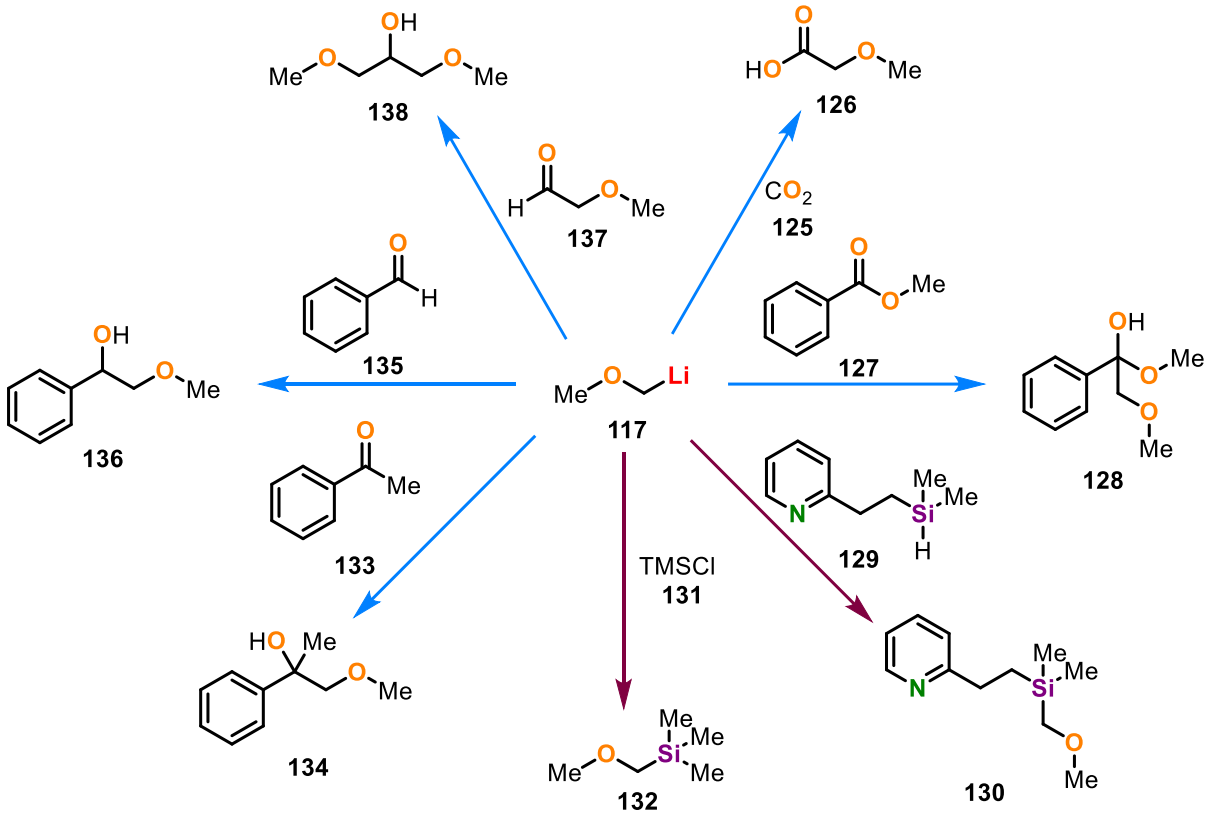
Um den Mechanismus der Deprotonierung weiter zu verstehen, untersuchten *Schöllkopf et al*. 1967 die gezielte Synthese des intermediär gebildeten Methoxymethyllithiums (**117**) (Schema 2.3.7).[249] Während sie berichten, dass die „Tieftemperatur-Metallierung des Dimethylethers mit Butyllithium nicht gelang“, fanden sie, dass der Halogen-Lithium-Austausch an Chlormethyl-methylether mit Lithium Methoxymethyllithium (**117**) in Dimethoxymethan in 80%iger Ausbeute bildet. Sie beobachteten, dass **117** in Dimethoxymethan bei –70 °C stabil ist, aber bei 0 °C zerfällt. Die analoge Reaktion in Diethylether und THF hingegen verläuft nicht erfolgreich, da hier die Bildung von **117** erst bei zu hohen Temperaturen abläuft und **118** daher direkt zerfällt. Hier wurden Ethen (**98**), Dimethoxymethan (**121**), Methanol (**94**) und Ethanol (**122**) als Hauptprodukte gebildet, sodass die Autoren von dem Zerfall von **117** über den in Schema 2.3.7 gezeichneten Übergangszustand ausgehen. Gegen die Entstehung von intermediärem Methylen wie in Vorschlag A von *Ziegler* und *Gellert* spricht, dass in Gegenwart von Cyclohexen keine Addition des Carbens an dessen Doppelbindung beobachtet wurde.



Schema 2.3.7: Reaktionsgleichung zur Synthese von Methoxymethyllithium (**117**) aus Chlormethyl-methylether (**123**) (oben); Reaktionsschema zur Erklärung der beobachteten Nebenprodukte der Zersetzung von Methoxymethyllithium (**117**) (unten).

In einer Arbeit von *Verma et al.* aus dem Jahr 2010 wird berichtet, dass die analoge Reaktion mit Brommethyl-methylether nicht abläuft, wohingegen sich die auf *Still*[250] basierende Transmetallierung der analogen Zinnverbindung **124** erfolgreich bildet.[251] Hier wurde **117** bei –78 °C in THF mit verschiedenen Estern umgesetzt.[251]

Auch in weiteren synthetischen Umsetzungen stellte sich Methoxymethyllithium bereits als hilfreicher Synthesebaustein für die organischen Chemie heraus (Schema 2.3.8). So wurden Additionen des Lithiumalkyls an C=O-Doppelbindungen von Estern, Ketonen, Aldehyden oder CO_2 durchgeführt, sowie Substitutionen an Silicium-Zentren.[249,251–253]



Schema 2.3.8: Übersicht über durchgeführte Reaktionen mit Methoxymethyllithium (**117**).[249,251–253] Reaktionspfeile von Additionen an C=O-Doppelbindungen sind blau, solche von Substitutionen rot gefärbt.

3. Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollen neue Erkenntnisse über die **mechanistischen Teilschritte der anionischen Polymerisation** erhalten werden. Die anionische Polymerisation ist eine Standardtechnik zur gezielten Synthese von Polymeren, die bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt ist. Trotz der **breiten Anwendung** in der Industrie und akademischen Forschung ist der **Mechanismus der anionischen Polymerisation** noch **nicht** vollständig **verstanden**.

Um einen neuen Beitrag zum Verständnis dieser Fragestellung zu leisten, soll hier in einem **innovativen Ansatz** das **Intermediat** (**139**) der anionischen Polymerisation **isoliert** und **charakterisiert** werden. Die Isolierung eines Intermediats der anionischen Polymerisation wurde bisher keiner allumfassenden Studie unterzogen. Die in der Arbeit erfolgte Isolierung dieser **molekularen organometallischen Verbindung** sollte die **getrennte** und **gezielte Untersuchung** der **beiden Teilschritte** der Polymerisation unabhängig voneinander ermöglichen und somit neue Einblicke in deren Ablauf liefern.

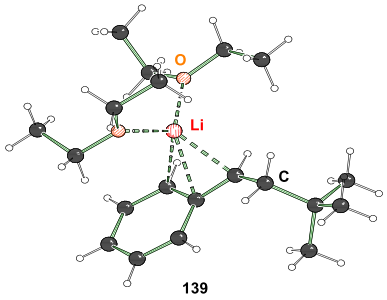
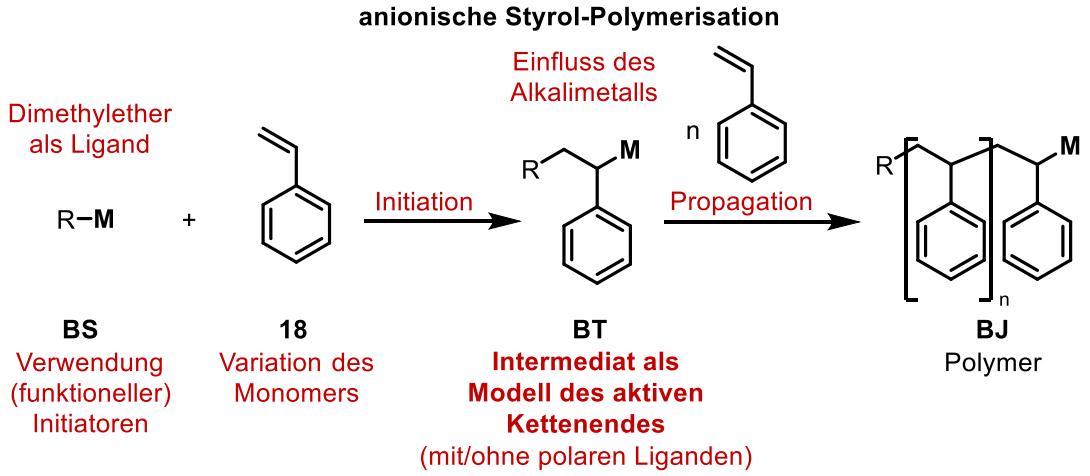


Abbildung 3.1: Erstes isoliertes Intermediat der anionischen Styrol-Polymerisation, wie in dieser Arbeit erhalten.



Schema 3.1: Übersicht über Untersuchungsgegenstände dieser Arbeit am Beispiel der anionischen Styrol-Polymerisation.

Neben der gezielten Untersuchung der beiden Teilreaktionen sollen **aufbauend auf** dem erhaltenen **Intermediat** weitere Faktoren, wie der Einfluss des **Alkalimetall-Gegenions**, des verwendeten **Monomers** oder des (**funktionellen**) **Initiators** untersucht werden. Damit soll eine **Methode etabliert** werden, die **Reaktivitäten auf Grundlage des strukturellen Verständnisses des Intermediats ableitet** und dieses traditionell organometallische Vorgehen so **erstmalig für polymerchemische Fragestellungen anwendet**. Während dieser **interdisziplinären Studie** sollen verschiedene **moderne Analytik-Methoden** angewendet werden. Die Untersuchung der isolierten Intermediate soll im Festkörper mittels **Einkristallröntgenstrukturanalyse** und in Lösung mittels **NMR-Spektroskopie** erfolgen. Reaktivitäten sollen durch ***in situ*** **FT-IR-Spektroskopie** und *Tracking* des Reaktionsfortschritts mittels **GC/EI-MS** bzw. GC/FID untersucht werden und durch zusätzliche **quantenchemische Rechnungen** nachvollzogen werden.

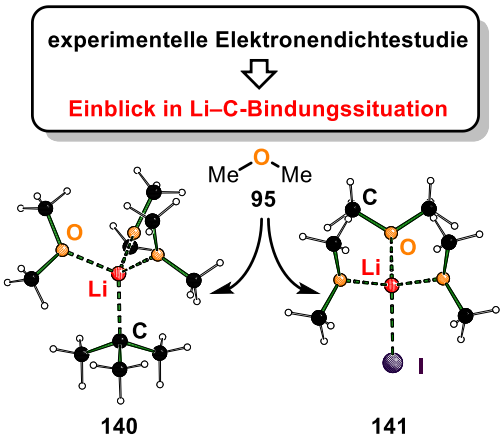


Abbildung 3.2: Die im Rahmen dieser Arbeit erstmalige experimentelle Verwendung von DME für Lithiumorganyle soll neue Einblicke in die Bindungssituation ermöglichen.

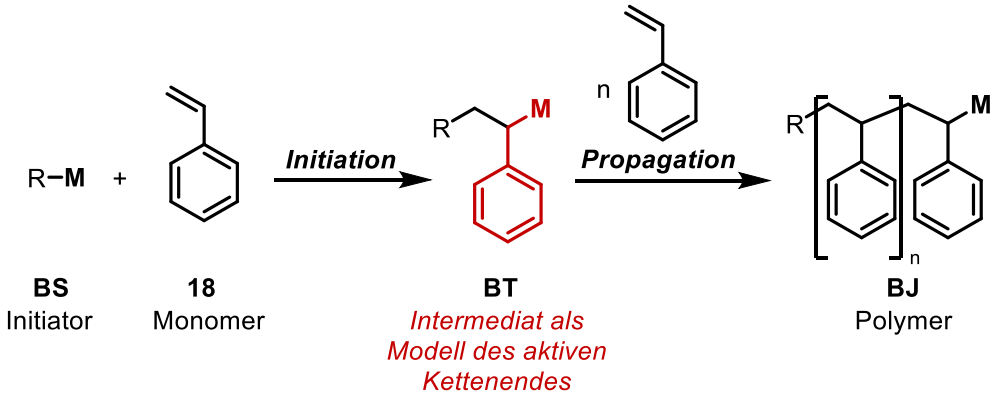
Neben der Untersuchung des Prozesses der Polymerisation soll zusätzlich ein **tieferer Einblick** in die chemische Stoffklasse der Verbindungen während der Polymerisation, den **Lithium-organylen**, erhalten werden. Hierzu bietet sich die Untersuchung der klassisch verwendeten Lithiumalkyl-Initiatoren an. Diese sollten so erstmalig **experimentell** mit dem **kleinsten Ether**, **Dimethylether**, untersucht werden, sodass **prototypische Modell-Systeme** erhalten werden können. Da die Qualität der erhaltenen Kristalle eine **hochaufgelöste Einkristallröntgen-strukturanalyse** ermöglichten, sollten in einem Kooperationsprojekt **experimentelle Elektronen-dichtestudien** durchgeführt werden, die einen **Einblick in die Bindungssituation** ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen also **vielfältige chemische Forschungsfelder zusammengeführt** und interdisziplinär behandelt werden, sodass ebenso **vielseitige Kooperationsprojekte** mit Experten aus den Bereichen der **Polymerchemie** oder der **Strukturaufklärung** bearbeitet werden sollen.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Monoadditionsprodukte der anionischen Styrol-Polymerisation

Im Hauptprojekt der vorliegenden Arbeit wurden Intermediate von anionischen Polymerisationen synthetisiert, isoliert und untersucht mit dem Ziel den Mechanismus der anionischen Polymerisation weiter aufzuklären. Trotz der hohen industriellen Relevanz dieses Prozesses und der langjährigen Geschichte wurden diese Intermediate selten hergestellt, ausschließlich in Lösung untersucht und keiner allumfassenden Studie unterzogen.



Schema 4.1.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Isolierung und Untersuchung des Intermediats ermöglicht die Untersuchung der Bildungsreaktion (Initiation) und der Weiterreaktion (Propagation), wobei das Intermediat als Modell des aktiven Kettenendes dient; R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

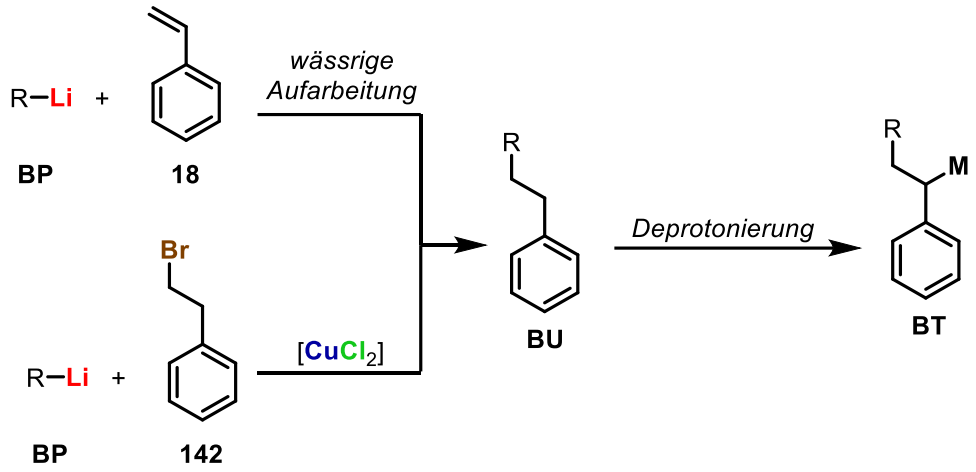
Dabei und im Folgenden wird als „Intermediat“ das formale Monoadditionsprodukt eines Alkalimetallorganyls an ein Monomer bezeichnet (Schema 4.1.1). Dessen Isolierung und Studie ermöglicht also zum einen die Untersuchung der Bildungsreaktion (*Initiation*) und zum anderen dessen Weiterreaktion mit anderen Monomeren in anschließenden Carbolithiierungsschritten (*Propagation*). Da angenommen werden kann, dass die Polymerkette einen untergeordneten Einfluss auf die Reaktion hat und das aktive Kettenende die Reaktivität bestimmt, ist das isolierte Intermediat zugleich auch das Modell der aktiven Polymerkette und bestimmt die Reaktivität jedes Teilschritts der Propagation.

Um Einblicke in den Mechanismus der anionischen Styrol-Polymerisation zu erlangen, spielt das Intermediat **BT** also eine zentrale Rolle. Aus diesem Grund soll in dem ersten Kapitel dieser Arbeit die Leitfrage gestellt werden:

Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation möglich?

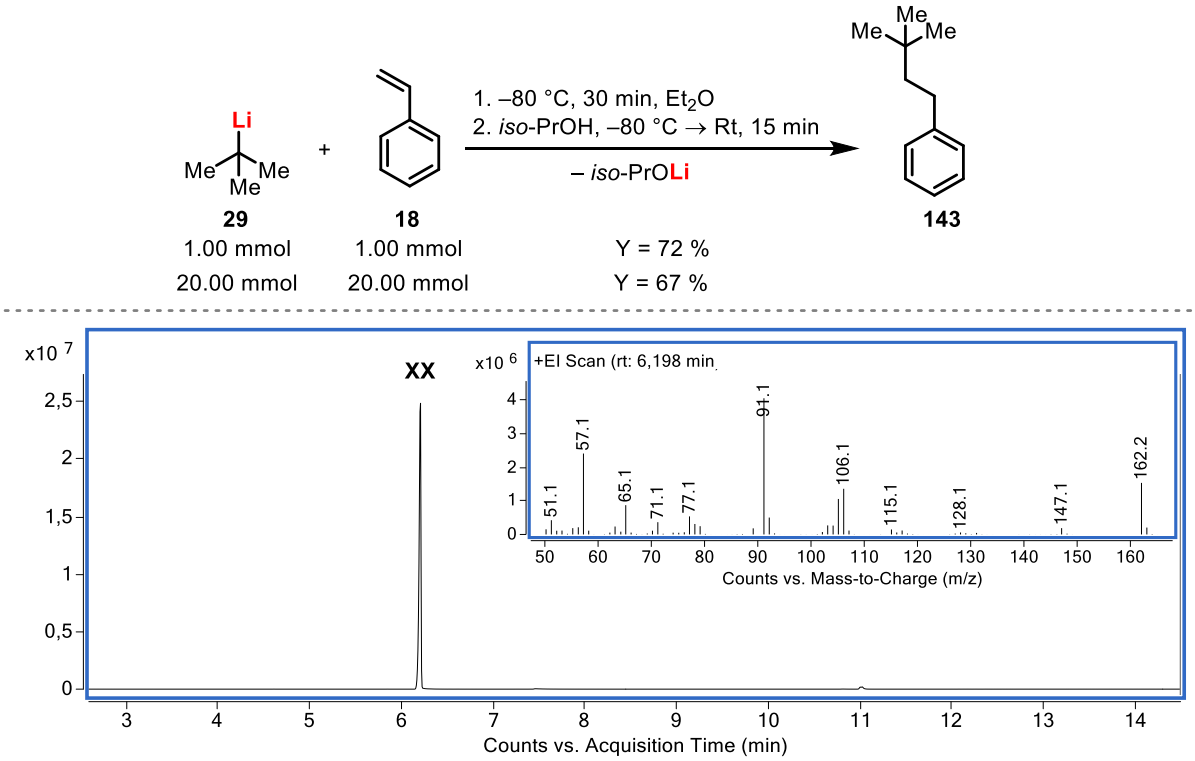
4.1.1. Synthese der Monoadditionsprodukte

Um möglichst flexibel verschiedene Intermediate herstellen zu können, wurden zunächst Synthesewege zur Verknüpfung eines Initiator-Substituenten (R in Schema 4.1.1) mit dem Phenylring geprüft. Die direkte Carbolithiierung von Styrol mit *tert*- und *n*-Butyllithium, sowie die $CuCl_2$ katalysierte Kreuzkupplung aus einem Lithiumalkyl und 2-Bromethylbenzol (**142**) wurde getestet (Schema 4.1.2). Anschließend sollten die so hergestellten protonierten Monoadditionsprodukte deprotoniert werden, um die Intermediate **BT** zu erhalten.



Schema 4.1.2: Übersicht über geplante Synthesewege zur Herstellung der Intermediate **BT**; R = org. Subst.; M = Li, K.

Zunächst wurde daher die von *Taylor et al.* beschriebene Vorschrift zur Synthese des Monoadditionsproduktes von *tert*- und *n*-Butyllithium an Styrol getestet (Schema 4.1.3).[110] Dazu wurde *tert*-Butyllithium bei –80 °C in einem 1:1-Verhältnis in Diethylether zu Styrol gegeben und die Reaktionslösung nach 30 Minuten Rühren bei –80 °C wässrig aufgearbeitet.

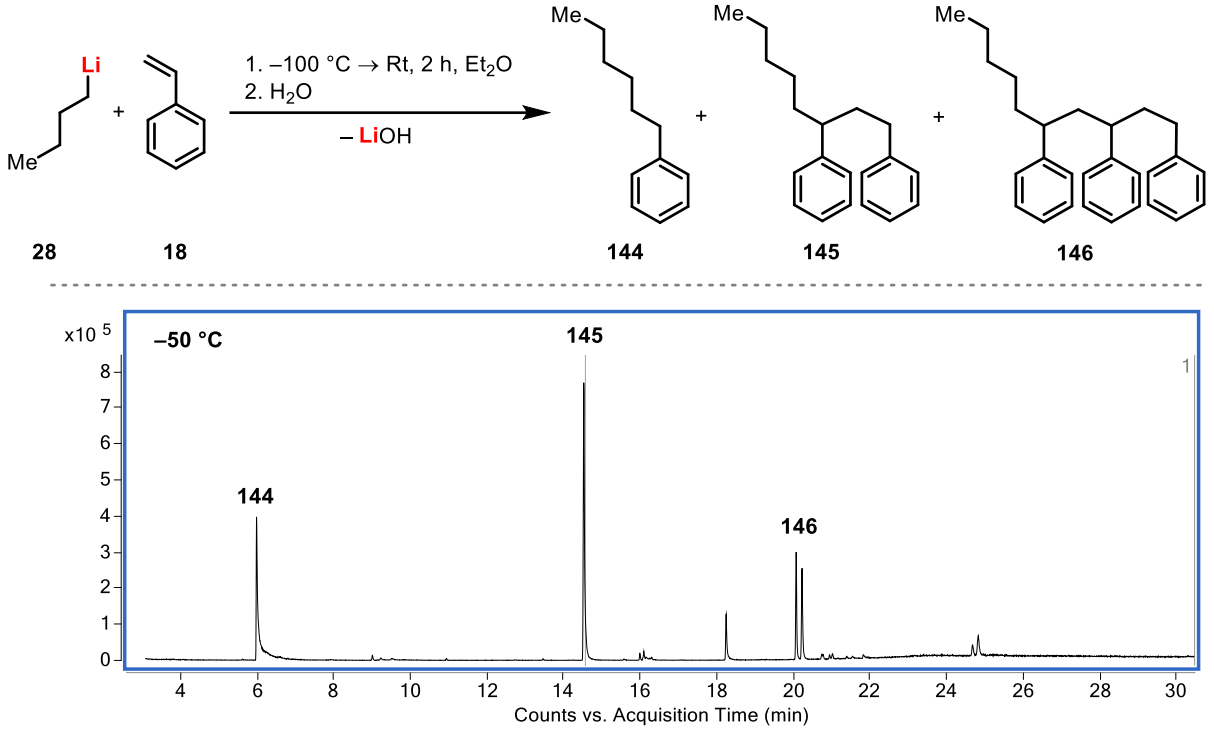


Schema 4.1.3: Reaktionsgleichung zur Synthese von **143** (oben) und Gaschromatogramm der Reaktion mit Massenspektrum für **143** (unten).

Die Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol ergab wie bereits beschrieben nur das Monoadditionsprodukt **143** in sehr guter Selektivität mit guter Ausbeute von 72% bei einer Ansatzgröße von 1.00 mmol. Auch die Skalierung der Reaktion auf einen Maßstab von 20.00 mmol konnte erfolgreich durchgeführt werden und ergab Verbindung **143** in guter Ausbeute von 67%. Verbindung **143** konnte ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet werden und die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[111]

Da die Autoren über die Bildung geringer Mengen Diadditionsprodukt in der Reaktion mit *n*-Butyllithium berichten, wurde außerdem *n*-Butyllithium bei –100 °C in einem 1:1-Verhältnis in Diethylether zu Styrol gegeben und die Reaktionslösung bis auf Raumtemperatur erwärmt. Während der Reaktion wurden jeweils geringe Mengen entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht.

Im Gegensatz zur Addition von *tert*-Butyllithium wurden bei der Addition von *n*-Butyllithium bei –80 °C keine Carbolithiierungsprodukte beobachtet. Bei –60 °C wurden erste Additionsprodukte beobachtet und bei –50 °C konnten im Gaschromatogramm der Reaktionslösung zwar das Monoadditionsprodukt **144**, aber auch bereits das Diadditionsprodukt **145** und das Triadditionsprodukt **146** beobachtet werden (Schema 4.1.4).



Schema 4.1.4: Reaktionsgleichung zur Addition von *n*-Butyllithium an Styrol (oben) und Gaschromatogramm der Reaktion bei –50 °C (unten).

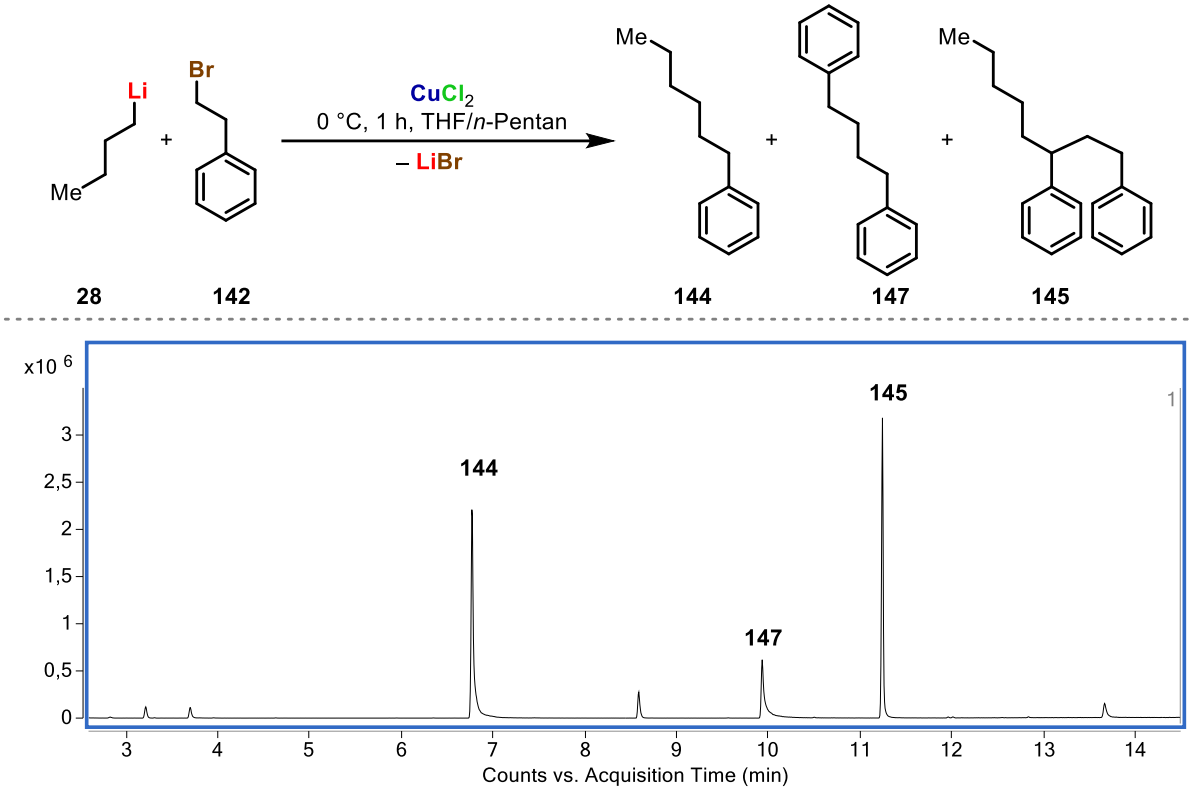
Aufgrund der Bildung weiterer Propagationsprodukte bereits bei tieferen Temperaturen kann nicht von einer selektiven Bildung von **144** bei –25 °C ausgegangen werden, da die Propagationsreaktion unter den verwendeten Bedingungen offensichtlich konkurrenzfähig zur Initiation ist. Weitere Versuche die Initiationsreaktion bezüglich der Selektivität des Monoadditionsprodukts zu optimieren, können Kapitel 4.3.2 entnommen werden.

Die Addition von Lithiumalkylen bei –80 °C in Diethylether zur Bildung des Monoadditionsproduktes an Styrol ist also nicht für alle Lithiumalkyle ohne weiteres übertragbar. Wir bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, hängt die Reaktivität der Initiationsreaktion vom Lithiumalkyl und dem verwendeten Lösungsmittel ab.

Um weitere protonierte Monoadditionsprodukte zu synthetisieren, wurde außerdem die $CuCl_2$-katalysierte Kreuzkupplung von den Lithiumalkylen *n*-Butyllithium und Trimethylsilylmethyllithium und 2-Bromethylbenzol untersucht. Dabei handelt es sich um kommerziell verfügbare Lithiumalkyle, die probeweise die protonierten Intermediate zugänglich machen sollen, mit dem Ziel ggfs. weitere anspruchsvollere Substituenten

einzuführen. Der Zugang zu Verbindung **144**, der nicht über die direkte Carbolithiierung möglich war, soll so hergestellt werden. Außerdem wurde Trimethylsilylmethyllithium als weiteres bereits funktionalisiertes Reagenz gewählt, da aufgrund der α-Silicium-Substitution des Carbanions auch bereits eine geringe Reaktivität in Carbolithiierungen festgestellt wurde und somit keine selektive Bildung des entsprechenden Monoadditionsprodukts erwartet werden kann.[121]

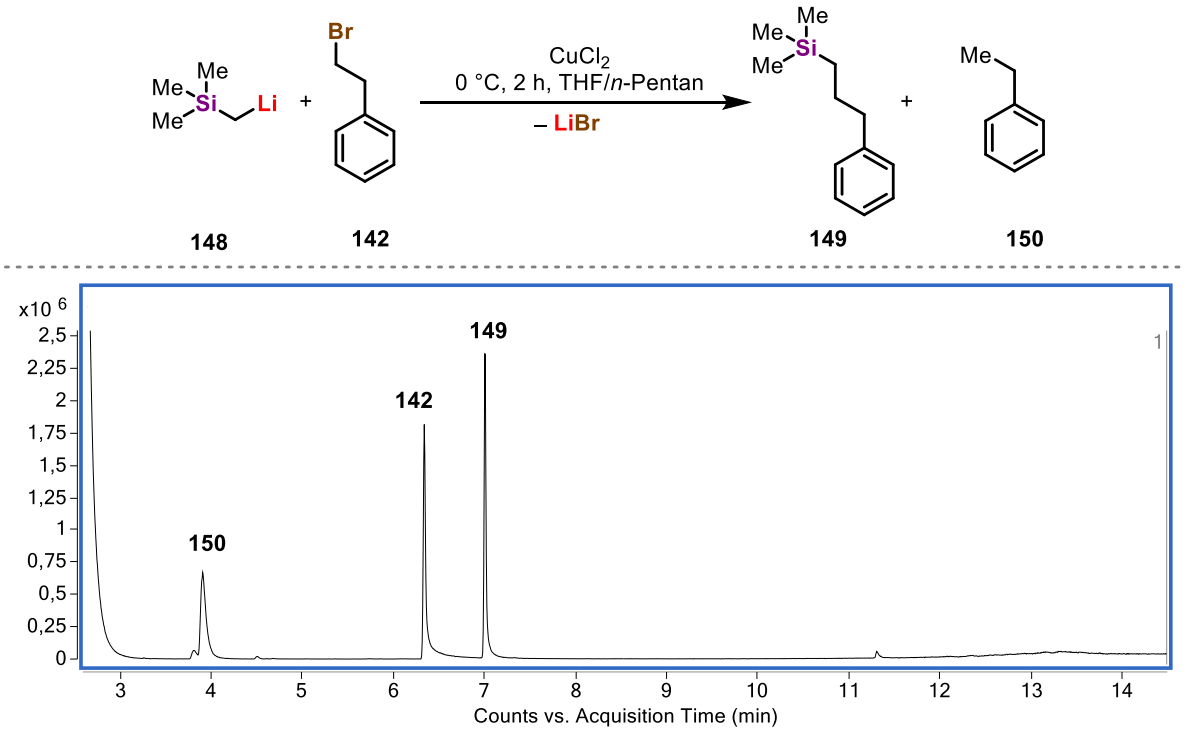
Aufbauend auf einer Studie von *Cahiez et al*.[254] wurde die $CuCl_2$-katalysierte Kreuzkupplung von *n*-Butyllithium und 2-Bromethylbenzol in THF bei 0 °C durchgeführt (Schema 4.1.5). Um Nebenreaktionen, wie Lithium-Halogen-Austausch-Reaktionen zu unterdrücken, wurde eine geringe Konzentration von *n*-Butyllithium durch Zugabe einer in *n*-Pentan verdünnten Lösung über eine Stunde mittels einer Spritzenpumpe zugegeben.



Schema 4.1.5: Reaktionsgleichung zur Kreuzkupplung von *n*-Butyllithium (**28**) mit 2-Bromethylbenzol (**142**) (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung nach einer Stunde (unten).

Die anschließende Analyse der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS zeigte, dass sich neben dem gewünschten Kupplungsprodukt **144** vor allem auch die Nebenprodukte **147** und **145** bildeten. Dabei ist **147** auf einen Lithium-Halogen-Austausch des 2-Bromethylbenzols (**142**) zurückzuführen, das in einer anschließenden Substitutionsreaktion mit einem weiteren Äquivalent 2-Bromethylbenzol reagiert. Die Bildung von **145** könnte beispielsweise auf eine Lithium-Hydrid-Eliminierung von gebildetem 2-Lithiumethylbenzol zu Styrol zurückzuführen sein, das anschließend mit *n*-Butyllithium initiiert wird und das zweifache Additionsprodukt **145** bildet. Trotz des erhaltenen Reaktionsgemisches konnte nach fraktionierter Kugelrohrdestillation **144** als farbloses Öl erhalten werden.

Die $CuCl_2$-katalysierte Kreuzkupplung von Trimethylsilylmethyllithium und 2-Bromethylbenzol wurde analog durchgeführt, wobei die Zutropfdauer jedoch bereits auf 2 Stunden erhöht wurde, um die beobachtete Bildung der Nebenprodukte weiter zu minimieren (Schema 4.1.6).



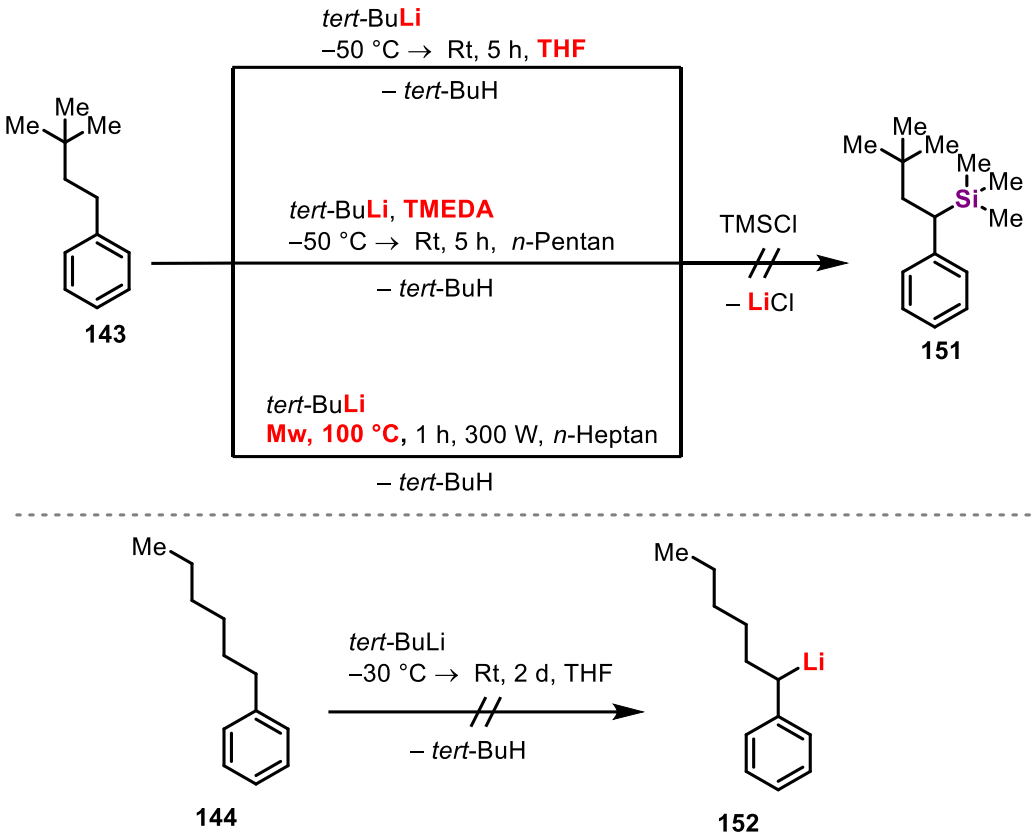
Schema 4.1.6: Reaktionsgleichung zur Kreuzkupplung von Trimethylsilylmethyllithium (**148**) mit 2-Bromethylbenzol (**142**) (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung nach drei Stunden (unten).

Das erhaltene Gaschromatogramm bestätigt die Bildung des gewünschten Kupplungsproduktes, wobei neben Ethylbenzol keine weiteren Nebenprodukte beobachtet wurden. Jedoch wurde kein vollständiger Umsatz des 2-Bromethylbenzol (**142**) erreicht. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte **149** ebenfalls als farbloses Öl erhalten werden.

Zur synthetischen Nutzung dieses Ansatzes sollten in zukünftigen Studien weitere Optimierungen durchgeführt werden. Dabei ist die weitere Verlängerung der Zutropfzeit des Lithiumalkyls ein möglicher Ansatz. Auch die Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel und Chloralkanen als Kupplungsreagenzien wurden in Literaturstudien als vielversprechende Modifikationen zu dem hier verwendeten Vorgehen beschrieben.[255]

4.1.2. Metallierung der Monoadditionsprodukte

Zunächst sollte nun der nächste Schritt, die Metallierung der protonierten Monoadditionsprodukte, den Zugang zu den Intermediaten der anionischen Styrol-Polymerisation ermöglichen. Dazu wurden verschiedene Deprotonierungsstrategien gewählt (Schema 4.1.7).



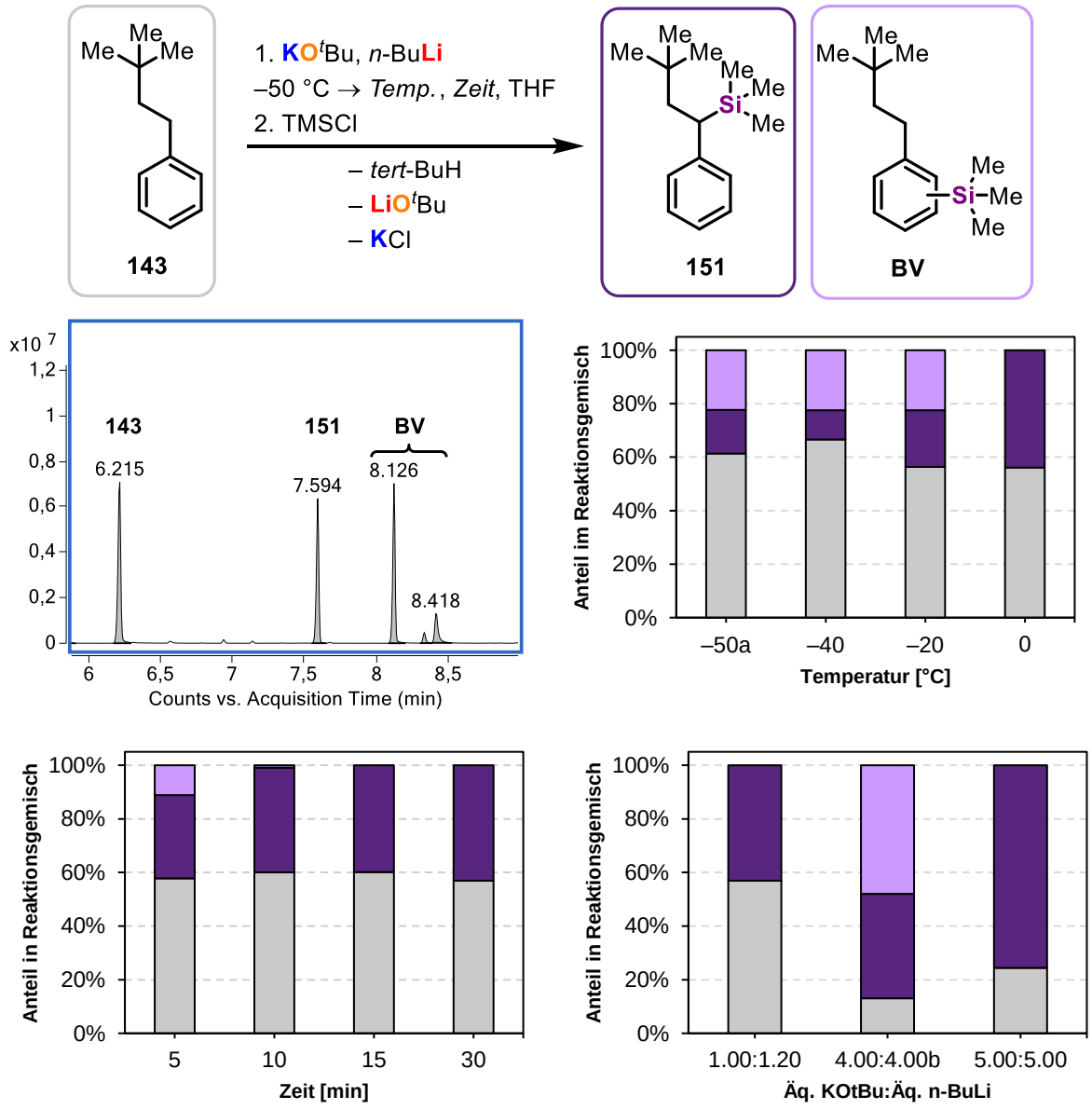
Schema 4.1.7: Reaktionsgleichungen zur Deprotonierung von **143** (oben) und **144** (unten) mit *tert*-Butyllithium.

Jedoch führte weder der klassische Ansatz zur Deprotonierung von **143** in polaren Lösungsmitteln (THF) oder mit polaren Additiven (TMEDA), noch die Deprotonierung mittels einer Labormikrowelle in apolaren Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen zur Metallierung von **143**. In keinem der beschriebenen Fälle wurde eine Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet und nach anschließender Zugabe des Elektrophils TMSCl konnte für keine der Reaktionen die TMS-substituierte Verbindung **151** mittels GC/EI-MS nachgewiesen werden. Auch die analoge Metallierung von **144** in THF zeigte keine Rotfärbung der Lösung, sodass nicht von einer Deprotonierung ausgegangen werden kann. Die unerfolgreiche Metallierung von **143** ist also nicht dem sterisch anspruchsvollem *tert*-Butyl-Substituenten zuzuschreiben. Die herausfordernde Deprotonierung von benzylischen Kohlenstoffzentren ist bekannt und wurde auch in anderen Studien beobachtet.[256,257,258] Diese Tatsache ist jedoch gleichzeitig auch eine Voraussetzung einer erfolgreichen anionischen Polymerisation: Wenn die Metallierung der benzylischen Zentren, die innerhalb der Polymerkette gebildet werden, leicht unter Polymerisations-Bedingungen möglich wären, würde es zu Abbruch- und Kettentransferreaktionen führen, die die Molmassenverteilung und den lebenden Charakter der Polymerisation negativ beeinflussen würden.

Eine weitere Möglichkeit zur Metallierung des benzylischen Kohlenstoffzentrums stellt die Verwendung von *Lochmann-Schlosser*-Basen dar.[257,259] Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Lithiumorganylen mit Alkalimetallalkoxiden (M = Na, K, Rb, Cs), im klassischsten Fall um ein Gemisch aus *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat. *Schlosser*[260] und *Lochmann et al.*[261] beobachteten unabhängig voneinander, eine erhöhte Reaktivität dieser Mischung in Metallierungsreaktionen im Vergleich zum reinen Lithiumalkyl. Die Studie dieses Gemisches, des gebildeten Aggregats und das Verständnis der Reaktivität ist Gegenstand

zahlreicher Untersuchungen. Dabei zeigte sich, dass die Stöchiometrie der Reagenzien essenziell für die Bildung eines reaktiven Aggregats ist.[262]

Daher wurde im Folgenden die Metallierung von **143** mittels *Lochmann-Schlosser*-Base untersucht (Schema 4.1.8).



Schema 4.1.8: Reaktionsgleichung zur Deprotonierung von **143** mittels *Lochmann-Schlosser*-Base (oben). Ausschnitt eines *Gas*chromatogramms der Reaktion mit Zuordnung der gebildeten Produkte (Mitte links). Diagramme zum Anteil des Reaktionsgemisches, bestehend aus **143**, **151** und **BV**, erhalten durch Integration der im Gaschromatogramm beobachteten Signale, unter Variation der Temperatur (Mitte rechts; Äq. KO^{t}Bu:*n*-BuLi 1.00:1.20; Probenentnahme unter Aufwärmen auf Raumtemperatur), der Zeit (unten links; Äq. KO^{t}Bu:*n*-BuLi 1.00:1.20; *T* = Rt) und der Äquivalente der *Lochmann-Schlosser*-Base (unten rechts; *t* = 30 min; *T* = Rt). Die Anteile wurden aus dem prozentualen Vergleich der Flächen der GC/EI-MS-Diagramme berechnet, sie sollen keine absoluten Werte, sondern den erhaltenen Trend der Optimierungen darstellen. [a]Reaktionszeit 1h; [b]*t* = 10 min; *T* = 0 °C.

Zunächst wurde dazu Verbindung **143** mit KO^{t}Bu und *n*-Butyllithium (2.75 Äq.: 3.00 Äq.) in THF bei –50 °C umgesetzt. Nach 1.5 Stunden wurde TMSCl hinzugegeben und das Reaktionsgemisch analysiert (siehe Gaschromatogramm in Schema 4.1.8). Dabei wurden neben Verbindung **143** auch insgesamt vier Peaks erhalten, deren Massenspektrum auf ein

TMS-substituiertes Derivat von **143** hinweist. Durch später beschriebene Einkristallröntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopische Untersuchungen (Kapitel 4.2.4) kann der Peak bei 7.59 Minuten dem in Benzyl-Position silyliertem Derivat **151** zugeordnet werden, sodass angenommen werden kann, dass die übrigen Peaks Isomeren entsprechen, die am Phenylring deprotoniert wurden (**BV**). Daraufhin wurde die Reaktion bezüglich der Variation der Temperatur, der Reaktionszeit und den verwendeten Äquivalenten der *Lochmann-Schlosser*-Base untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass höhere Temperaturen nicht zu höheren Umsätzen von **143** führen. Auch innerhalb des Zeitintervalls von 5–30 Minuten ist der Umsatz unabhängig von der Reaktionszeit. Jedoch ist die Selektivität zur Bildung des in Benzylposition lithiierten Derivats sowohl temperatur- als auch zeitabhängig. Bei tieferen Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten bilden sich die am Phenylring deprotonierten Produkte in größerer Menge. Dies deutet, darauf hin, dass die Metallierung am Phenylring kinetisch bevorzugt ist, während die Metallierung in Benzylposition thermodynamisch bevorzugt ist, was durch die Resonanzstabilisierung des Benzylanions auch rationalisiert werden kann. Da die Reaktionsproben zum Screening der Zeit-Abhängigkeit aus dem gleichen Reaktionskolben entnommen wurden, ist außerdem anzunehmen, dass die metallierte Phenyl-Verbindung *in situ* in die Benzyl-Verbindung durch Deprotonierung umgewandelt werden kann.

Mit den nun optimierten Reaktionsbedingungen (Äq. KO^{t}Bu:*n*-BuLi 5.00:5.00, t = 15 min; T = Rt) wurde auch Verbindung **144** metalliert. Nach Umsetzen der Reaktionslösung mit TMSCl wurde im Gaschromatogramm ein hoher Umsatz von ca. X = 94% mit einer guten Selektivität von ca. S = 78% bezüglich des Benzyl-substituierten Produkts erhalten. Auch hier stellen die erhaltenen Werten jedoch nur einen Trend und keine absoluten quantitativen Aussagen dar.

Um nun die metallierten Verbindungen zu isolieren, wurden die Verbindungen **143** und **144** nach den optimierten Bedingungen metalliert und anschließend bei –80 °C gelagert. Während für das *n*-Butylsubstituierte Derivat **144** keine Kristallisation beobachtet werden konnte, wurden nach einer Nacht rote Kristalle der metallierten Spezies von **153** erhalten (Abbildung 4.1.1).

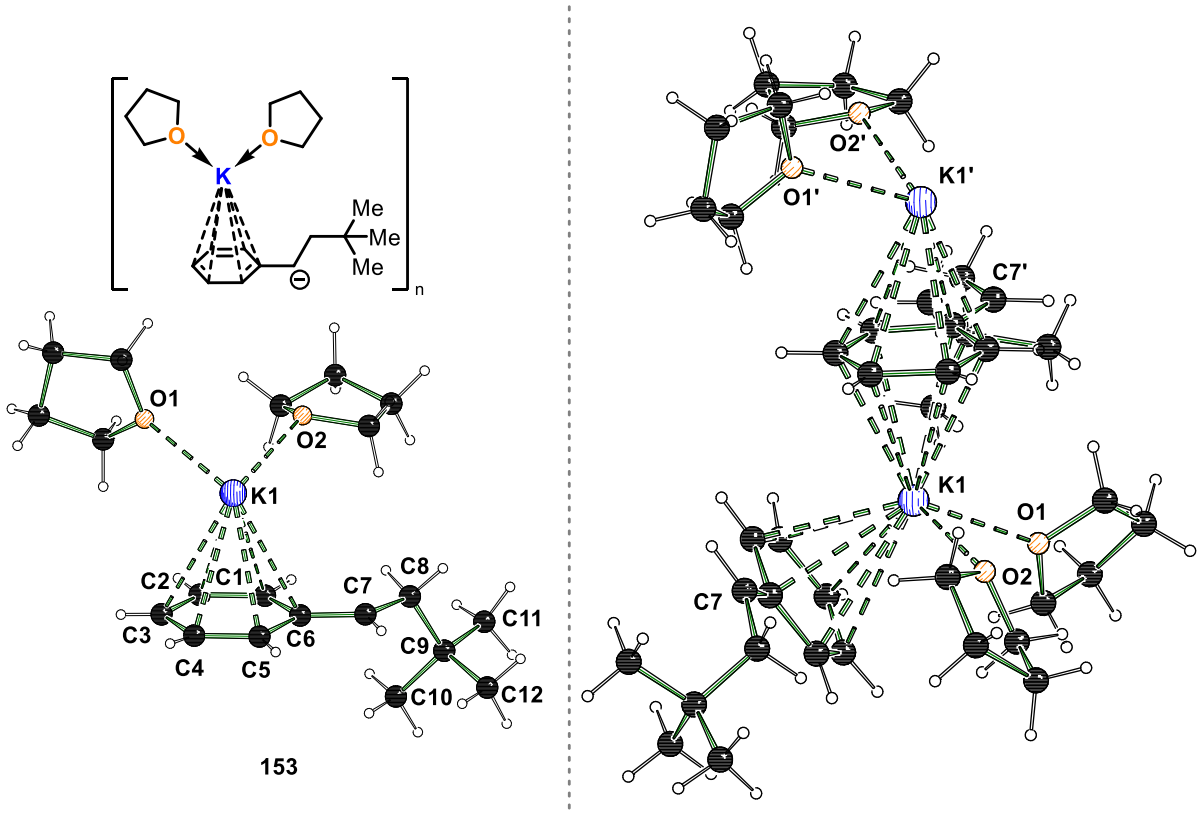


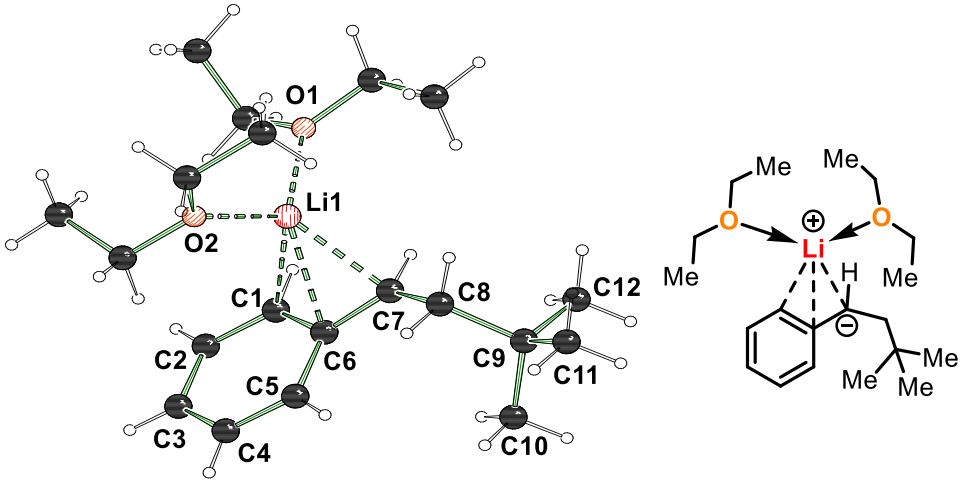
Abbildung 4.1.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **153** im Kristall. Zur Veranschaulichung sind die Fehlordnungen des Rings und der aliphatischen Seitenkette nicht abgebildet. H7 wurde frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.682 (2), K1–O2 2.676(2), K1–C7 3.913(4), K1–C7' 4.143(4), K1–C6 3.156(4), K1–C6' 3.249(4), C1–C2 1.380(7), C1–C6 1.446(7), C2–C3 1.403 (11), C3–C4 1.410(10), C4–C5 1.376(8), C5–C6 1.448(7), C6–C7 1.379(6), C7–C8 1.490(5), C7–H7 1.01(4); C6–C7–C8 124.5(4), C6–C7–H7 114(2), O2–K1–O1 77.69(7), C6–K1–C6' 136.11(5); ' 1–x, –0.5+y, –0.5–z.

Verbindung **153** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem. Es handelt sich um ein Koordinationspolymer, in dem die asymmetrische Einheit aus einem Molekül des carbanionischen Restes, einem Kaliumkation und zwei THF-Molekülen besteht. Das Kaliumzentrum wird von jeweils zwei Phenylringen durch eine η_6-Koordination koordiniert, sowie durch zwei Sauerstoffzentren der THF-Moleküle. Das Koordinationspolymer setzt sich dabei in einer zick-zack-artigen Anordnung entlang der [010]-Achse durch den Festkörper fort. Die Phenylringe sind dabei zueinander gewinkelt angeordnet, wobei der Winkel zwischen zwei Normalen der Phenylringe 56.0(3)° entspricht. Der organische Substituent der Seitenkette ist für zwei benachbarte Moleküle entgegengesetzt ausgerichtet und liegt pro asymmetrischer Einheit auf der gleichen Seite des Phenylrings wie das Kaliumzentrum. Die Lokalisation des Kaliumzentrums auf dem Phenylring und erhaltenen Bindungslängen lassen auf eine stark durch den Phenylring delokalisierte negative Ladung schließen. So ist die Bindung C_{α}–C_{ipso} mit 1.379(6) Å im Vergleich zu einer C–C-Bindung stark verkürzt.[263] Auch die Bindungslängen im Phenylring folgen diesem Trend und zeigen eine Verkürzung der C1–C2- und C4–C5-Bindungen, was auf die Resonanzstabilisierung der negativen Ladung zurückzuführen ist. Das Kohlenstoffzentrum C7 zeigt einen starken sp^2-Charakter, da eine planare Anordnung der Substituenten mit Winkel um 120° beobachtet wurden. Die weitere Diskussion der Struktur, im Besonderen die Einordnung im Vergleich zu analogen und/oder Literatur-bekannten Strukturen im Festkörper, sowie die Untersuchung der Struktur in Lösung kann Kapitel 4.5.1 entnommen werden.

Da über den Ansatz der Deprotonierung der Monoadditionsprodukte **143** und **144** nur ein potassiiertes Derivat isoliert werden konnte und kein allgemeiner Syntheseweg zur Herstellung der lithiierten Intermediate zugänglich gemacht werden konnte, sollte im nächsten Schritt ein lithiiertes Intermediat synthetisiert werden.

4.1.3. Lithiiertes Monoadditionsprodukt 139

Daher wurde erneut die Monoadditionsreaktion von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether untersucht. Da diese Reaktion hohe Umsätze und Selektivitäten bezüglich der Monoaddition gezeigt hatte (Schema 4.1.3), wurde nun die Addition entsprechend der beschriebenen Vorschrift[110,111] durchgeführt und die Reaktionslösung nicht wässrig aufgearbeitet, sondern anschließend bei –80 °C gelagert. Nach drei Tagen konnten orange-farbige Kristalle des lithiierten Monoadditionsproduktes der anionischen Polymerisation von Styrol, initiiert durch ein Lithiumalkyl, beobachtet werden (Abbildung 4.1.2). Da die erste Carbolithiierung (Initiation) hier zur Monoaddition führt und keine Propagationsreaktion beobachtet wurde, entspricht das Additionsprodukt dem Intermediat zwischen Initiations- und Propagationsschritt und ist das erste gesuchte Modell der aktiven Polymerkette.[264]



139

Abbildung 4.1.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **139** im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. H7 wurde frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 1.9434(12), O2–Li2 1.9344(12), C1–C2 1.3896(8), C1–C6 1.4481(7), C2–C3 1.3966(9), C3–C4 1.4048(9), C4–C5 1.3825(8), C5–C6 1.4414(8), C6–C7 1.4063(7), C7–C8 1.5073(8), C7–Li1 2.1925(12), C6–Li1 2.3179(12); C7–H7 0.98(1); C6–C7–C8 126.24(5), C6–C7–H7 116.2(6), C6–C7–Li1 76.76(4), O2–Li1–O1 114.48(6).[264]

Die Verbindung **139** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem. Im Gegensatz zu Verbindung **153** handelt es sich dabei um eine molekulare Verbindung im Festkörper und nicht um ein Koordinationspolymer. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle von Verbindung **139**. Das Lithium-Zentrum wird von zwei Sauerstoff-Zentren von jeweils einem Diethylether koordiniert, sowie durch das Carbanion in einer η_3-Koordination durch C7, C6 und C1. Dabei ist das Lithium-Zentrum nicht über dem formal carbanionischen Kohlenstoffzentrum C7 lokalisiert, sondern in Richtung des Phenylrings verschoben. Dementsprechend kann auch angenommen werden, dass die negative Ladung analog in den Phenylring verschoben ist, was erneut an den Bindungslängen des carbanionischen Restes sichtbar wird. So ist die C6–C7-Bindung im Vergleich zu einer C–C-Bindung mit 1.4063(7) Å erneut stark verkürzt, wenn auch nicht so stark wie bei Verbindung

153. Auch die Bindungslängen im Phenylring zeigen erneut das typische Muster für eine Resonanzstabilisierung der negativen Ladung. Die C1–C2- und C4–C5-Bindungen sind mit 1.3896(8) und 1.3825(8) Å verkürzt. Auch dieser Effekt ist jedoch nicht so ausgeprägt wie für Verbindung **153**. Weitere Details zum Vergleich von potassiierten und lithiierten Verbindungen können in Kapitel 4.5.1 gefunden werden.

Um auszuschließen, dass die erhaltene Struktur im Festkörper mit der η_3-Koordination des Lithiumkations durch den carbanionischen Rest Festkörper-Effekten geschuldet ist und da in weiteren Studien zur Untersuchung des Mechanismus DFT-basierte quantenchemische Rechnungen verwendet werden sollen, wurde zunächst die Struktur mittels DFT-Methoden reproduziert und verschiedene Methoden und Basissätze gescreent, die die Festkörperstruktur von Verbindung **139** bestmöglich wiedergeben sollen (Abbildung 4.1.3).

Die η_3-Koordination von Verbindung **139** wurde grundsätzlich von allen verwendeten Methoden widergespiegelt. Die Unterschiede der Bindungslängen variieren jedoch merklich. Dazu wurden in Abbildung 4.1.3 ausgewählte Bindungslängen der Festkörperstruktur von **139** mit denen der Geometrieoptimierungen verglichen. Der Fehlerbalken der experimentellen Daten beziehen sich dabei auf die dreifache Standardabweichung von beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit. Bei Betrachtung der C–C-Bindungslängen fällt auf, dass die Verwendung von B3LYP als Methode grundsätzlich zu zu langen C–C-Bindungen führt. Mit M062X als Methode werden die hier beobachteten C–C-Bindungen besser beschrieben, wobei ein merklicher Unterschied zwischen dem double-ζ-Basissatz 6–31+G(d) und dem triple-ζ-Basissatz 6–311+G(d) auffällt, während die zusätzlichen p-Funktionen bei 6–311+G(d,p) zu keinen weiteren Veränderungen der Bindungslängen für alle betrachteten Bindungen führen. Für sowohl klassisch kovalente Bindungen, wie C7–C8, als auch durch Delokalisierungseffekte verkürzte Bindungen, wie C1–C2 und C6–C7 bildet die Kombination aus M062X/6–311+G(d) den besten Kompromiss aus Güte des Ergebnisses und Rechenaufwand.

Zusätzlich wurden pcm-Modelle (*polarizable continuum models*) mit Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Diethylether verwendet. Dabei handelt es sich um implizite Lösungsmittelmodelle, die eine Lösungsmittelumgebung als kontinuierlich polarisierbare Medien modellieren. Mit Hilfe dieser Modelle werden klassischerweise Strukturen in polaren Lösungsmitteln angenähert, wobei sie auch für die Optimierung von polaren Strukturen im Festkörper dienen können. So kann beobachtet werden, dass polare Bindungen, wie hier Li–C- oder Li–O-Bindungen, nur unter Zunahme von pcm-Modellen beschrieben werden können und so Bindungslängen innerhalb der Fehlerabweichung der experimentellen Daten zeigen. Dass die zusätzliche polare Umgebung hierbei der entscheidende Faktor ist, wird an der Verwendung von einem pcm-Modell für Diethylether (ε = 4.24) im Vergleich zu Wasser (ε = 78.35) klar, da nur die modellierte stark polare Umgebung, induziert durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers, die polaren Bindungen in ausreichender Genauigkeit im Vergleich zum Experiment beschreiben. Die Verwendung des pcm-Modells mit Wasser modelliert hier nur die polare Umgebung und hat keine Bedeutung für die reelle Beschreibung von **139** in wässriger Lösung.

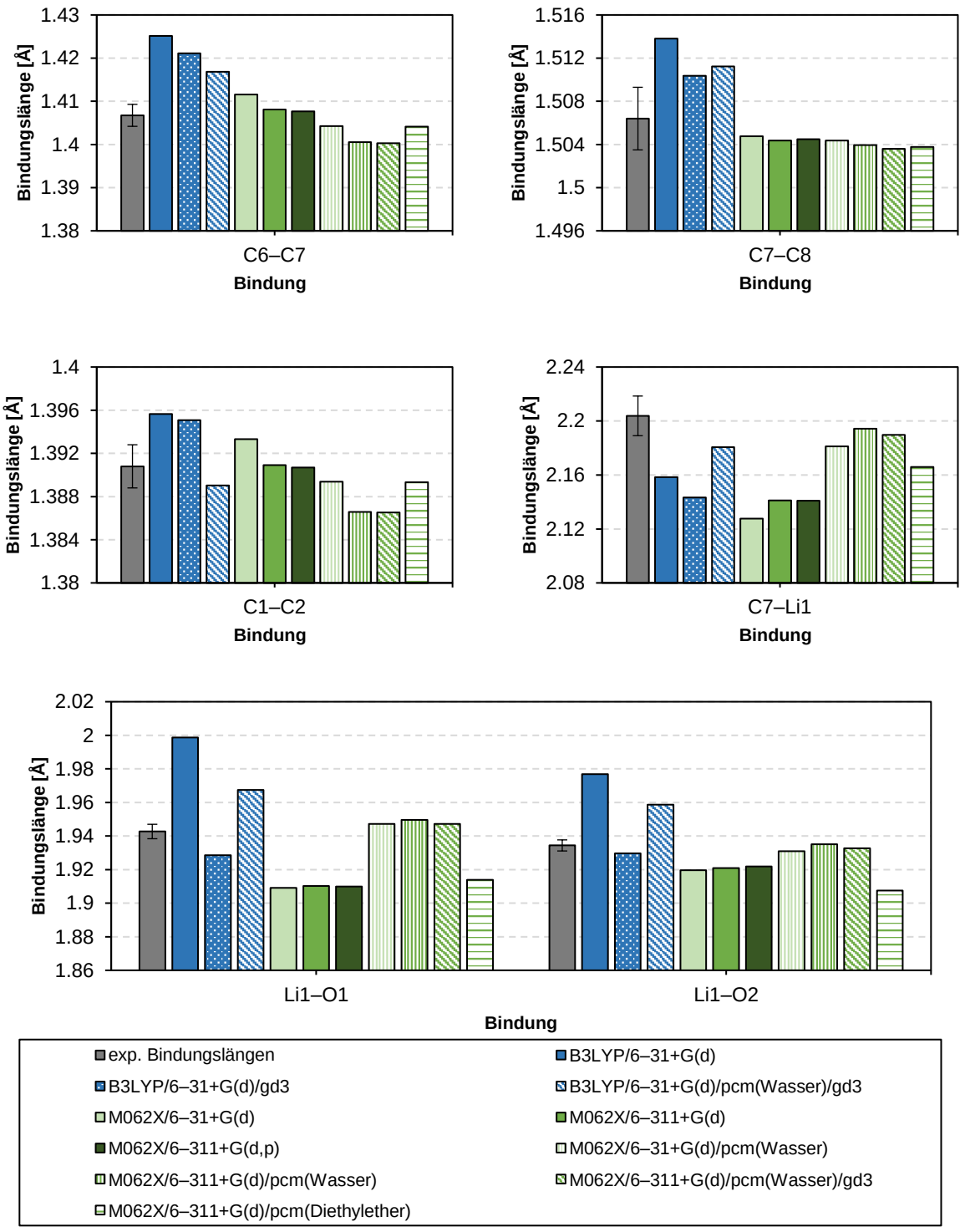


Abbildung 4.1.3: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen von DFT-optimierten Geometrien von Verbindung **139** und Vergleich zu experimentellen Bindungslängen. Der Fehlerwert der experimentellen Daten bezieht auf die dreifache Standardabweichung der Bindungslängen. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit wurden beachtet, wobei der kleinere Wert jeweils den unteren Wert des Fehlerbalkens angibt und *vice versa*. Die verwendeten Methoden sind der Legende zu entnehmen.

Die kovalenten C–C-Bindungen werden durch die Lösungsmittelmodelle verkürzt, sodass es insbesondere für die durch Delokalisierungseffekte beeinflussten Bindungen C1–C2 und C6–C7 zu zu kurzen Bindungslängen kommt. Dieser Effekt tritt auch unter Verwendung des B3LYP-Funktionals für Bindung C1–C2 auf. Die Verwendung von zusätzlicher

Dispersionskorrektur durch *Grimmes* gd3-Korrektur trägt unter Verwendung des M062X-Funktionals zu keiner grundlegenden Änderung der Bindungslängen bei, während es für das B3LYP-Funktional zu einer Verkürzung aller beobachteten Bindungen führt. Dennoch ist der Einfluss der Dispersionskorrektur nicht stark genug, um die Geometrie von Verbindung **139** korrekt wiederzugeben. Die beobachteten Auswirkungen der einzelnen DFT-Methoden gelten dabei nicht allgemein für Lithiumorganyle, sondern nur für das hier untersuchte Modellsystem.

Aus den durchgeführten Studien wird die Kombination M062X/6–311+G(d) als beste Wahl zur Abbildung der Geometrie von **139** identifiziert, wobei zur genauen Betrachtung von polaren Bindungen zusätzliche Lösungsmittelmodelle angewendet werden sollten. Der Einfluss von pcm-Modellen auf Gesamtenergien verschiedener Systeme wird in den folgenden Betrachtungen stets berücksichtigt.

Da es sich bei dem Prozess der anionischen Polymerisation um ein System in Lösung handelt, sollte nun die Struktur des Intermediats **139** mittels NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht werden, um die Struktur im Festkörper auch in Lösung zu verifizieren oder zu widerlegen.[264] Dazu wurden die Kristalle von Verbindung **139** mittels einer Filterkanüle von der überschüssigen Mutterlauge getrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend in Toluol-d_8 gelöst, um die rote Lösung in ein *Young*-Tube-NMR zu überführen.

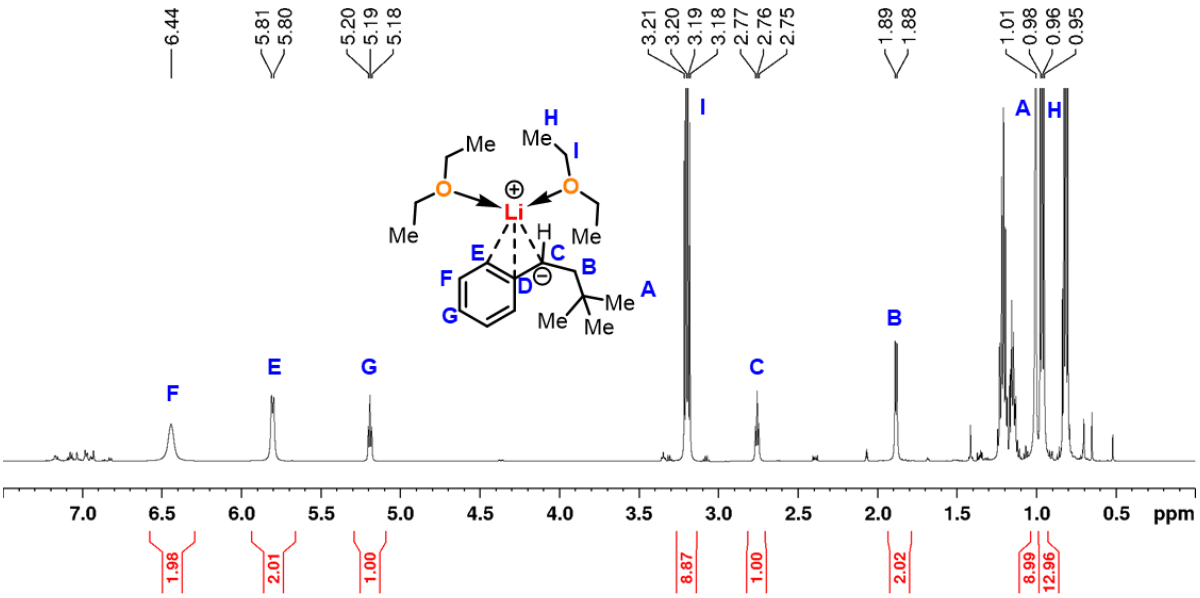
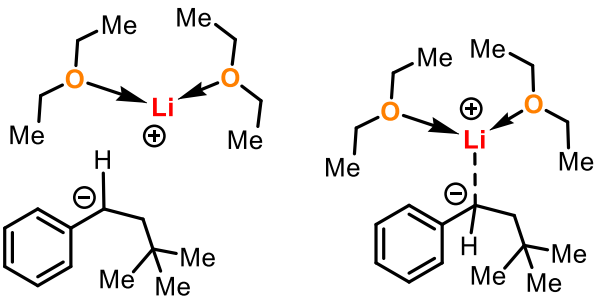


Abbildung 4.1.4: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **139** in Toluol-d_8 bei 25 °C.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte das Vorhandensein eines Carbanions auch in Lösung und die Stabilität von Verbindung **139** auch bei Raumtemperatur (Abbildung 4.1.4). Alle Signale konnten Verbindung **139** zugeordnet werden, übrige Peaks im Hochfeld in Abbildung 4.1.4 sind auf *n*-Pentan zurückzuführen, das zum Waschen der Kristalle verwendet wurde. Um die Festkörper-Struktur von Verbindung **139** auch in Lösung nachzuweisen, wurden anschließend 2D-NMR-Experimente durchgeführt. Im Besonderen wären weitere Strukturen, die für Verbindung **139** realistisch sind und nicht durch das ^{1}H-Spektrum ausgeschlossen werden können, die Lösungsmittel-separierte Struktur **154** und eine direkte Koordination des Lithiumkations durch das carbanionische Kohlenstoffzentrum in einer η_1-Koordination (**155**) (Abbildung 4.1.5).



154 **155**

Abbildung 4.1.5: Weitere mögliche Strukturtypen von **139** in Lösung.

Dazu wurde zunächst ein ^{1}H-DOSY-NMR und ein ^{7}Li-DOSY-NMR von Verbindung **139** aufgenommen. Durch Vergleich der erhaltenen Diffusionskoeffizienten kann bestimmt werden, ob der Teil des Moleküls, der Protonen trägt und das Lithium-Kation im selben Aggregat vorliegen. Für ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar wie Verbindung **154** würden so unterschiedliche Diffusionskoeffizienten im ^{1}H- und ^{7}Li-DOSY erwartet werden.

Wie Abbildung 4.1.6 zeigt, zeigen alle Protonen von Verbindung **139** denselben Diffusionskoeffizienten. Die Signale, die dem Diethylether zugeordnet werden können, zeigen einen kleineren Diffusionskoeffizienten, was auf einen schnellen Austauschprozess zwischen dem koordinierten Ether und freiem Ether zurückgeführt werden kann. Der hier erhaltene Wert spiegelt also einen gemittelten Diffusionskoeffizienten wider. Auch der Diffusionskoeffizient im ^{7}Li-DOSY-NMR stimmt mit dem der Protonen überein, sodass das Vorliegen von Verbindung **139** als Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar ausgeschlossen werden kann.

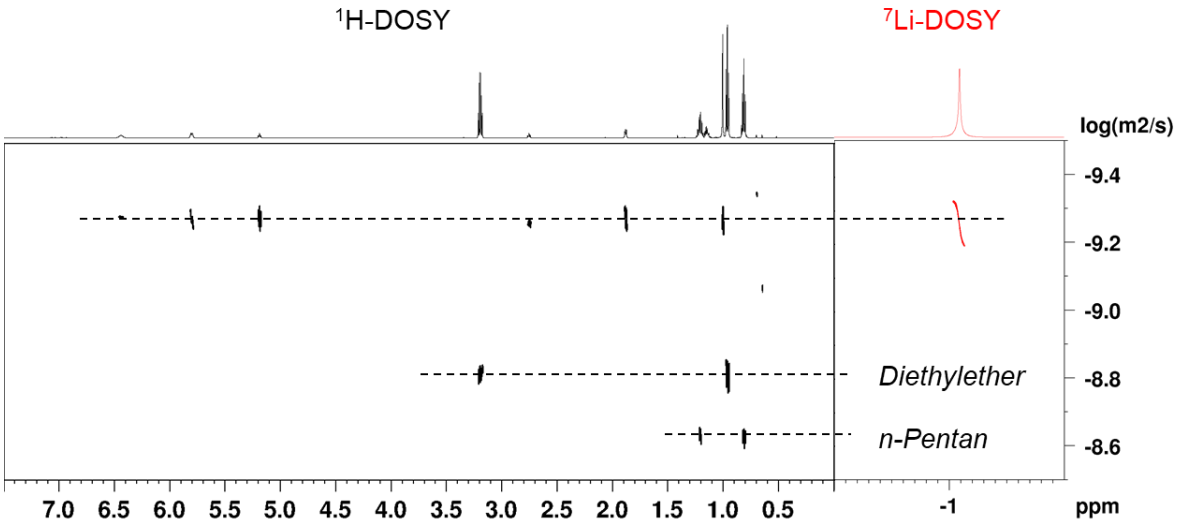


Abbildung 4.1.6: Vergleich des ^{1}H- und ^{7}Li-DOSY-Experiments für Verbindung **139**.

Der Diffusionskoeffizient im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde auf $5.28 \cdot 10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ und im ^{7}Li-NMR-Spektrum auf $5.55 \cdot 10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ bestimmt. Mittels *Stokes-Einstein*-Gleichung wurde aus diesen Werten ein hydrodynamischer Radius von 7.07 Å bzw. 6.72 Å ermittelt. Durch Vergleich des größten Abstands zwischen zwei Wasserstoffzentren in der Festkörperstruktur von **139** mit 10.8308(8) Å kann zusätzlich bestätigt werden, dass es sich bei Verbindung **139** in Lösung voraussichtlich um eine monomere Spezies handelt. Der Temperatur-Unterschied und die unterschiedlichen Aggregatzustände zwischen den Messungen im Festkörper und Lösung erklären den vergrößerten hydrodynamischen Radius im Vergleich zur Festkörperstruktur.

Als weiteren Hinweis auf ein Kontakt-Ionenpaar wurde ein ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR-Experiment durchgeführt (Abbildung 4.1.7). Hier können durch-den-Raum Kopplungen zwischen den hetereonuklearen Kernen ^{1}H und ^{7}Li sichtbar gemacht werden. Kreuzpeaks im Spektrum zeigen also nahe Kontakte zwischen dem Lithiumkation und den Protonen.[265]

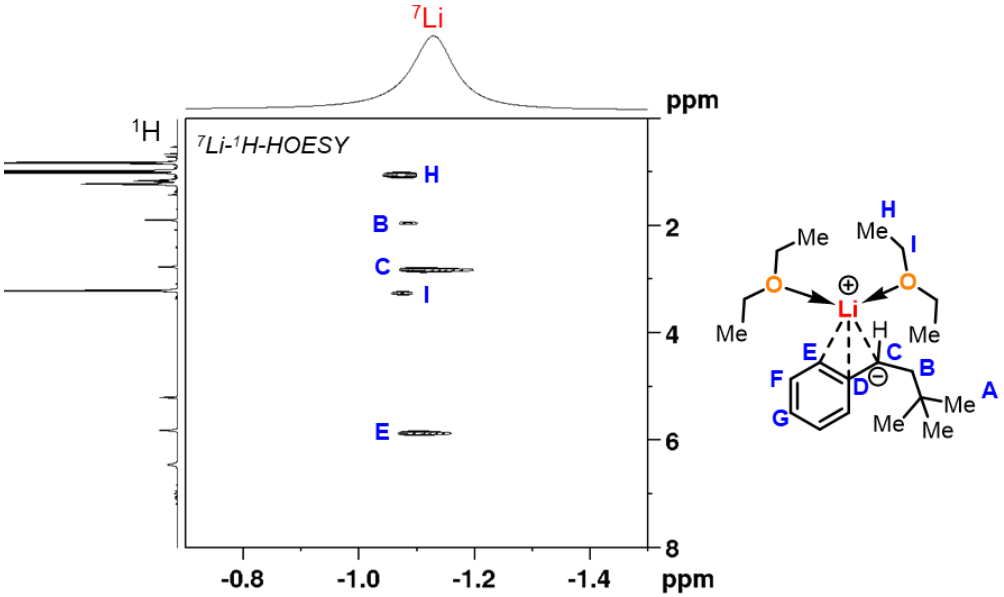


Abbildung 4.1.7: ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR Spektrum von **139** in Toluol-d_8 bei 25 °C.

Auch hier werden neben Kontakten von dem Lithium-Kation und den CH_2- und CH_3-Gruppen der Ether-Moleküle auch Kontakte zu den *ortho*-Protonen, dem Proton am carbanionischen Kohlenstoffzentrum und den Protonen der CH_2-Gruppe des Intermediats angezeigt. Auch dieser Befund deutet auf eine Wechselwirkung zwischen Lithium-Kation und carbanionischem Substituenten hin, sodass die Struktur eines Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren unter den Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

Um nun auch den Koordinationsmodus des Carbanions zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Dabei wird insbesondere der Tieffeldbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den Signalen der aromatischen Protonen betrachtet (Abbildung 4.1.8).

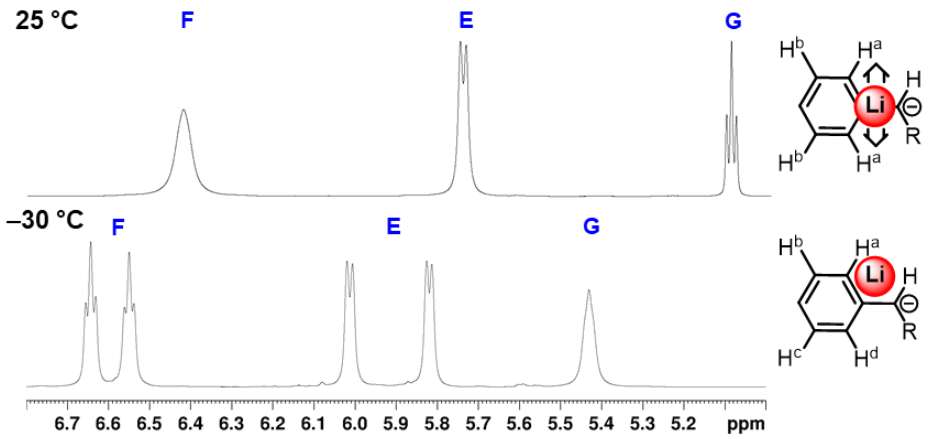


Abbildung 4.1.8: Ausschnitt aus ^{1}H-NMR-Spektren von Verbindung **139** bei 25 °C (oben) und –30 °C (unten).

Während die Signale der *ortho*- und *meta*-Protonen von Verbindung **139** bei Raumtemperatur keine Aufspaltung zeigen, wird bei Abkühlung auf –30 °C dieser Effekt beobachtet. Der Phenylring wird durch die Verringerung der Temperatur desymmetrisiert, sodass die *ortho*- und

meta-Protonen nun unterscheidbare chemische Umgebungen haben und somit unterscheidbare Signale zeigen. Analoge Beobachtungen können auch im ^{13}C-NMR Spektrum gemacht werden. Bei Raumtemperatur zeigen die *meta*-Kohlenstoffe ein breites Singulett, das bei –30 °C zu zwei getrennten Signalen aufspaltet. Die *ortho*-Kohlenstoffe zeigen jedoch bereits bei 25 °C zwei breite Signale, die bei Verringerung der Temperatur zu zwei scharfen Signalen werden. Hier ist also bereits der dynamische Effekt sichtbar.

Dieser Effekt kann zum einen durch eine nun nicht mehr überwindbare Rotationsbarriere zur Drehung des Phenylrings erklärt werden, oder, in Anbetracht der Festkörper-Struktur von **139**, durch eine unsymmetrische η_3-Koordination des Lithiumkations durch eine Seite des Phenylrings. Bei Raumtemperatur könnte das Lithiumkation jeweils von einer auf die andere Seite des Rings wechseln.

Schließlich zeigte das ^{7}Li-^{1}H-HOESY bei –30 °C nur einen Kontakt zu einem der *ortho*-Protonen (Abbildung 4.1.9), sodass hier davon ausgegangen wird, dass die η_3-Koordination des Lithiumkations zumindest bei tieferen Temperaturen auch in Lösung vorliegt.

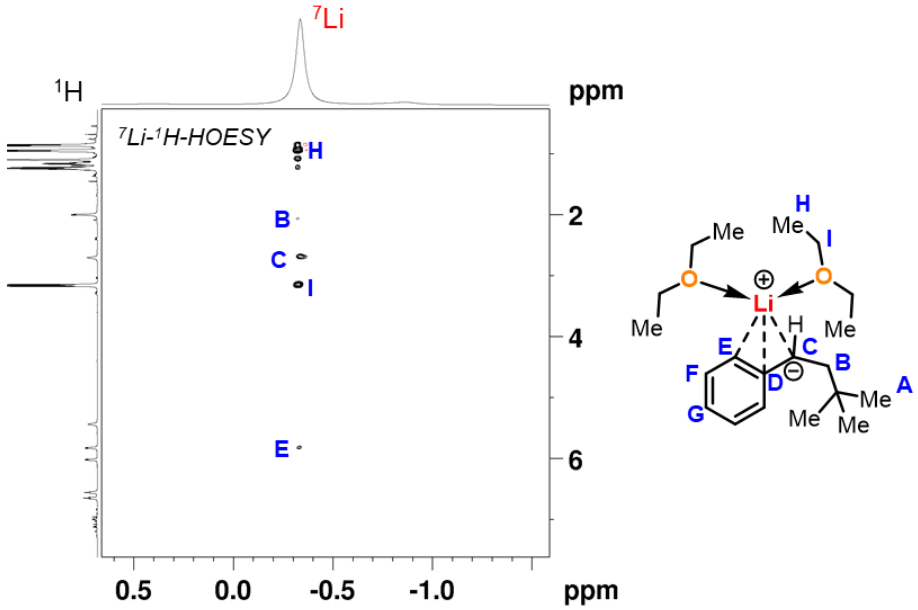


Abbildung 4.1.9: ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR Spektrum von **139** in Toluol-d_8 bei –30 °C.

Diese beobachtete Temperaturabhängigkeit der Symmetrisierung des Phenylrings ist zudem konzentrationsabhängig (Abbildung 4.1.10). Während bei der höher konzentrierten Probe (rechts in Abbildung 4.1.10) das beschriebene temperaturabhängige Verhalten der ^{7}Li-Verschiebung und der ^{1}H-Verschiebungen, exemplarisch an den aromatischen Protonen gezeigt, beobachtet wird, wird bei einer geringer konzentrierten Probe (10-fache Verringerung der Konzentration von **139** in Toluol-d_8) ein zusätzliches Gleichgewicht beobachtet (links in Abbildung 4.1.10).

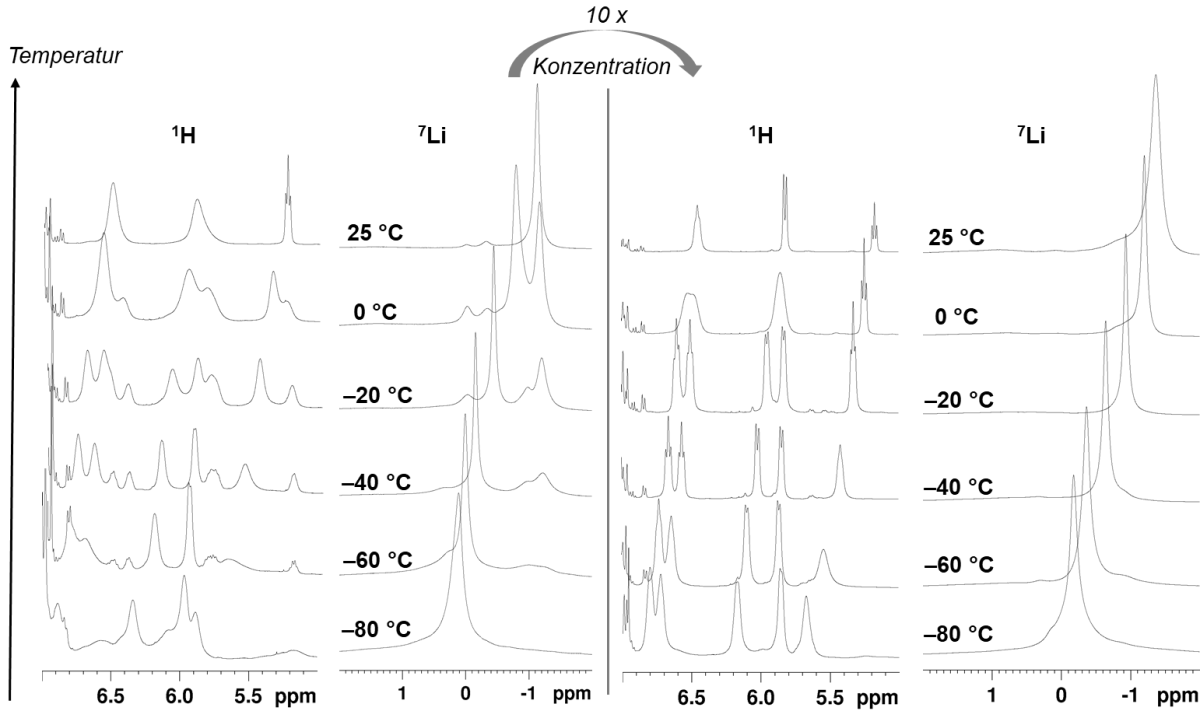


Abbildung 4.1.10: Ausschnitte aus temperaturabhängigen ^{1}H- und ^{7}Li-NMR-Spektren von **139** in verdünnter (links) und konzentrierter (rechts) Lösung; Toluol-d_8.

So tritt bereits bei 0 °C ein zweiter Signalsatz sowohl im ^{1}H- als auch im ^{7}Li-NMR auf. Bei weiterer Verringerung der Temperatur auf –80 °C wird wiederum ein einzelnes Signal im ^{7}Li-NMR-Spektrum beobachtet, wobei auch eine Annäherung zu einem einzelnen Signalsatz im ^{1}H-NMR-Spektrum anzunehmen ist. Außerdem ist das beobachtete Verhalten reversibel, d.h. nach erneutem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird wieder nur eine Spezies beobachtet. Versuche, die zusätzlichen Signale mittels weiterer 2D-Spektren bei –30 °C zu analysieren, scheiterten aufgrund der geringen Konzentration und den undefinierten breiten Signalen. Da sich die jeweiligen Spektren bei hohen und tiefen Temperaturen in beiden untersuchten Konzentrationen annähern, könnte vermutet werden, dass die gebildete Spezies bei mittleren Temperaturen einer Zwischenstufe entspricht oder bei geringerer Konzentration beide Verbindungen vorliegen können. Eine alternative Hypothese sieht das Vorliegen eines Intermediats mit drei statt zwei Diethylether-Liganden vor (siehe Schema 4.1.9), da DFT-Rechnungen ergeben, dass bei tieferen Temperaturen die Bildung eines Intermediats mit drei Diethylether-Liganden bevorzugt ist. Der Vergleich der Integrale im ^{1}H-NMR-Spektrum ergibt jedoch ein Verhältnis von carbanionischem Substituent zu Diethylether von nur 1:2. Der Versuch, die Spezies, die bei geringeren Konzentrationen auftritt zu kristallisieren, misslang. Nach Synthese des lithiierten Intermediats **139** wurde Toluol (10.00 mL) hinzugegeben und der Reaktionskolben bei –80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallbildung beobachtet werden.

4.1.4. Lithiierte Monoadditionsprodukte mit verschiedenen Liganden

Um stattdessen die koordinative Flexibilität des aktiven Intermediats zu evaluieren, wurden nach erfolgter Monoaddition verschiedene Sauerstoff- und Stickstoff-basierte Liganden hinzugegeben, die den koordinierenden Diethylether in einer Ligandenaustausch-Reaktion verdrängen sollten und so das aktive Intermediat mit anderen Liganden kristallisieren. Abbildung 4.1.11 und Abbildung 4.1.12 geben eine Übersicht über die erhaltenen Strukturen im Festkörper.

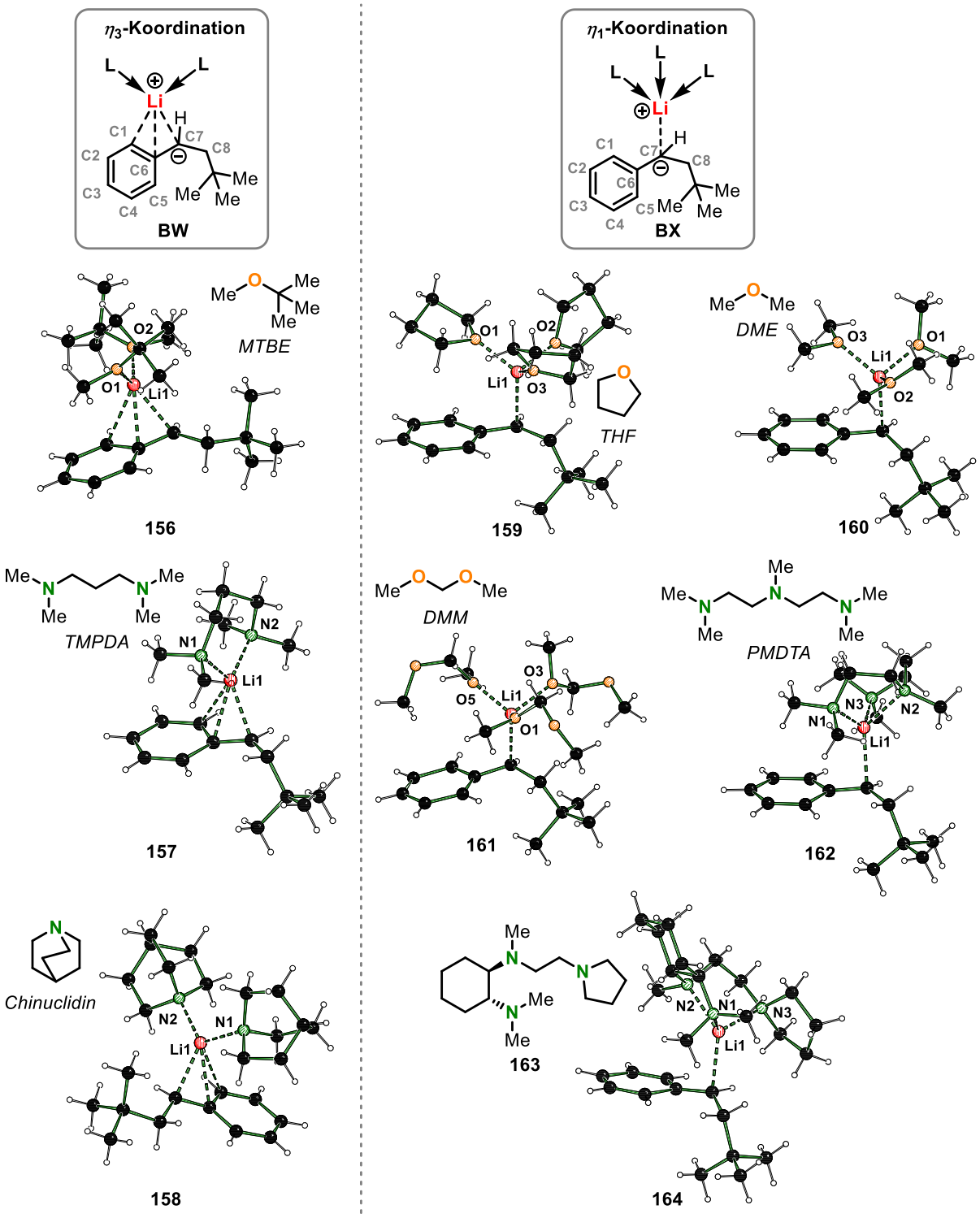


Abbildung 4.1.11: Übersicht über erhaltene Strukturen im Festkörper des Monoadditionsproduktes von *tert*-Butyllithium an Styrol mit den Liganden MTBE (**156**), TMPDA (**157**), Chinuclidin (**158**), THF (**159**), DME (**160**), DMM (**161**), PMDTA (**162**), **163** (**164**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist jeweils abgebildet. Zur Veranschaulichung sind Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel nicht abgebildet. Die Datenqualität von **161** erlaubt keine Diskussion der Bindungslängen. H7 wurde für alle übrigen Strukturen jeweils frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **156**: Li1–O1 1.922(3), Li1–O2 1.943(3), Li1–C7 2.235(3), C6–C7 1.404(2), C6–C1 1.433(2), C1–C2 1.381(2), C2–C3 1.391(2), C3–C4 1.392(2), C4–C5 1.375 (2), C5–C6 1.433(2), C7–H7 0.98(2); C6–C7–C8 120.61(16), C6–C7–H7 118.9(13), C6–C7–Li1 73.43(11), O2–Li1–O1 116.60(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **157**: Li1–N1 2.029(3), Li1–N2 2.060(3), Li1–C7 2.218(3), C6–C7 1.401(2), C6–C1 1.448(2), C1–C2 1.382(2), C2–C3 1.389(2), C3–C4 1.397(2), C4–C5 1.376(2), C5–C6 1.443(2), C7–H7 0.994(17); C6–C7–C8 125.61(14), C6–C7–H7 116.8(9), C6–C7–Li1 73.94(11), N2–Li1–N1 104.86(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **158**: Li1–N1 2.056(3), Li1–N2 2.095(3), Li1–C7 2.203(3), C6–C7 1.415(2), C6–C1 1.435(2), C1–C2 1.384(2), C2–C3 1.394(3), C3–C4 1.395(3), C4–C5 1.383(2),

C5–C6 1.437(2), C7–H7 1.00(2); C6–C7–C8 119.29(13), C6–C7–H7 113.9(12), C6–C7–Li1 82.52(11), N2–Li1–N1 115.02(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **159**: Li1–O1 1.9493(17), Li1–O2 1.9581(18), Li1–O3 1.9754(18), Li1–C7 2.2363(18), C6–C7 1.4116(11), C6–C1 1.4440(11), C1–C2 1.3852(12), C2–C3 1.3993(13), C3–C4 1.4035(14), C4–C5 1.3913(12), C5–C6 1.4430(12), C7–H7 1.004(13); C6–C7–C8 125.20(7), C6–C7–H7 116.8(7), C6–C7–Li1 90.22(6), O2–Li1–O1 101.23(8), O1–Li1–O3 106.12(8), O2–Li1–O3 101.53(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **160**: Li1–O1 1.972(2), Li1–O2 1.987(2), Li1–O3 1.984(2), Li1–C7 2.223(2), C6–C7 1.4175(17), C6–C1 1.4338(17), C1–C2 1.393(2), C2–C3 1.388(2), C3–C4 1.390(2), C4–C5 1.3851(19), C5–C6 1.4408(19), C7–H7 0.978(16); C6–C7–C8 123.43(12), C6–C7–H7 116.3(9), C6–C7–Li1 91.80(9), O2–Li1–O1 105.49(10), O1–Li1–O3 98.20(10), O2–Li1–O3 107.59(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **162**: Li1–N1 2.1228(16), Li1–N2 2.1711(16), Li1–N3 2.2076(16), Li1–C7 2.2410(16), C6–C7 1.4110(10), C6–C1 1.4408(11), C1–C2 1.3830(12), C2–C3 1.3960(13), C3–C4 1.3945(12), C4–C5 1.3893(11), C5–C6 1.4368(11), C7–H7 1.015(12); C6–C7–C8 124.20(7), C6–C7–H7 113.4(7), C6–C7–Li1 91.87, N1–Li1–N2 83.52(5), N1–Li1–N3 124.36(7), N2–Li1–N3 84.37(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **164**: Li1–N1 2.116(8), Li1–N2 2.136(7), Li1–N3 2.144(8), Li1–C7 2.285(8), C6–C7 1.410(5), C6–C1 1.431(5), C1–C2 1.379(5), C2–C3 1.393(6), C3–C4 1.400(6), C4–C5 1.365(6), C5–C6 1.441(5), C7–H7 1.06(6); C6–C7–C8 122.6(4), C6–C7–H7 116(3), C6–C7–Li1 94.6(3), N2–Li1–N1 84.1(3), N1–Li1–N3 117.2(3), N2–Li1–N3 87.6(3). [264]

Als potenziell geeignete Liganden wurden (*R*,*R*)-TMCDA, 12-Krone-4, THF, TMEDA, PMDTA, TMPDA, Dimethylether, Me_6TREN (zur Erhöhung der Löslichkeit in Kombination mit THF), Dimethoxyethan, DTHFP, Diglyme, Di-*iso*-propylether, Chinuclidin und der dreizähnige chirale Ligand **163**, der von *Tristan Mairath* aus dem eigenen Arbeitskreis hergestellt wurde, getestet. Außerdem wurde festgestellt, dass die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol auch in MTBE und Dimethoxymethan selektiv abläuft, sodass die entsprechenden Intermediate **156** und **161** hier auch direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert wurden. Auf die Untersuchung der Reaktivitäten in verschiedenen Lösungsmitteln wird in Kapiteln 4.3 und 4.4 näher eingegangen.

Mit dem sterisch anspruchsvollen Sauerstoffbasiertem Liganden MTBE, dem sterisch anspruchsvollen Stickstoffliganden Chinuclidin und dem bidentaten Liganden TMPDA wurden Strukturen des Intermediats im Festkörper erhalten, die analog zu der Struktur mit Diethylether (**139**) eine η_3-Koordination des Lithiumkations aufweisen. **156** und **157** kristallisieren dabei im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$ und **158** kristallisiert im *ortho*rhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$.

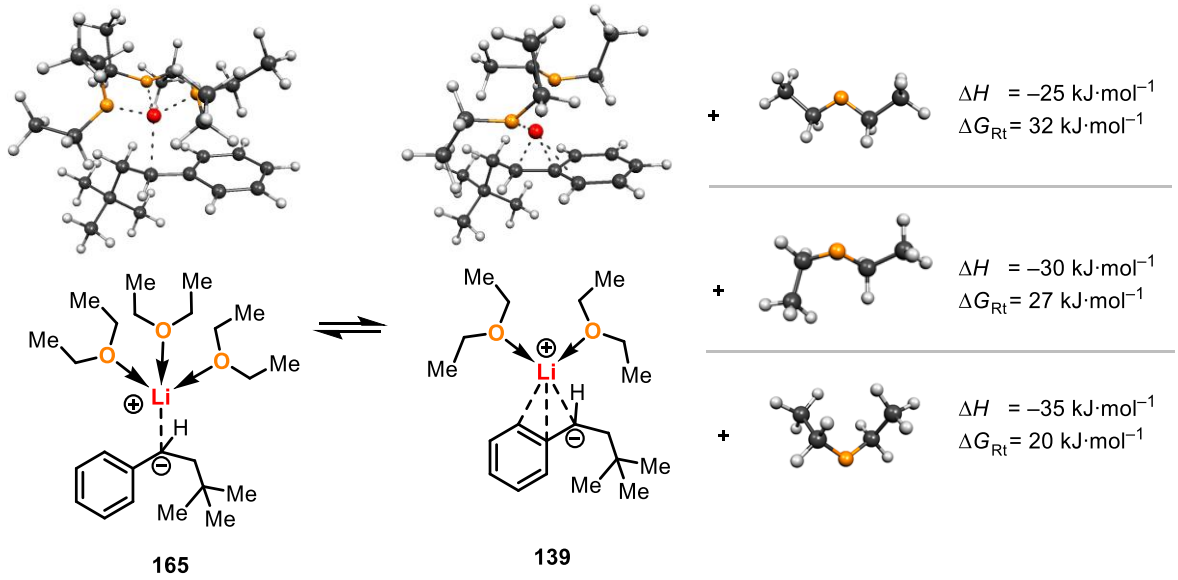
Der Sauerstoffligand des MTBE führt zu kürzeren Li–X-Abstanden, als die Stickstoffliganden. Dabei ist ein Trend zu einer kürzeren Li–C7-Bindung mit längeren Abständen zwischen Lithiumkation und den Liganden zu beobachten. So zeigt Verbindung **158** sowohl längere Li–N als auch einen kürzeren Li–C7-Abstand als Verbindung **157**. Dies könnte auf einen höheren sterischen Anspruch des Chinuclidins zurückzuführen sein, sodass die positive Ladung des Lithiumkations weniger Elektronendichte der Chinuclidin-Liganden erfährt und es daraufhin zu einem näheren elektrostatischen Kontakt zum Carbanion kommt. Auch die C6–C7–Li-Winkel zeigen einen leicht aufgeweiteten Winkel für Verbindung **158** von 82.52(11)° im Vergleich zu ~74° für die Verbindungen **156** und **157**, was auf einen höheren Anteil des Ladungsausgleiches durch das Carbanion spricht. Der C6–C7-Abstand liegt für alle drei Verbindungen **156**, **157** und **158** sowie für die Struktur mit Diethylether (**139**) innerhalb der dreifachen Standardabweichung. Auch die übrigen Bindungen des Phenylrings sind gleich und zeigen eine Stabilisierung der negativen Ladung durch den Phenylring, analog wie für Verbindung **139**.

Durch Verwendung weniger sterisch anspruchsvoller Sauerstoff-Liganden wie THF[264] und DME oder Verwendung dreizähniger Stickstoff-Liganden wie PMDTA und **163** wurde jedoch ein anderes Strukturmotiv gefunden. Hier wird das Lithiumzentrum von drei Donorzentren (O oder N) koordiniert und zusätzlich in einer η_1-Koordination direkt vom carbanionischem Kohlenstoff C7. Der C6–C7–Li1-Winkel beträgt für diese Festkörperstrukturen also ~90°. Interessanterweise führt der zweizähnige Ligand Dimethoxymethan zu dem gleichen

Strukturmotiv, was darauf zurückgeführt wird, dass der O–C–O-Winkel zu groß ist, um das Lithiumkation durch beide Sauerstoffzentren zu koordinieren. Dies wird auch in der strukturellen Anordnung von **161** deutlich, jedoch reichte die Kristallqualität nicht aus, um die Bindungslängen dieses strukturellen Modells zu diskutieren. Verbindungen **159**, **160** und **162** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem, **161** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und **164** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$. Auch hier ist wieder ein Trend bezüglich größerem Li–X-Abstand zu erkennen, der zu kleineren Li–C7 Abständen führt. Während THF, vermutlich aufgrund einer größeren Donorstärke, zu kleineren Li–O-Abständen führt als DME, ist die Li–C7-Bindung in Verbindung **159** länger als bei Verbindung **160**. Analog ist die Li–C7-Bindung für Verbindung **164** deutlich länger als für **162**, während hier längere Li–N Bindungen als bei **164** beobachtet werden. Beim Vergleich zu den Li–C7-Abständen des anderen Koordinationsmotivs (**BW**) wird kein klarer Trend beobachtet. Die Li–$C_{carb.}$-Abstände sind bei beiden Koordinationsmoden vergleichbar. Lediglich die Li–C7-Bindung von Verbindung **164** ist mit 2.285(8) Å deutlich verlängert. Dies könnte auch den hohen sterischen Anspruch des Liganden zurückzuführen sein. Tendenziell ist ein längerer C6–C7-Abstand für den η_1-Koordinationsmodus beobachtbar, als für den η_3-Koordinationsmodus. Jedoch liegt dieser Unterschied nicht für alle erhaltenen Festkörperstrukturen außerhalb der dreifachen Standardabweichung. Wenn alle erhaltenen acht Strukturen jedoch nach absteigender C6–C7-Bindungslänge sortiert werden, so ist klar zu erkennen, dass die ersten drei Strukturen solche mit η_1-Koordinationsmodus (**159**, **160**, **162**) und die hinteren drei solche mit η_3-Koordinationsmodus (**139**, **156**, **157**) sind. Es kann also von einem reellen Effekt ausgegangen werden, der durch eine geringere Stabilisierung der negativen Ladung durch den benachbarten Phenylring für die Strukturen mit η_1-Motiv erklärt werden kann. Die Änderungen der Bindungslängen im Phenylring sind zu gering, um einen solchen Effekt abzubilden.

Als strukturgebender Faktor, der entscheidet, welche Liganden zu welchem Koordinationsmodus führen, soll hier die Zähnigkeit und der X–Li–X-Winkel der monodentaten Liganden angeführt werden. Wenn die Möglichkeit besteht, dass drei Donorzentren das Lithiumkation koordinieren, entweder durch tridentante Liganden oder sterisch wenig anspruchsvolle monodentate Liganden, wie THF und DME, bildet sich der η_1-Koordinationsmodus. Dies wird auch im Vergleich der X–Li–X-Winkel deutlich, der für die monodentanten Liganden der η_1-Strukturen **159** und **160** kleiner ist (<110°), als für die η_3-Strukturen **139**, **156** und **158** mit >110°.

Daraus folgend erscheint, dass der η_1-Koordinationsmodus stabiler sein sollte, andernfalls würden auch sterisch wenig anspruchsvolle Liganden zur η_3-Koordination führen. Um diese Beobachtung zu evaluieren, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, in denen Verbindung **139** mit einem Derivat mit drei Diethylether-Molekülen verglichen wurde (Schema 4.1.9). Hier muss angemerkt werden, dass die Diethylether-Seitenketten beider Moleküle andere Konformationen haben, um die dreifache Koordination durch Diethylether möglich zu machen. Die daraus folgenden Änderungen wurden hier vernachlässigt. Es zeigte sich, dass die Verbindung **165** mit drei Diethylether-Liganden tatsächlich thermodynamisch günstiger ist. Je nach Konformation der freien Ether wurden Werte von –35 - –25 $kJ \cdot mol^{-1}$ erhalten.


Me
O
Li
H
Me
Me
Me

Mit (*R*,*R*)-TMCDA kristallisiert das Intermediat in einem η_6-Strukturtyp, in dem das Lithiumkation durch den Phenylring und zwei zusätzliche Stickstoff-Zentren des (*R*,*R*)-TMCDAs koordiniert wird. In der asymmetrischen Einheit sind beide Diastereomere vorhanden, in Abbildung 4.1.2 ist nur ein Diastereomer abgebildet. Bei der Kristallisation unter Verwendung des Me_6TREN-Liganden wurde zur Erhöhung der Löslichkeit THF hinzugegeben, woraufhin eine Struktur im Festkörper erhalten wurde, in der das Lithiumkation ausschließlich von den Stickstoffzentren des Me_6TREN und dem Sauerstoffzentrum des THF koordiniert wird und keinen Kontakt zum carbanionischen Rest aufweist. Diese Struktur kann entsprechend der oben aufgeführten Literatur (Kapitel 2.2.2) als Modell eines „freien“ Anions oder eines Lösungsmittel-separierten Ionenpaars angesehen werden. **166** und **167** kristallisieren jeweils im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1$ und *Cc*. Der große Abstand zwischen Lithiumzentrum und formal carbanionischem Kohlenstoff C7 deutet auf eine stärker ausgeprägte Delokalisierung der negativen Ladung durch den Phenylring hin. Dies ist beobachtbar in der starken Verkürzung der C6–C7-Bindungslänge im Vergleich zu den oben aufgeführten Festkörperstrukturen. Mit Abständen von 1.375(4) Å für Verbindung **166** und 1.388(5) Å für **167** sind diese Werte innerhalb der dreifachen Fehlertoleranz gleich und auch gleich zu dem Kalium-Derivat **153**, jedoch deutlich kürzer als die der übrigen bisher erhaltenen Verbindungen. Der Trend der stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung macht sich auch in den Bindungen der Phenylringe bemerkbar, liegt jedoch nicht außerhalb der dreifachen Standardabweichung im Vergleich zu den übrigen Verbindungen.

Verbindung **167** stellt zum besten Wissen und zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Arbeit das erste Benzylanion einer Organolithium-Verbindung dar, in dem das Lithiumkation vom carbanionischen Rest abgelöst vorliegt. Die Li–N/Li–O-Bindungsabstände sind ebenfalls vergleichbar mit denen der übrigen Strukturen und lediglich teilweise leicht verlängert, sodass trotz des hohen sterischen Anspruchs von einer effektiven Stabilisierung des Lithiumkations durch die fünf Koordinationszentren der Liganden-Kombination ausgegangen werden kann.

Die Li–N-Bindungslängen von **166** sind vergleichbar zu denen von Verbindungen mit anderen Stickstoffliganden **157** und **158**, jedoch ist der N1–Li1–N2-Winkel mit 85.54(18)° vergleichsweise klein. Es wird daher an dieser Stelle gemutmaßt, dass der Chelat-Winkel von (*R*,*R*)-TMCDA zu klein für eine effektive Stabilisierung des η_3-Koordinationsmodus ist und (*R*,*R*)-TMCDA sterisch zu anspruchsvoll, um zu einer η_1-Koordination des Carbanions mit zwei Liganden zu führen. Das η_6-Strukturmotiv wurde außerdem für Lithiumverbindungen auch in Literaturstrukturen selten berichtet, zumeist für polylithiierte Verbindungen.[266,267]

Um den außergewöhnlichen Koordinationsmodus von **166** besser zu verstehen, wurden außerdem quantenchemische Rechnungen zum thermodynamischen Vergleich mit dem η_3-Koordinationsmodus durchgeführt (Abbildung 4.1.13). Dazu wurden beide Diastereomere der asymmetrischen Einheit der Festkörperstruktur von **166** mit der Methode M062X/6–311+G(d) bzw. M062X/6–311+G(d) geometrie-optimiert. Zusätzlich wurde eine η_3-Koordination der gleichen Verbindungen modelliert und ebenfalls geometrie-optimiert.

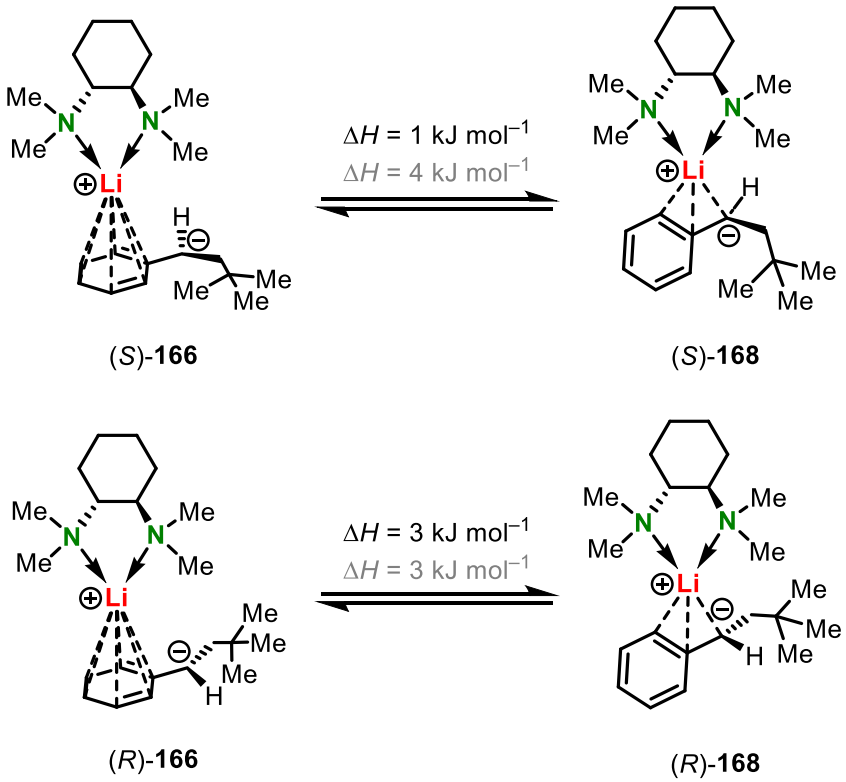


Abbildung 4.1.13: Thermodynamischer Vergleich des η_6-Koordinationsmodus und des η_3-Koordinationsmodus für das lithiierte Monoadditionsprodukt mit (*R*,*R*)-TMCDA; schwarz [M062X/6–311+G(d)/pcm=Wasser]; grau [M062X/6–311+G(d)].

Der Vergleich der Enthalpien zeigte, dass die η_3-koordinierten Verbindungen (*S*)-**168** und (*R*)-**168** wenige Kilojoule gegenüber den η_6-koordnierten Verbindungen destabilisiert sind. Die Werte von ΔH = 1–4 kJ·mol^{-1} liegen jedoch im Fehler-Bereich der quantenchemischen Methoden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass beide Koordinationsmodi mit dem (*R*,*R*)-TMCDA-Liganden ungefähr gleich stabil sind. Die Kristallisation von Verbindung **166** könnte daher auf Festkörper-Effekte zurückzuführen sein.

Die erhaltene große strukturelle Vielfalt des Benzylanions nach Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol steht in Einklang mit der vielfältigen beobachteten Reaktivität der aktiven Polymerkette der anionischen Styrol-Polymerisation unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. So können die verschiedenen Koordinationsmuster potenziell als Modell für die aktive Kette unter den jeweiligen Bedingungen angesehen werden.

Um die Struktur der Benzylanionen auch in Lösung zu analysieren, wurden exemplarisch die Verbindungen **159**,[264] **166** und **167** mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden jeweils die erhaltenen Kristalle von ihrer Mutterlauge trennt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend in Toluol-d_8 gelöst.

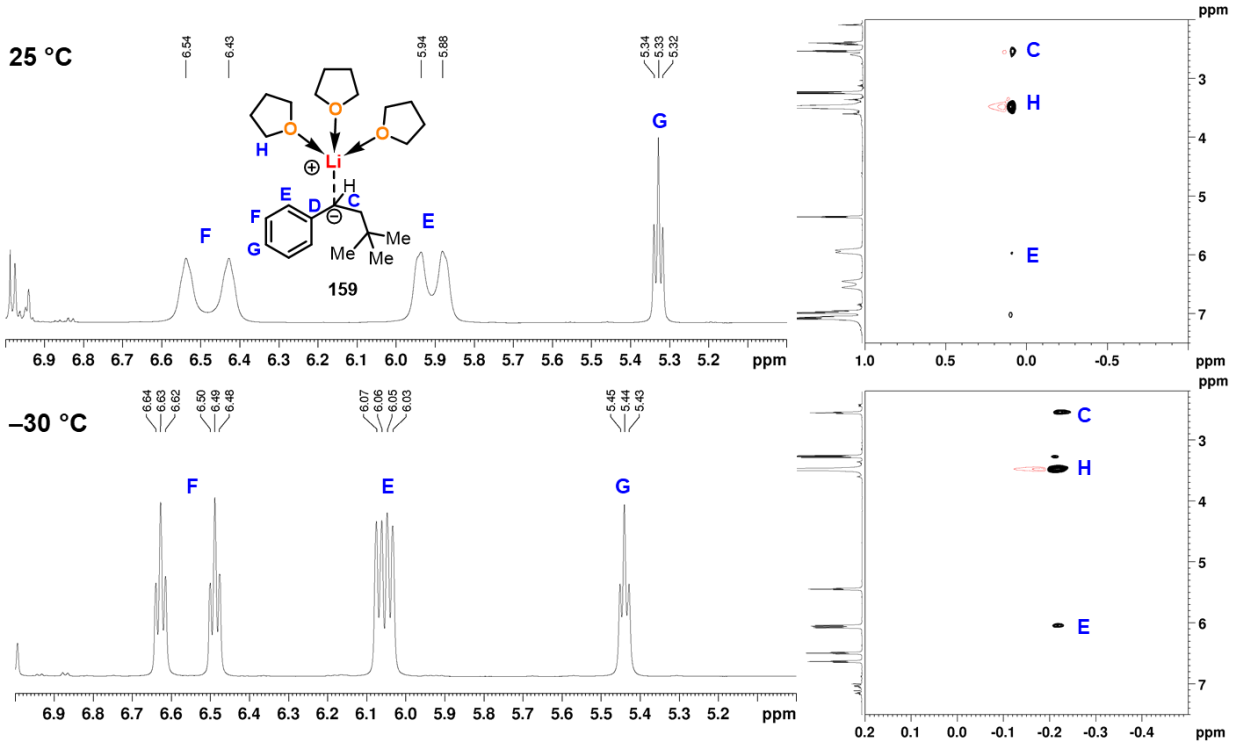


Abbildung 4.1.14: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von **159** bei 25 °C (oben) und –30 °C (unten), sowie ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Spektren (rechts) bei 25 °C (oben) und –30 °C (unten).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **159** zeigt schon bei 25 °C eine Aufspaltung der aromatischen Protonen (Abbildung 4.1.14), sodass von einer anderen Struktur in Lösung als mit Diethylether ausgegangen werden kann. Als mögliche Erklärung kann hier angeführt werden, dass die Rotation des Phenylrings durch die Delokalisierung der Ladung in den Aromaten gehindert ist und es so bei Raumtemperatur zu diskreten Signalen für jedes Proton kommt. Im Gegensatz zu Verbindung **139** ist hier, wie in der Festkörperstruktur von **159** beobachtet, das Lithiumzentrum auf dem carbanionischen Kohlenstoffzentrum lokalisiert, sodass es nicht zu einer Symmetrisierung des Phenylrings durch ein dynamisches Lithiumzentrum kommt, wie bei **139** beobachtet. Bei –30 °C wurden scharfe Signale der aromatischen Protonen erhalten, wobei insbesondere die *ortho*-Protonen von Verbindung **159** ein anderes Kopplungsmuster aufweisen, das auf eine andere elektronische Situation im Phenylring deutet.

Das ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Experiment ist quantitativ, dementsprechend deuten große Kreuzpeaks im Spektrum auf eine starke Wechselwirkung hin.[268] Hier sollten jedoch die ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Spektren für unterschiedliche Verbindungen nicht miteinander verglichen werden, sondern die Signale eines Spektrums relativ miteinander verglichen. Das ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Experiment von **159** zeigt bei Raumtemperatur eine starke Wechselwirkung zwischen dem Lithiumkation und den CH_2-Gruppen des THFs sowie zum carbanionischen Kohlenstoff (Abbildung 4.1.14). Lediglich eine schwache Wechselwirkung zu den *ortho*-Kohlenstoffen wird beobachtet, wobei diese Wechselwirkung erst sichtbar wird, wenn auch Wechselwirkungen zu dem Lösungsmittel Toluol sichtbar werden, sodass es sich hierbei auch um ein Artefakt handeln könnte. Diese Beobachtung korreliert gut mit der Festkörperstruktur **159**, in der sich ebenfalls kein Kontakt zwischen Lithiumkation und dem Phenylring bildete. Bei –30 °C ist die Wechselwirkung zwischen dem Lithiumkation und den *ortho*-Kohlenstoffen im ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR stärker ausgeprägt, was durch die verringerte Temperatur und somit verkürzten Kontakte erklärt werden könnte. Innerhalb der Messgenauigkeit zeigen zudem beide *ortho*-Kohlenstoffe die

Wechselwirkung zum Lithiumatom im ^{7}Li-^{1}H-HOESY. ^{13}C-Verscheibungen und DOSY-Experimente werden im Folgenden vergleichend besprochen.

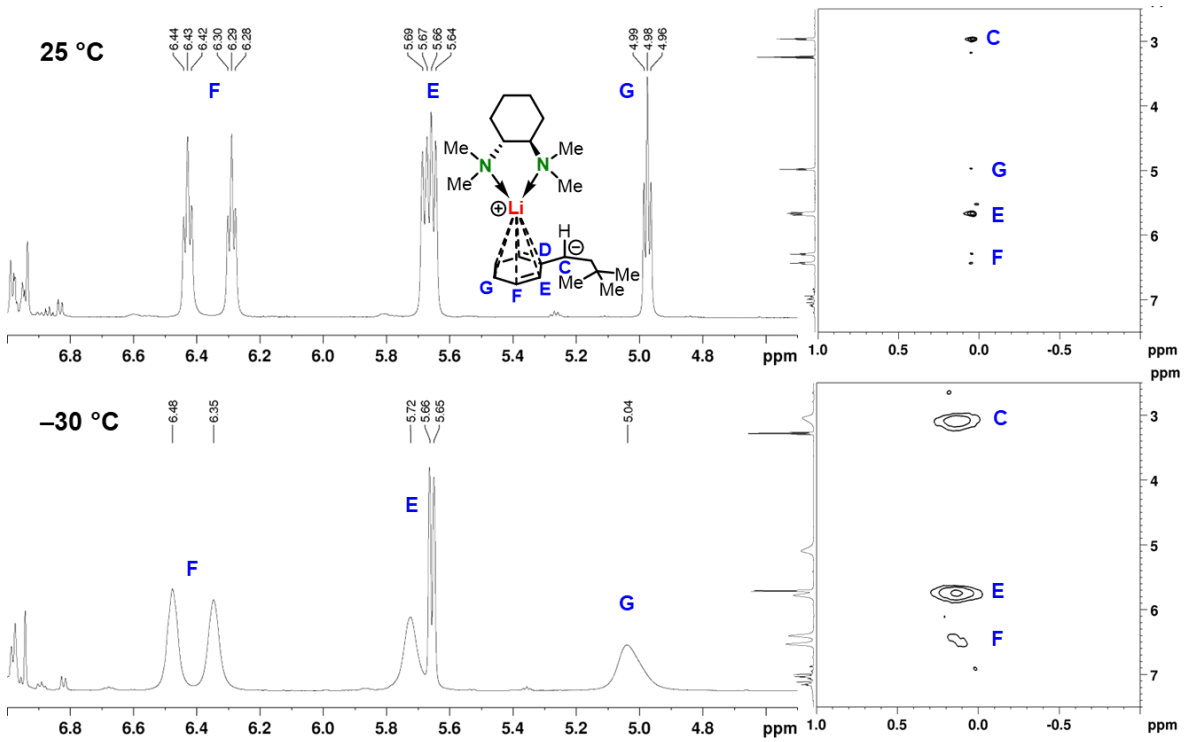


Abbildung 4.1.15: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von **166** bei 25 °C (oben) und –30 °C (unten), sowie ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Spektren (rechts) bei 25 °C (oben) und –30 °C (unten).

Analog zu dem Intermediat mit THF, zeigt auch Verbindung **166** bereits bei Raumtemperatur scharfe Peaks für die aromatischen Protonen (Abbildung 4.1.15). Im ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR werden hier außerdem Kontakte des Lithiumkations zu allen aromatischen Protonen gefunden. Obwohl der Kreuzpeak zu den *ortho*-Protonen deutlich ausgeprägter ist, wird selbst für das *para*-Proton eine Wechselwirkung beobachtet. Daraus folgend kann geschlossen werden, dass das Lithiumkation ebenfalls wie in der Festkörperstruktur in einer η_6-Koordination von dem Phenylring koordiniert wird.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **166** bei –30 °C zeigt hingegen breite Peaks für alle Protonen des carbanionischen Restes (auch für in Abbildung 4.1.15 nicht gezeigte Peaks), außer für ein *ortho*-Proton. Dieses Verhalten wird analog auch bei –80 °C und in einer analogen aber anderen Probe beobachtet, über die Reversibilität dieses Prozesses kann keine Aussage getroffen werden. Das Peak-Muster weist auf ein dynamisches Verhalten hin, wobei jedoch ein *ortho*-Proton in diesem dynamischen Gleichgewicht chemisch Äquivalent bleibt. Als eine mögliche Hypothese könnte ein Gleichgewicht zwischen einer η_6- und einer η_3-Koordination in Frage kommen, in der der Abstand zwischen *ortho*-H und Lithiumzentrum gleichbleibt. Aufgrund der breiten Signale konnte bei –30 °C ebenfalls kein scharfes ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR aufgenommen werden, sodass lediglich von einem starken Kontakt zum formal carbanionischen Kohlenstoff und zu einem oder beiden *ortho*-Kohlenstoffen ausgegangen werden kann.

Weitere Experimente, um den Koordinationsmodus von **166** in Lösung zu beleuchten, werden weiter unten beschrieben.

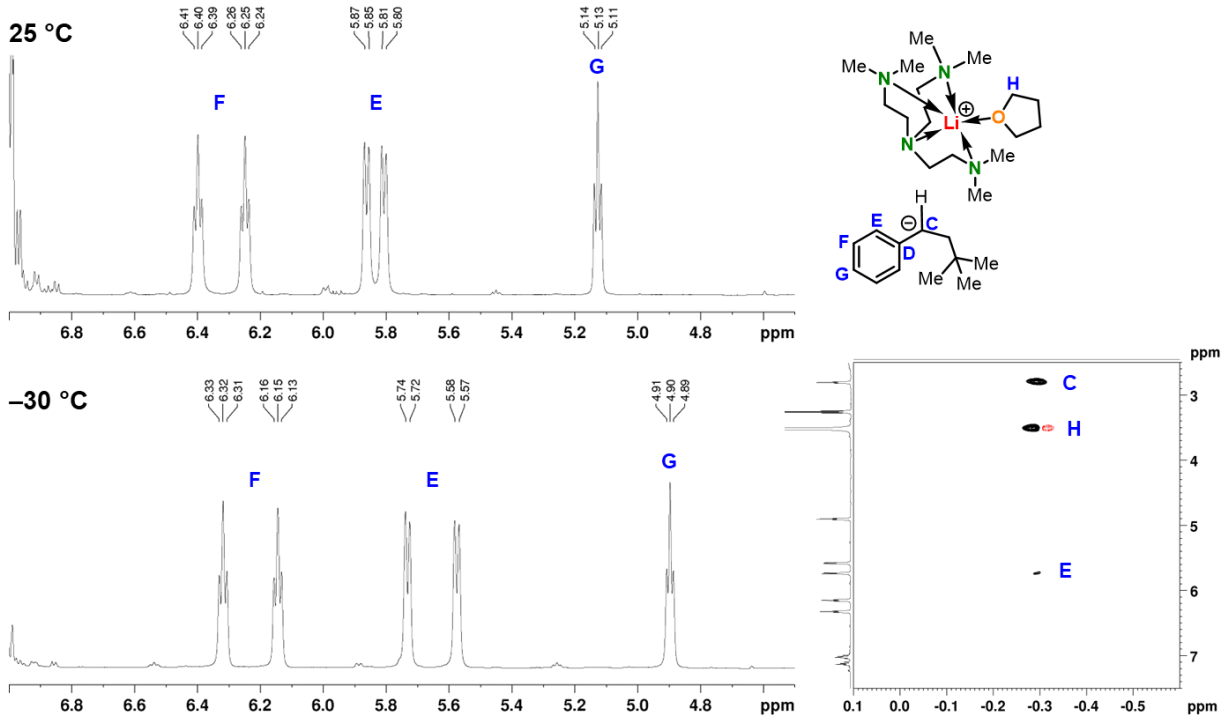


Abbildung 4.1.16: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von **167** bei 25 °C (oben) und –30 °C (unten), sowie ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Spektrum –30 °C; ein ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Spektrum bei 25 °C war aufgrund der Instabilität von Verbindung **167** nicht möglich.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **167** zeigt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei –30 °C ähnliche Peakmuster der aromatischen Protonen mit scharfen diskreten Signalen für jedes aromatische Proton (Abbildung 4.1.16). Ein ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Spektrum der Verbindung konnte bei Raumtemperatur nicht aufgenommen werden, da die Verbindung nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil war. Es konnten nur relativ schnell messbare 1D-Experimente durchgeführt werden (^{1}H-, ^{13}C, ^{7}Li-NMR). Das ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR-Spektrum bei –30 °C zeigt Kontakte zwischen dem Lithiumkation und den Protonen des formal carbanionischen Kohlenstoffs und einem *ortho*-Kohlenstoffatom. Damit ist ein erster Hinweis gegeben, dass unter diesen Bedingungen in Lösung kein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar wie in der Festkörper-Struktur von **167** vorliegt. Zusätzlich sind Kontakte zu den Protonen des Amin-Liganden und den Protonen des THF-Liganden beobachtbar. Bei genauerer Betrachtung der Signale ist die Phase und die genaue chemische Verschiebung auf der ^{7}Li-Achse der Peaks zu dem carbanionischen Rest und den Amin-Signalen gleich, während die zu den THF-Protonen eine andere Phase und genaue chemische Verschiebung aufweisen. Diese Beobachtung wurde für andere Experimente auch für freie Lösungsmittel wie bspw. noch vorhandenes *n*-Pentan oder Diethylether gemacht. Da das Vorzeichen (die Phase) des Kreuzpeaks im HOESY-NMR-Experiment abhängig vom Vorzeichen bzw. dem Aufbau der NOE-Relaxationszeit ist, werden unterschiedliche Phasen im HOESY-Experiment für Kontakte in unterschiedlichen chemischen Umgebungen beobachtet, die sogar zur Berechnung von Abständen genutzt werden können.[269] Daher könnte der beobachtete Lithium-THF-Kontakt auf freie THF-Moleküle hinweisen und nicht auf einen Kontakt eines gemeinsamen Aggregats.

Eine Übersicht über die erhaltenen Diffusionskoeffizienten der untersuchten Verbindungen gibt Tabelle 4.1.1. Diese wurden durch Abfall der *t1*-Zeiten mittels des integrierten Tools der *TopSpin*-Software berechnet.[270]

Tabelle 4.1.1: Übersicht über gemessene Diffusionskoeffizienten der Verbindungen **139**, **159**, **166** und **167** im ^{1}H-DOSY- und ^{7}Li-DOSY-Experiment.

	Temperatur	D_{1H} [10^{-10} m^2s^{-1}]	D_{7Li} [10^{-10} m^2s^{-1}]
139	25 °C	5.28	5.55
	–50 °C	1.54	-
159	25 °C	6.05	6.24
	–30 °C	1.84	1.83
166	25 °C	8.16	8.40
	–30 °C	2.79	2.81
167	25 °C	-	-
	–30 °C	0.82	0.87

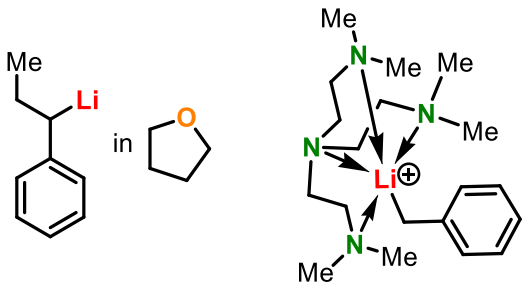
Für alle Verbindungen stimmen die gemittelten Diffusionskoeffizienten der Protonen-Signale mit dem des Lithiumsignals sowohl bei 25 °C als auch bei –30 °C innerhalb der Messgenauigkeit überein. Dies deutet erneut für alle Verbindungen auf ein Vorliegen als Kontakt-Ionenpaar hin. Auch Verbindung **167** kann daher in Lösung bei –30 °C nicht als Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar wie in der Festkörperstruktur angesehen werden. Jedoch könnte die Instabilität dieser Verbindung bei Raumtemperatur auf das Vorliegen als Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar hinweisen, das jedoch nicht unter den gewählten Bedingungen stabil ist. Dafür spricht unter anderem, dass mit höherer Temperatur der Entropiebeitrag durch die Entstehung zwei getrennter Teilchen zur Gesamtenergie des Systems zunehmen sollte. Auch wurde eine Instabilität des Intermediats unter Zugabe von 12-Krone-4 beobachtet.

Da der Diffusionskoeffizient nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung antiproportional zum hydrodynamischen Radius ist, können die Größen der Verbindungen in Lösung relativ zueinander vergleichen werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Werte kein absolutes Verhältnis darstellen, da unterschiedliche Viskositäten durch unterschiedliche Liganden und Variationen in den absoluten Konzentrationen die Diffusionskoeffizienten beeinflussen können. Auch die Kalibrierung der ^{1}H-DOSY-Spektren zueinander mit Hilfe von internen Standards wie Toluol-d_7 oder *n*-Pentan wurde nicht vorgenommen, um den Vergleich zu den ^{7}Li-DOSY-Experimenten nicht zu beeinflussen. Wenn die ^{1}H-DOSY-Spektren überlagert und mittels internen Toluol-d_7-Signalen referenziert werden, wird qualitativ die gleiche Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten erhalten. Unter Annahme ähnlicher Geometrien der Verbindungen in Lösung wird bei –30 °C die folgende Reihenfolge mit abnehmender Größe erhalten:

167 > **139** > **159** > **166**.

Dabei spricht die Größe von Verbindung **167** erneut nicht für ein „freies“ Carbanion, sondern ein Kontakt-Ionenpaar, in dem durch den großen Me_6TREN-Liganden der größte hydrodynamische Radius erhalten wird. Die Diethylether-Liganden führen analog scheinbar zu einem größeren Aggregat in Lösung als mit drei THF-Liganden. Der (*R*,*R*)-TMCDA-Ligand führt zu dem kleinsten Aggregat in Lösung.

Abschließend sollen noch die ^{13}C-Verschiebungen der relevanten aromatischen Kohlenstoffatome und des formal carbanionischen Kohlenstoffs, sowie die ^{7}Li-Verschiebungen diskutiert werden. Vergleichend werden außerdem die Literatur-bekannten Kohlenstoff-Verschiebungen von **169** und **170** diskutiert (Abbildung 4.1.17).



169 **170**

Abbildung 4.1.17: Vergleichsstrukturen für Diskussion der ^{13}C-Verschiebungen aus Literaturdaten.[108,114]

Als Maß für die Elektronendichte am formal carbanionischen Kohlenstoff kann die ^{13}C-Verschiebung dieses Atoms angesehen werden (Tabelle 4.1.2). Je weiter diese Verschiebung ins Hochfeld verschoben ist, desto mehr Elektronendichte ist an diesem Atom lokalisiert.

Tabelle 4.1.2: Übersicht über ausgewählte ^{13}C-Verschiebungen und ^{7}Li-Verschiebung für Verbindungen **139**, **159**, **166** und **167**, sowie Vergleich zu Literaturwerten von **169** und **170**.

	Temp.	$C_{carb.}$	$C_{carb.}$[c]	C_{ortho}		C_{meta}		C_{para}	C_{ipso}	Li
139	25 °C	59.5	47.9	108.5	110.6 110.9	128.5	130.4	97.8	149.8	–1.19
	–30 °C	56.5	-	109.3	110.4	130.6	130.8	99.9	150.7	–0.38
159	25 °C	53.9	42.6	109.4	112.7	129.5	130.0	100.3	152.9	–0.12
	–30 °C	52.0	-	109.5	114.6	128.8	129.6	100.2	154.4	–0.26
166	25 °C	64.9	71.8	106.2	111.1	129.6	130.6	94.5	146.6	0.10
	–30 °C	64.4 65.8	-	105.9 106.4	110.6	129.6	130.5	93.5 94.9	146.4	0.11
167	25 °C	55.1	-	109.6	114.5	128.7	129.6	98.6	153.5	0.57
	–30 °C	60.8	-	107.2	114.3	128.7	129.8	94.8	150.4	–0.31
169[114][a]	–40 °C	55.5	-	108.1	111.5	126.7	127.7	99.9	154.1	-
170[108][b]	25 °C	37.8	-	117.6		128.8		105.7	161.3	-

Für verschiedene Proben wurden leicht variierende Werte erhalten, die jedoch im Vergleich nicht die beobachteten Trends beeinflussen; [a] gemessen in THF-d_8; [b] gemessen in C_6D_6; [c] berechnete Verschiebung: Strukturen optimiert mit M062X/6–311+G(d)/pcm=Wasser; NMR-Verschiebung berechnet mit HF/6–31+G(d).

So zeigt der Vergleich mit **170** von *Mulvey et al.*, dass alle hier erhaltenen Verbindungen die negative Ladung zu einem stärkeren Anteil durch den Phenylring delokalisieren. Diesem Trend folgend ist bei Verbindung **159** die Elektronendichte noch am stärksten am carbanionischen Kohlenstoff lokalisiert, gefolgt von Verbindung **139** und schließlich **166**. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Festkörperstrukturen der Verbindungen, sodass die ^{13}C-Verschiebungen der Verbindungen das analoge Vorliegen in Lösung bestätigen. Zur weiteren Verifizierung wurden die ^{13}C-Verschiebungen dieser Verbindungen auch mittels quantenchemischer Rechnungen berechnet (Tabelle 4.1.2). Obwohl die exakten Verschiebungen nicht erhalten wurden, wird der gleiche Trend wie im Experiment beobachtet. Auch dies deutet darauf hin, dass die Verbindungen **139**, **159** und **166** in Lösung wie im Festkörper vorliegen. Die vergleichsweise ausgeprägte Hochfeld-Verschiebung des carbanionischen Kohlenstoffatoms von **167** spricht dafür, dass der Me_6TREN-Ligand das Lithiumkation durch die vier Donoratome bereits stark koordiniert und so zur Lokalisierung des Lithiumzentrums und der negativen Ladung am carbanionischen Kohlenstoff führt.

Durch die Delokalisierung der Ladung in den Phenylring sollten die ^{13}C-Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome mit einer ausgeprägteren Delokalisierung in Analogie weiter hochfeld-verschobene Signale vor allem für die *ortho*-, *para*-, und *ipso*-Kohlenstoffe zeigen. Beim Vergleich der erhaltenen ^{13}C-Verschiebungen mit denen von **170** wird dieser Effekt erneut sichtbar. Auch die Reihenfolge der relativen Verschiebungen der *ortho*-, *para*-, und *ipso*-Kohlenstoffe für **139**, **159** und **166** stimmt mit der des formal carbanionischen Kohlenstoffs und den Festkörperstrukturen überein. Da für Verbindung **167** bereits festgestellt wurde, dass diese nicht Lösungsmittel-separiert vorliegt, deuten die ^{13}C-Verschiebungen bei –30 °C auf eine moderate Delokalisierung der Ladung in den Phenylring entsprechend einer η_3- oder η_6-Koordination hin. Bei 25 °C hingegen wird eher eine schwächere Delokalisierung der Ladung in den Ring beobachtet, sodass eher von einer η_1-artigen Koordination als von einem Lösungsmittel-separierten Ionenpaar ausgegangen werden sollte.

Das beobachtete dynamische Verhalten in dem ^{1}H-NMR-Spektrum von **166** bei –30 °C und −80 °C wird nicht in den ^{13}C-Verschiebungen widergespiegelt. Besonders im Vergleich zu den Verschiebungen der übrigen Verbindungen wird für **166** (TMCDA) eine besonders hohe Stabilität der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. Dieser Effekt deutet nicht auf einen Wechsel zwischen η_3- und η_6-Koordination, wie oben angenommen, hin.

Die Daten von *Matsuzaki et al.* bezüglich Verbindung **169** stimmen gut den Daten von Verbindung **159** unter Beachtung, dass die Daten in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Toluol-d_8 *vs.* THF-d_8) aufgenommen wurden, überein.

Da die ^{7}Li-Verschiebungen von verschiedenen Einflussfaktoren wie Lösungsmittel, Li–C-Abstand, Vorliegen als Kontakt-Ionenpaar oder Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar oder Ringstrom-Abschirmung des Phenylrings, abhängen,[271] soll hier nur eine qualitative Beurteilung getroffen werden. Besonders die ^{7}Li-Verschiebung von **166** ist temperaturstabil und tieffeldverschoben, was auf gut solvatisierte Lithiumkationen hindeutet. Die ^{7}Li-Verschiebungen von **159** sind ebenfalls vergleichsweise temperaturstabil und hochfeld-verschobener. Die großen Unterschiede der Verbindungen **139** und **167** bei 25 °C und –30 °C lassen, wie auch schon vorherige Experimente, auf einen Wechsel des Koordinationsmusters des Lithiumkations schließen. So könnte die Hochfeld-Verschiebung bei sinkender Temperatur von **139** auf einen näheren Kontakt zwischen Lithium-Kation und Carbanion hinweisen, wohingegen die Hochfeld-Verschiebung bei steigender Temperatur von **167** auf ein besser solvatisiertes Ionenpaar hindeuten könnte.

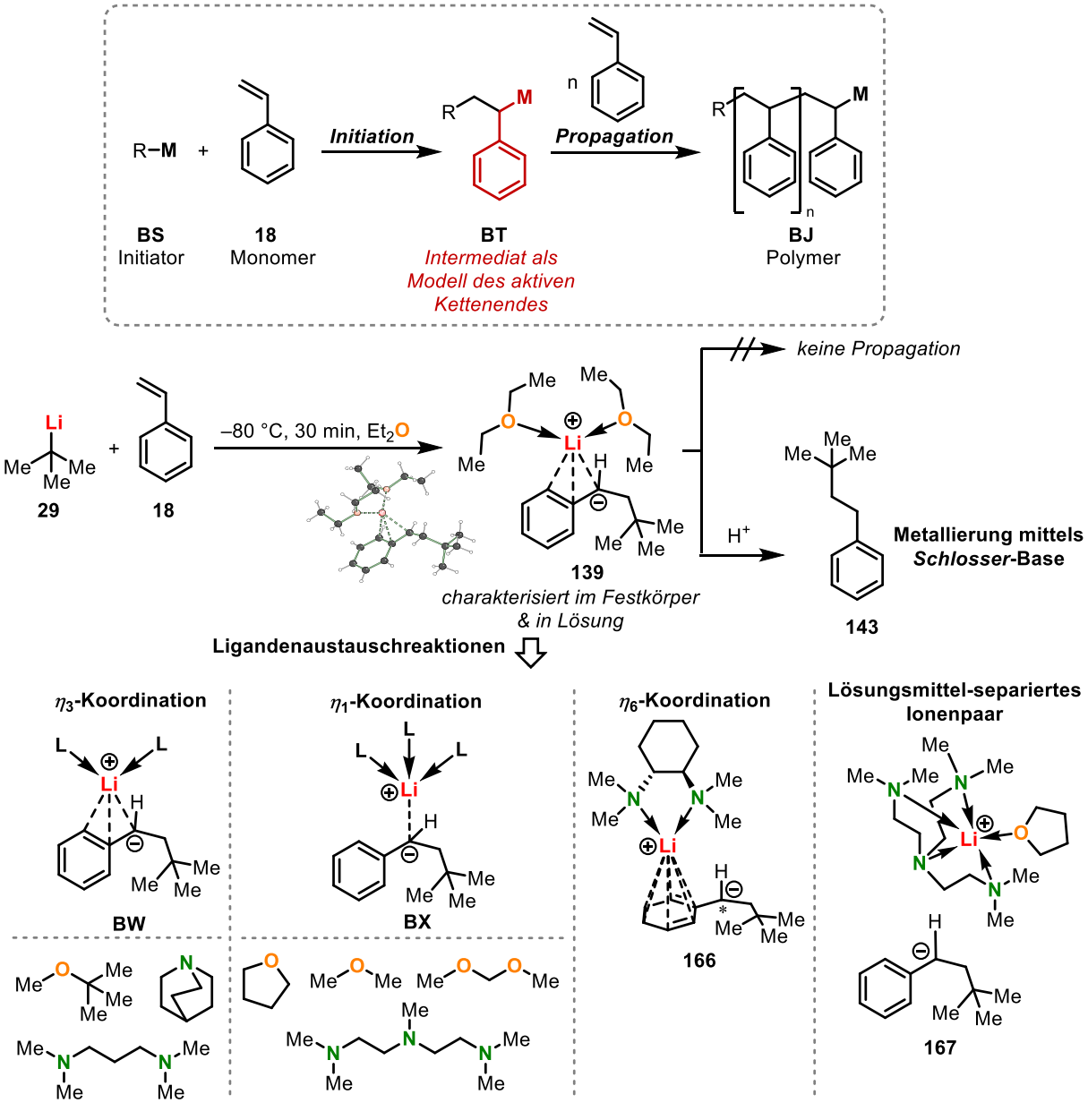
Als abschließende Bewertung der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Intermediate **139**, **159**, **166** und **167** soll hier das Fazit gezogen werden, dass **159**, **139** und **166** bei 25 °C in Lösung in Analogie zur Festkörperstruktur vorliegen. Dynamische Prozesse, die für **166** beobachtet wurden, konnten nicht klar zugeordnet werden, sodass die Lösungsstruktur von **166** bei tiefen Temperaturen nur wahrscheinlich auch der im Festkörper entspricht. Verbindung **167** liegt im Gegensatz zur Festkörperstruktur in Lösung nicht als Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar vor.

Um weitere Details über die Koordinationsmodi des Intermediats der anionischen Polymerisation in Lösung zu erhalten, könnten in zukünftigen Studien auch die weiteren in diesem Kapitel erhaltenen Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Insbesondere die Bestimmung der Struktur von **167** in Lösung könnte von dieser Ausweitung der Untersuchung profitieren. Außerdem könnten konzentrationsabhängige Messungen von

Verbindung **167** Möglichkeiten bereiten, auch das Lösungsmittel-separierte Strukturmotiv in Lösung zu erhalten.

Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation möglich?

Durch direkte Addition von tert*-Butyllithium an Styrol unter ausgewählten Bedingungen war es möglich die Polymerisationsreaktion bereits nach dem ersten Carbolithiierungsschritt zu stoppen. Die Zugabe verschiedener Liganden und Lösungsmittel ermöglichte daraufhin die Isolierung dieses Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen Koordinationsmoden und deren Studie mittels Einkristallröntgenstrukturanalysen und NMR-Spektroskopie. Im Festkörper wurden η_1-, η_3- und η_6-Koordinationen des carbanionischen Restes an das Lithiumkation sowie ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar beobachtet.*



Schema 4.1.10: Fazit dieses Kapitel.

In Lösung konnten durch aufwendige 2D-Experimente die unterschiedlichen η_1-, η_3- und η_6-Koordinationsmuster ebenfalls nachgewiesen werden. Dynamische Effekte könnten hierbei auch für die Umwandlung der verschiedenen Spezies ineinander anzeigen. Die in diesem Kapitel erhaltenen Strukturen der Intermediate der anionischen Polymerisation legen den Grundstein für die weiteren Untersuchungen der anionischen Polymerisation, ihrer Teilschritte, sowie der Variationen der Monomere oder der Reaktionsbedingungen. In weiteren Kapiteln dieser Arbeit werden die Strukturen erneut aufgriffen und für die mechanistische Untersuchung genutzt. Im größeren Bild zeigen sie, dass die Isolierung der „lebenden" Intermediate zwischen Initiation und Propagation möglich ist und erlauben die tieferführende Studie des Mechanismus der anionischen Polymerisation 70 Jahre nach der Entdeckung ihres „lebenden" Charakters durch Szwarc et al.

Tabelle 4.1.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **139**, **153**, **156** und **157**.

	139	**153**	**156**	**157**
Empirische Formel	$C_{20}H_{37}LiO_2$	$C_{20}H_{33}KO_2$	$C_{24.5}H_{47}LiO_2$	$C_{19}H_{35}LiN_2$
Formelmasse [g/mol]	316.43	344.56	380.56	298.43
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a [Å]	18.331(2)	11.385(3)	17.2067(18)	10.058(5)
b [Å]	9.9214(11)	10.304(2)	9.6028(11)	11.884(3)
c [Å]	24.160(3)	17.477(4)	15.809(2)	16.906(9)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	109.979(4)	94.260(9)	97.870(4)	92.365(19)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	4129.4(8)	2044.6(9)	2587.5(5)	2018.9(15)
Z	8	4	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.018	1.119	0.977	0.982
μ [mm^{-1}]	0.062	0.267	0.058	0.056
F(000)	1408.0	752.0	852.0	664.0
Kristallgröße [mm^3]	0.704 × 0.57 × 0.392	0.321 × 0.252 × 0.149	0.994 × 0.816 × 0.815	0.241 × 0.229 × 0.194
Strahlung	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	3.558 – 72.802	3.588 – 55.952	4.78 – 61.256	4.63 – 52.866
Indexbereiche	–30 ≤ h ≤ 30, –16 ≤ *k* ≤ 16, –40 ≤ *l* ≤ 40	–14 ≤ h ≤ 14, –13 ≤ *k* ≤ 13, –22 ≤ *l* ≤ 23	–24 ≤ h ≤ 24, –13 ≤ *k* ≤ 13, –22 ≤ *l* ≤ 22	–12 ≤ h ≤ 12, –13 ≤ *k* ≤ 14, –21 ≤ *l* ≤ 21
Gemessene Reflexe	574035	65604	79510	20575
Unabhängige Reflexe	20085 [R_{int} = 0.0458, R_{sigma} = 0.0131]	4887 [R_{int} = 0.0519, R_{sigma} = 0.0233]	7934 [R_{int} = 0.0466, R_{sigma} = 0.0250]	4147 [R_{int} = 0.0651, R_{sigma} = 0.0468]
Daten/Restraints/Parameter	20085/0/457	4887/0/309	7934/27/351	4147/0/210
Goodness-of-fit an F^2	1.047	1.074	1.051	1.030
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0417, wR_2 = 0.1213	R_1 = 0.0687, wR_2 = 0.1732	R_1 = 0.0781, wR_2 = 0.1908	R_1 = 0.0482, wR_2 = 0.1044
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0556, wR_2 = 0.1321	R_1 = 0.0852, wR_2 = 0.1837	R_1 = 0.1052, wR_2 = 0.2111	R_1 = 0.0696, wR_2 = 0.1184
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.49/–0.25	0.56/–0.38	0.41/–0.37	0.24/–0.19

Tabelle 4.1.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **158**, **159**, **160** und **162**.

	158[1]	**159**	**160**	**162**
Empirische Formel	$C_{26}H_{43}LiN_2$	$C_{24}H_{41}LiO_3$	$C_{18}H_{35}LiO_3$	$C_{14}H_{26.67}Li_{0.67}N_2$
Formelmasse [g/mol]	390.56	384.51	306.40	227.67
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	*ortho*rhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pna*2$_1$	*P*2$_1$/*n*	*P*2$_1$/*n*	*P*2$_1$/*n*
a [Å]	8.7653(2)	8.797(3)	13.0222(19)	9.3179(17)
b [Å]	18.3419(5)	11.526(4)	18.616(2)	16.136(3)
c [Å]	14.7724(4)	24.013(8)	17.243(2)	15.040(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	94.895(4)	104.646(5)	97.430(7)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	2374.99(11)	2426.1(14)	4044.3(10)	2242.3(8)
Z	4	4	8	6
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.092	1.053	1.006	1.012
μ [mm^{-1}]	0.458	0.066	0.065	0.058
F(000)	864.0	848.0	1360.0	760.0
Kristallgröße [mm^3]	0.23 × 0.2 × 0.146	0.999 × 0.608 × 0.27	0.934 × 0.786 × 0.562	0.754 × 0.279 × 0.228
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	7.684 – 149.196	3.922 – 67.52	3.904 – 59.998	3.718 – 69.998
Indexbereiche	–10 ≤ h ≤ 10, –22 ≤ *k* ≤ 21, –18 ≤ *l* ≤ 18	–11 ≤ h ≤ 13, –16 ≤ *k* ≤ 17, –37 ≤ *l* ≤ 37	–16 ≤ h ≤ 18, –26 ≤ *k* ≤ 26, –24 ≤ *l* ≤ 24	–14 ≤ h ≤ 15, –25 ≤ *k* ≤ 26, –24 ≤ *l* ≤ 24
Gemessene Reflexe	93151	102984	169611	132593
Unabhängige Reflexe	4864 [R_{int} = 0.0442, R_{sigma} = 0.0138]	9682 [R_{int} = 0.0682, R_{sigma} = 0.0289]	11797 [R_{int} = 0.0442, R_{sigma} = 0.0191]	9856 [R_{int} = 0.0457, R_{sigma} = 0.0233]
Daten/Restraints/Parameter	4864/1/270	9682/0/260	11797/2/443	9856/3/384
Goodness-of-fit an F^2	1.038	1.037	1.048	1.027
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0283, wR_2 = 0.0750	R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.1313	R_1 = 0.0507, wR_2 = 0.1296	R_1 = 0.0471, wR_2 = 0.1243
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0289, wR_2 = 0.0757	R_1 = 0.0682, wR_2 = 0.1458	R_1 = 0.0654, wR_2 = 0.1390	R_1 = 0.0683, wR_2 = 0.1379
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.17/–0.15	0.55/–0.19	0.34/–0.26	0.39/–0.25
Flack-Parameter	0.4(4)	-	-	-

[1] Zwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1), BASF [0.4(4)]. **158** kristallisiert vermutlich als Racemat in einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe.

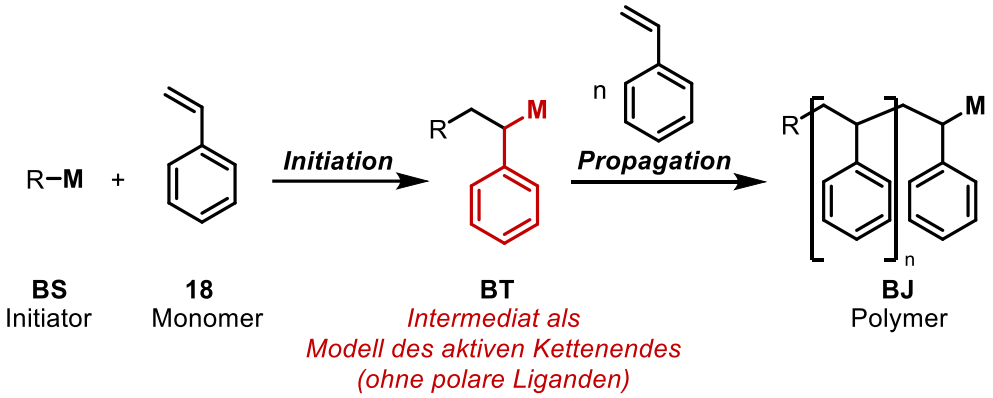
Tabelle 4.1.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **161**, **164**, **166** und **167**.

	161[1]	**164**[2]	**166**	**167**
Empirische Formel	$C_{10}H_{10}LiO$	$C_{29}H_{52}LiN_3O_{0.5}$	$C_{22}H_{39}LiN_2$	$C_{32.22}H_{63.86}LiN_4O_{1.78}$
Formelmasse [g/mol]	153.12	457.67	338.49	542.81
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2$	$P2_1$	Cc
a [Å]	8.438(8)	16.831(6)	11.1048(5)	41.0312(16)
b [Å]	8.916(8)	8.729(4)	14.5920(7)	9.2350(4)
c [Å]	18.247(18)	19.899(7)	13.2500(7)	18.7995(9)
α [°]	83.271(19)	90	90	90
β [°]	85.74(2)	100.079(15)	97.000(4)	102.296(3)
γ [°]	66.42(2)	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1249(2)	2878.4(19)	2131.04(18)	6960.2(5)
Z	6	4	4	8
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.222	1.056	1.055	1.036
μ [mm^{-1}]	0.584	0.461	0.442	0.480
F(000)	486.0	1016.0	752.0	2419.0
Kristallgröße [mm^3]	0.788 × 0.579 × 0.486	0.182 × 0.193 × 0.206	0.159 × 0.141 × 0.081	0.674 × 0.18 × 0.124
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2Θ [°]	4.878 – 93.638	4.51 – 137.614	6.72 – 149.424	4.408 – 149.262
Indexbereiche	–7 ≤ h ≤ 7, –8 ≤ k ≤ 8, 0 ≤ l ≤ 16	–20 ≤ h ≤ 20, –10 ≤ k ≤ 10, –23 ≤ l ≤ 25	–13 ≤ h ≤ 13, –18 ≤ k ≤ 18, –16 ≤ l ≤ 16	–51 ≤ h ≤ 48, –11 ≤ k ≤ 11, –23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	1856	5295	40741	139271
Unabhängige Reflexe	1856 [R_{int} = 0.3794, R_{sigma} = 0.1752]	5295 [R_{int} = 0.1513, R_{sigma} = 0.0584]	8648 [R_{int} = 0.0620, R_{sigma} = 0.0400]	13774 [R_{int} = 0.0530, R_{sigma} = 0.0236]
Daten/Restraints/Parameter	1856/0/262	5295/1/290	8648/1/473	13774/14/787
Goodness-of-fit an F^2	2.321	1.073	1.032	1.050
Endgültige R-Werte [I>=2σ(I)]	R_1 = 0.3233, wR_2 = 0.6126	R_1 = 0.0697, wR_2 = 0.1906	R_1 = 0.0414, wR_2 = 0.0939	R_1 = 0.0644, wR_2 = 0.1742
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.4111, wR_2 = 0.6381	R_1 = 0.0754, wR_2 = 0.1986	R_1 = 0.0498, wR_2 = 0.0992	R_1 = 0.0707, wR_2 = 0.1820
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.68/–0.64	0.31/–0.26	0.29/–0.17	0.43/–0.24
Flack-Parameter	-	0.3(7)	0.1(2)	0.2(3)

[1] Messung nur zur Bestimmung der Atomkonnektivität; [2] die erhaltenen Kristalle sind stark verzwillingt und können nicht auf die absolute Struktur schließen lassen; Kristallisation vermutlich als Racemat; Lösungsmittel (0.5 THF) wurde mit „*Squeezing*“ behandelt.

4.2. Monoadditionsprodukte der anionischen Styrol-Polymerisation ohne polare Additive

Nachdem im vorherigen Kapitel ein erster Zugang zu Intermediaten der anionischen Styrol-Polymerisation gelegt wurde, sollte dieser nun auf Intermediate ohne polare Additive ausgeweitet werden (Schema 4.2.1).



Schema 4.2.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Isolierung und Untersuchung des Intermediats ohne polare Additive. R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

Im Hintergrund steht dabei, dass grundlegend unterschiedliche Reaktivitäten für anionische Polymerisationen in polaren und apolaren Lösungsmitteln beobachtet wurden, die wiederum zu grundlegend verschiedenen mechanistischen Erklärungen führten. Besonders in der industriellen Anwendung der anionischen Polymerisation werden apolare Lösungsmittel verwendet, was die Bedeutung der Isolierung eines solchen Intermediats weiter verstärkt. Die Leitfrage dieses Kapitels wird daher wie folgt formuliert:

Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation auch ohne polare Liganden möglich?

Da die direkte Monoaddition eines Lithiumalkyls an Styrol nicht möglich war (siehe Kapitel 4.3), werden in diesem Kapitel vier verschiedene Ansätze verfolgt, die im Folgenden nacheinander diskutiert werden:

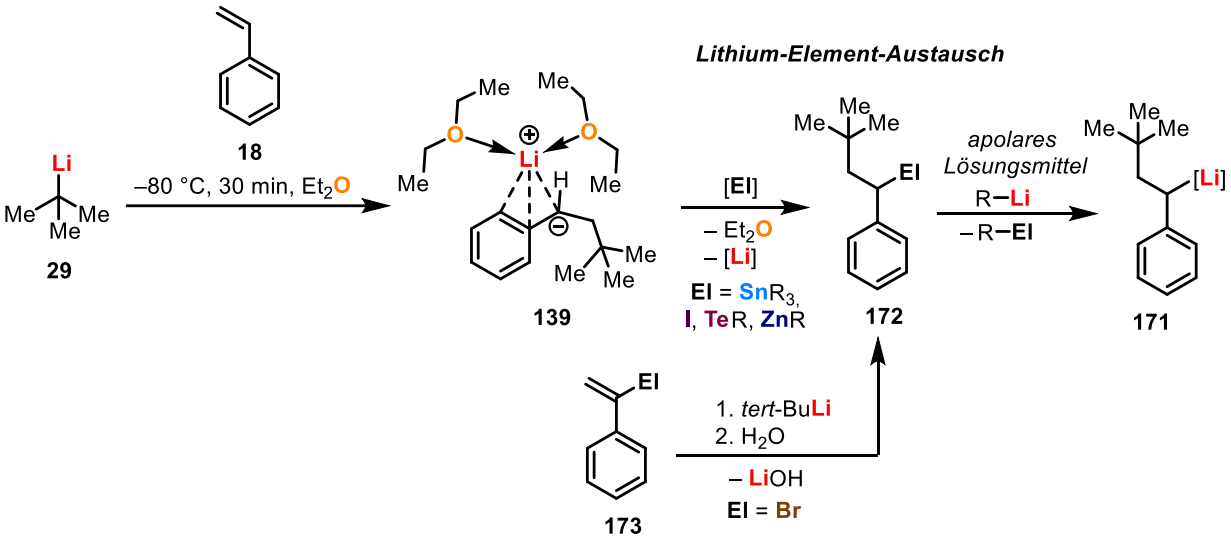
1. Organometallische Syntheseansätze
2. Entfernung des Lösungsmittels
3. Addition an Modellmonomere
4. Versuch der Isolierung eines metallfreien Intermediats

Zum einen sollte durch organometallische Syntheseansätze ein lithiiertes Intermediat ohne polare Lösungsmittel isoliert werden. Außerdem sollte das polare Lösungsmittel von einem bereits isolierten Intermediat entfernt werden und die Verwendung von Modellmonomeren untersucht werden, die vergleichbare Strukturen des Intermediats bilden könnten. Schließlich sollte auch ein metallfreies Intermediat synthetisiert werden.

4.2.1. Organometallische Syntheseansätze

Im ersten Ansatz wurde die in Kapitel 4.1 vorgestellte Vorschrift zur Synthese von **139** mit einem anschließenden Lithium-Element-Austausch zur Herstellung eines lösungsmittelfreien Intermediats **171** kombiniert. Da es sich bei Verbindung **139** bereits um eine lithiierte Verbindung handelt, können direkt verschiedene Elemente/Elementorganyle, wie Zinnorganyle (durch ein Triorganylzinnchlorid), Iod (durch elementares Iod), Organotelluride

(durch Telluride oder elementares Tellur) und Zink (durch Zinkchlorid) eingeführt werden (Schema 4.2.2).

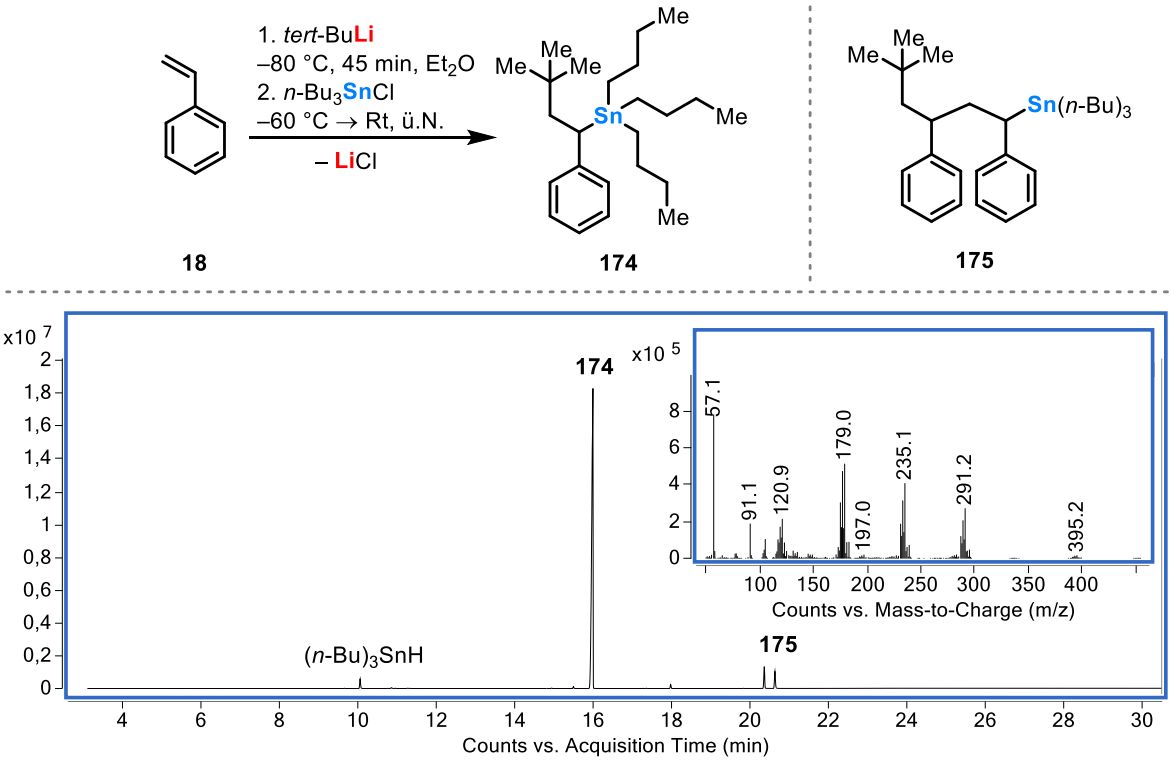


Schema 4.2.2: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von **171** mittels Lithium-Element-Austausch.

Nach Aufreinigung dieser potenziell stabilen Zwischenstufe **172**, könnte der jeweilige Substituent wieder in einem Element-Lithium-Austausch in einem apolaren Lösungsmittel durch ein Lithiumkation substituiert werden. Alternativ sollte getestet werden, ob die Carbolithiierung mit einem Brom-Lithium-Austausch konkurriert oder ob Verbindung **172** auf diese Weise zugänglich wäre.

A) Tributylzinn-Funktionalisierung

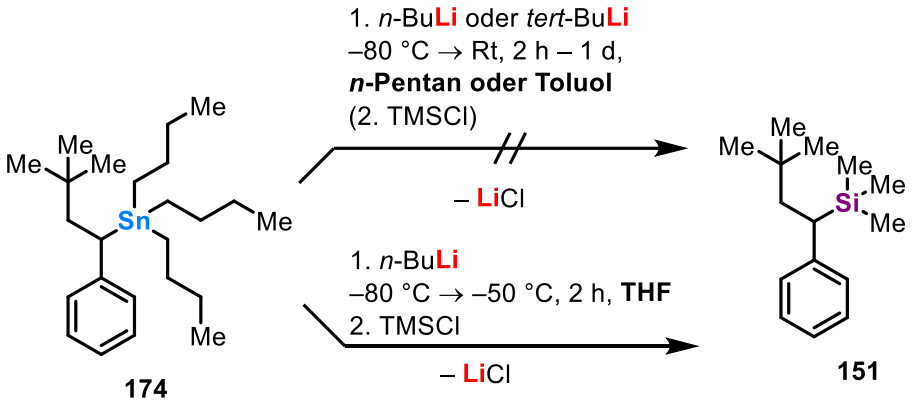
In einem ersten Ansatz wurde das Tributylzinn-Derivat **174** hergestellt (Schema 4.2.3). Nach erfolgreicher Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol wurde zu der Reaktionslösung *in situ* das Elektrophil Tri-*n*-butylzinnchlorid gegeben. Das entstehende Koppelprodukt Lithiumchlorid ist ausgefallen und wurde mittels Filtration entfernt.



Schema 4.2.3: Reaktionsgleichung zur Synthese von **174** (oben) und *Gas*chromatogramm des Rohproduktes mit Massenspektrum für **174** (unten).

Verbindung **174** wurde in einer Rohprodukt-Ausbeute von 75% erhalten und ohne weitere Aufarbeitung für den Zinn-Lithium-Austausch in apolaren Lösungsmitteln verwendet. Hier ist davon auszugehen, dass das noch im Rohprodukt befindliche Tributylstannan oder das stannylierte Diadditionsprodukt **175** den Zinn-Lithium-Austausch von **174** nicht grundlegend negativ beeinflussen werden. Zu analytischen Zwecken wurde **174** mittels einer Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Die analytischen Daten sind Kapitel 6.2.4.1 zu entnehmen.

Für die Zinn-Lithium-Austausch-Reaktion von **174** wurde sowohl *n*-Butyllithium, als auch *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan und Toluol verwendet (Schema 4.2.4, oben). Verbindung **174** wurde im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und bei –80 °C das Lithiumalkyl hinzugegeben. Für detaillierte experimentelle Vorschriften siehe Kapitel 6.2.4.2.



Schema 4.2.4: Der Zinn-Lithium-Austausch von **174** konnte nur in THF, nicht in *n*-Pentan oder Toluol beobachtet werden. Für detaillierte experimentelle Vorschriften siehe Kapitel 6.2.4.2.

Nach Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnte trotz Reaktionszeiten von 2 – 24 h in keinem Fall eine Produktbildung im Gaschromatogramm (nach Umsetzen mit

TMSCl) oder eine Rot-Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden, die auf die Entstehung eines benzylischen Carbanions hindeuten würde.

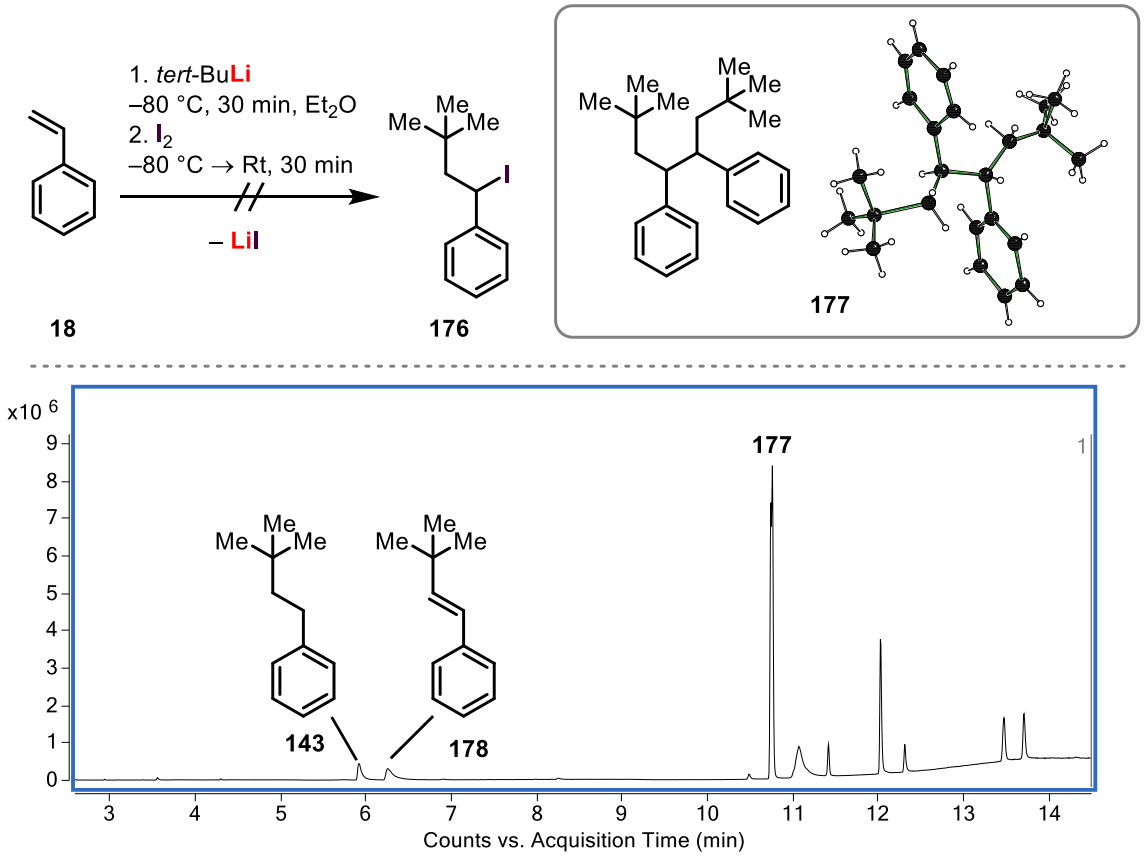
Als Vergleichsreaktion wurde der Zinn-Lithium-Austausch anschließend in THF bei –50 °C für 2 h mit *n*-Butyllithium durchgeführt, woraufhin das TMS-substituierte Produkt **151** im Gaschromatogramm zu beobachten war (Schema 4.2.4, unten). Trotz der Bildung des gewünschten Produkts, wurde auch hier kein vollständiger Umsatz beobachtet.

Zinn-Lithium-Austausch-Reaktionen werden auch in Vorschriften aus der Literatur in polaren Lösungsmitteln wie THF und Diethylether oder mit Amin-Additiven bei kalten Temperaturen durchgeführt.[272] Zinn-Lithium-Austausch-Reaktionen von Benzylstannanen in apolaren Lösungsmitteln sind nicht geläufig. *Hoffmann et al.* berichteten jedoch über einen Zinn-Lithium-Austausch eines Amin-substituierten Benzylstannans in Hexan.[273] Aufgrund der Beobachtung des erfolgreichen Zinn-Lithium-Austausches im polaren Lösungsmittel THF und des Fehlens analoger Reaktionen in apolaren Lösungsmitteln in der Literatur, wird die erfolglose Reaktion in apolaren Lösungsmitteln auf eine zu geringe Reaktivität des stark-aggregierten Lithiumalkyls zurückgeführt.

Daher wurde anschließend getestet, ob der zusätzliche Energieeintrag einer Labormikrowelle die Austausch-Reaktion ermöglicht. Die Verwendung von Labormikrowellen für lithiumorganische Reaktionen wurde unter anderem von *Rebecca Scheel* und *Lena Knauer* aus dem eigenen Arbeitskreis untersucht und zeigte in verschiedenen Anwendungen, wie Deprotonierungsreaktionen verbesserte Reaktivitäten im Vergleich zu konventionellem Heizen.[53,274,275] **174** wurde erneut in *n*-Pentan oder Toluol gelöst, *n*-Butyllithium hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine bzw. zwei Stunden beim Siedepunkt des Lösungsmittels (40 °C bzw. 100 °C) bei 300 W in einer Labormikrowelle erhitzt. Detaillierte experimentelle Vorschrift können Kapitel 6.2.4.3 entnommen werden. Lediglich bei einer Reaktionszeit von 2 h in Toluol wurde eine leichte Rot-Färbung der Reaktionslösung beobachtet. Eine anschließende Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS zeigte jedoch keine Bildung des Monoadditionsprodukts **143**, sodass die Bildung von **171** in quantitativen Mengen ausgeschlossen werden kann. In zukünftigen Studien könnte die analoge Reaktion in der Labormikrowelle mit erhöhten Reaktionstemperaturen und -zeiten durchgeführt werden, um das lithiierte Intermediat **171** ohne polare Lösungsmittel zu bilden.

B) Iod-Funktionalisierung für Lithium-Halogen-Austausch

Hier wurde jedoch zunächst der Fokus auf weitere Möglichkeiten des Lithium-Element-Austausches gelegt. Dazu sollte ein Iodid in Benzylposition eingeführt werden, das nach Aufarbeitung einen anschließenden Iod-Lithium-Austausch ermöglicht.[276,277] Da verschiedene Autoren die Einführung eines Iod-Atoms in benzylischen Vinyl-Positionen oder in Arylpositionen durch Umsetzung des entsprechenden Lithium-Vinyls mit elementarem Iod beschrieben,[278] wurde die analoge Methode hier für die Benzylposition des Monoadditionsprodukts getestet (Schema 4.2.5).



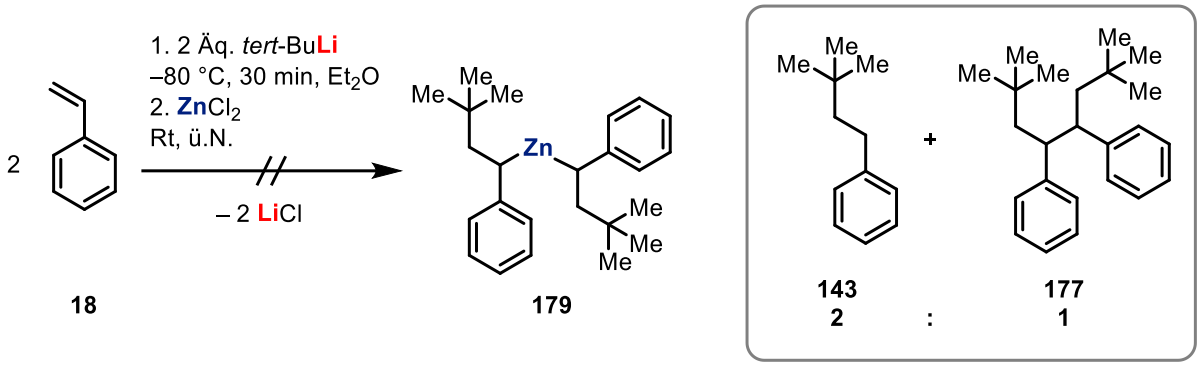
Schema 4.2.5: Reaktionsgleichung zur Synthese von **176**, wobei die Bildung von **177** (mit erhaltener Festkörperstruktur) beobachtet wurde (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung (unten). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Bindungslängen von **177** können nicht angegeben werden, da hier nur die Konnektivität des Moleküls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Die nicht benannten Signale im Gaschromatogramm können nicht dem Reaktionsgemisch zugeordnet werden, sondern sind auf Abbau des Säulenmaterials zurückzuführen.

So sollte die Iod-substituierte Verbindung **176** aus der Reaktion des aktiven Intermediats mit elementarem Iod hergestellt werden. Die Bildung dieses Produkts konnte jedoch nicht im Gaschromatogramm beobachtet werden. Stattdessen bildete sich die formal dimere Verbindung **177**, was durch einen Lithium-Iod-Austausch zu **176** mit anschließender nucleophiler Substitution des Iodids durch ein lithiiertes Monoadditionsprodukt **139** am benzylischen Kohlenstoff erklärt werden kann. Diese *Wurtz*'schen Kupplungsreaktionen stellen typische Nebenreaktionen bei der Reaktion von Benzylhalogeniden (meist Benzylbromiden) mit Organolithium-Verbindungen dar.[277,279,280] Die Vermeidung dieser Homokupplung wurden in Reaktionen in *Flow*-Systemen oder durch einen zusätzlichen Tellur-Austausch erzielt.[277,279]

Durch eine Kugelrohrdestillation konnte **177** nach Sublimation in kristalliner Form isoliert werden. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[281] Auch eine Festkörper-Struktur von **177** konnte erhalten werden, wobei hier nur die Konnektivität des Moleküls bestimmt wurde. Aufgrund der konkurrierenden *Wurtz*-Kupplung wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

C) Organozink-Verbindung für Transmetallierung

Stattdessen sollte in einem nächsten Versuch das Zink-Derivat **179** hergestellt werden (Schema 4.2.6).



Schema 4.2.6: Reaktionsgleichung zur Synthese von **179** und beobachtetes Produkt-Verhältnis.

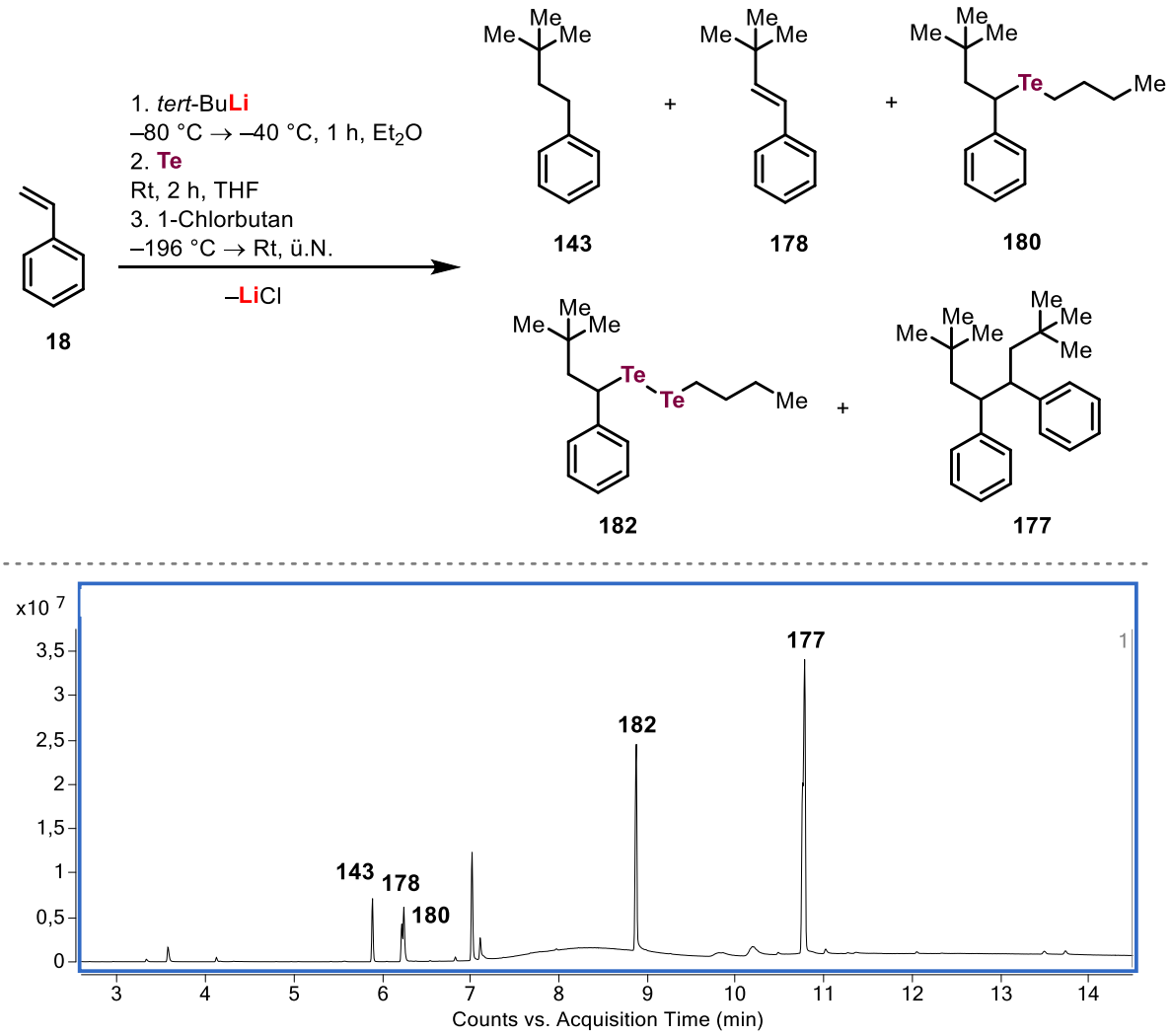
Einer Vorschrift von *Ozerov et al.* zur Synthese von Dibenzylzink folgend,[282] wurde zunächst das Monoadditionsprodukt entsprechend der gefundenen Synthesevorschrift hergestellt und anschließend $ZnCl_2$ in Diethylether (0.06 M) gelöst und die Reaktionslösung des aktiven Intermediats hinzugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde die entstandene Suspension inert filtriert, das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Öl nach Waschen mit *n*-Pentan NMR-spektroskopisch in Toluol-d_8 untersucht.

Verbindung **179** wurde nicht im NMR-Spektrum beobachtet. Stattdessen konnte ein Gemisch aus **143** und **177** ungefähr im 2:1-Verhältnis gefunden werden. Auch hier wird also eine nucleophile Substitution beobachtet, die zur *Wurtz* Homokupplung von zwei Intermediaten zu **177** führt. Da jedoch auch Verbindung **143** gebildet wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktionslösung nicht inert gehandhabt wurde.

D) Organotellur-Verbindung

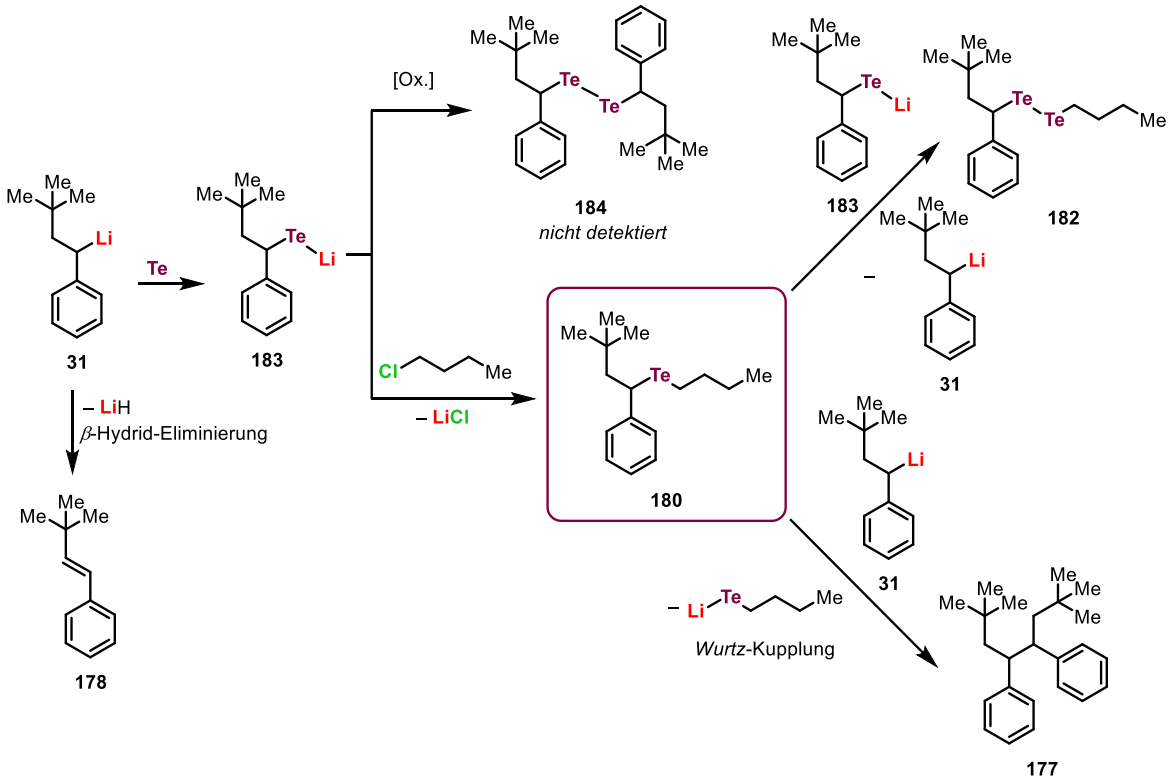
Schließlich sollte das Organotellurid **180** hergestellt werden. Unter der Voraussetzung einer erfolgreichen Synthese könnte dieses nach einem Tellur-Lithium.Austausch in apolaren Lösungsmitteln das lithiierte Intermediat **171** ohne polare Lösungsmittel geben (Schema 4.2.7).[283]

Dazu wurde erneut die Monoaddition in Diethylether durchgeführt und anschließend feines Tellurpulver und THF hinzugegeben.[279] Nach Rühren für 2 h wurde die Reaktionslösung in flüssigem Stickstoff eingefroren. 1-Chlorbutan (**181**) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.



Schema 4.2.7: Reaktionsgleichung zur Synthese von **180** mit Nebenprodukten (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung (unten).

Eine anschließende Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS zeigte zwar die Bildung des gewünschten Produkts **180**, jedoch wurde auch eine Vielzahl weiterer Produkte beobachtet, wovon **182** und **177** die Hauptprodukte darstellen. Die Zuordnung der Produkte erfolgte über das Massenspektrum. In Schema 4.2.8 wird ein mögliches Reaktionsnetzwerk vorgeschlagen, das die Bildung der einzelnen Produkte erklärt.



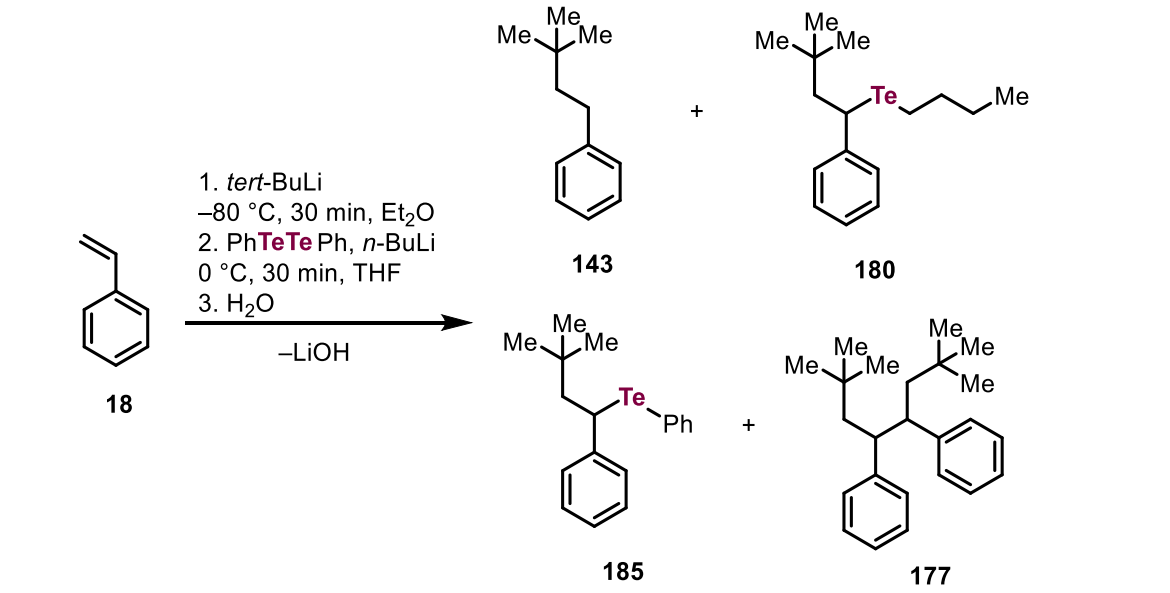
Schema 4.2.8: Vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk zur Erklärung der entstehenden Nebenprodukte.

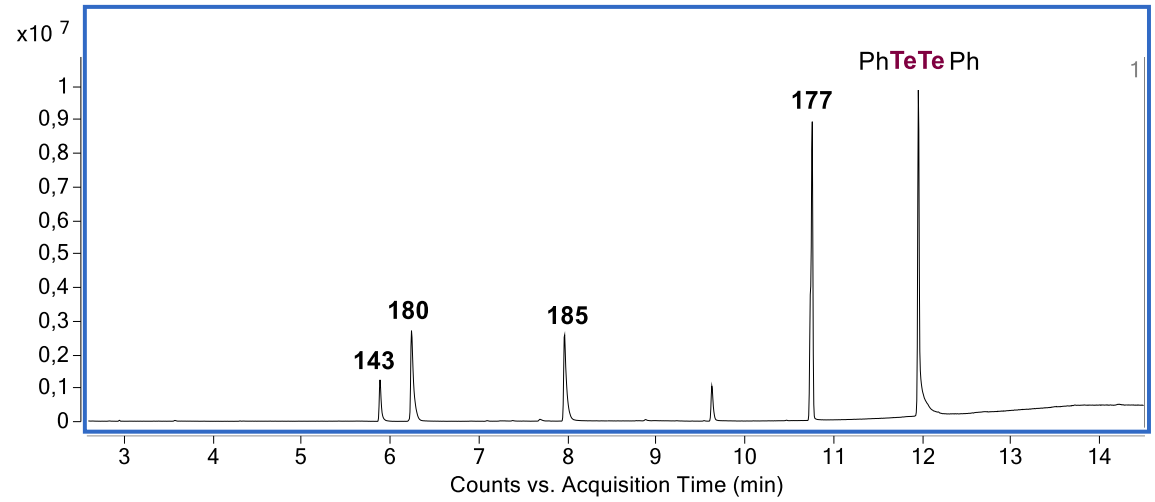
Verbindung **178** ist auf eine β-Hydrid-Abspaltung des lithiierten Additionsproduktes **31** zurückzuführen. Die Bildung von Ditelluriden lässt sich oft durch Oxidation des Zwischenprodukts des Lithiumtellurids verstehen. Hierbei können kleinste Mengen von Sauerstoff im System als Oxidationsmittel wirken. Auch unpassende Stöchiometrien, wie ein Überschuss Tellur können zur Bildung des Ditellurids führen, indem Tellur selbst als Oxidationsmittel wirkt. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution des Ditellurids **182** mit einer Butylkette kann jedoch angenommen werden, dass sich das Ditellurid erst in Anwesenheit von 1-Chlorbutan bildet. Dies lässt sich durch eine langsame Reaktion des Lithiumtellurids **183** mit dem Elektrophil erklären. Trotz dieses ungewünschten Nebenprodukts, das auf eine nicht optimale Reaktionsführung zurückzuführen ist, wird vor allem erneut das Produkt **177** gebildet, das aus einer nucleophilen Substitution (*Wurtz*-Kupplung) stammen könnte. *Sonoda et al.* berichten über eine Unterdrückung von *Wurtz*'schen Kupplungen bei Lithium-Tellur-Austauschen an sp^3-C-Lithiumtelluriden mit Benzylbromiden.[279] In zukünftigen Studien könnten daher weitere Optimierungen an diesem System vorgenommen werden und insbesondere die Umkehr der Funktionalitäten der Kopplungspartner angestrebt werden (Benzyllithium mit Alkylhalogenid zu Benzylhalogenid mit Alklyllithium).

Besonders um die Bildung des Ditellurids zu verhindern wurde in einem alternativen Ansatz die Lösung des lithiierten Intermediats bei 0 °C zu einer Suspension von elementarem Tellur in THF getropft, wobei ein Farbumschlag von rot zu gelb zu beobachten war. Da sowohl das lithiierte Intermediat als auch das Ditellurid **182** rot sind, deutet die helle Färbung auf das gewünschte Lithiumtellurid **183** hin. Nach Zugabe von 1-Chlorbutan nach 15 Minuten wurde die Reaktionslösung nur für 2 Stunden bis auf Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine merkliche Veränderung in den Produkt-Verhältnissen im Gaschromatogramm beobachtet werden. Eine Verringerung der Temperatur und Verkürzung der Rührzeit des aktiven Lithiumtellurids konnte also nicht die Bildung des Ditellurids beeinflussen. In folgenden

Versuchen könnte die Verwendung eines Überschusses des Elektrophils getestet werden, um eine schnelle Reaktion zum gewünschten **180** zu fördern und das Auftreten von Nebenreaktionen zu verringern.

Aufgrund der Entstehung des gewünschten Produkts zumindest in kleineren Mengen wurde schließlich noch ein anderer Reaktionsansatz verfolgt, um nicht 1-Chlorbutan als Elektrophil zu verwenden (Schema 4.2.9).



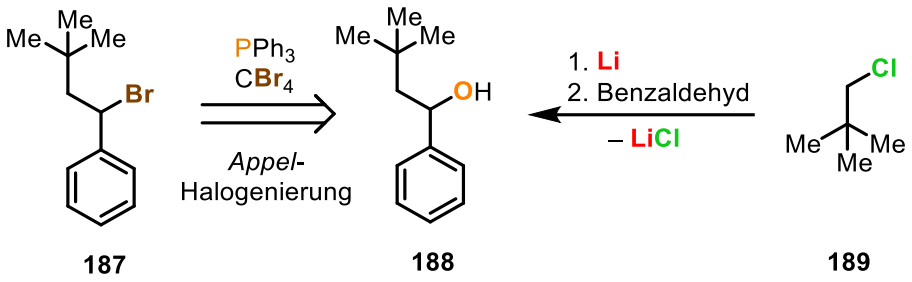


Schema 4.2.9: Reaktionsgleichung zur Synthese von **185** mit Nebenprodukten (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung (unten).

Dabei wurde die Lösung des lithiierten Monoadditionsprodukts **139** zu einer Lösung von Diphenylditellurid (**186**) bei 0 °C getropft. Da kein Farbumschlag zu beobachten war, wurde zusätzlich noch *n*-Butyllithium hinzugegeben bis ein Farbumschlag zu gelb beobachtet werden konnte. So sollte sichergestellt werden, dass kein Sauerstoff im Reaktionssystem vorhanden ist und zumindest die Bildung von R–Te–Te–R-Homokupplungsprodukten vermieden wird. Nach wässriger Aufarbeitung zeigte das Gaschromatogramm jedoch erneut ein unselektives Produktgemisch, wobei **177** als Hauptprodukt gebildet wurde. Auch unreagiertes Diphenylditellurid wurde beobachtet.

Dennoch wurde auch die Bildung des gewünschten Produkts **185** beobachtet, sowie die Bildung des Monotellurids **180**, das auf die zusätzliche Verwendung von *n*-Butyllithium zurückzuführen ist.

In weiteren Studien sollte nach Möglichkeit die Bildung des Homokupplungsprodukts **177** unterdrückt werden. Neben der Verwendung guter Elektrophile (wie bspw. Iodalkyle) in hoher Konzentration, könnte die Reaktionsdurchführung bei kalten Temperaturen in einem vor Licht geschützten Kolben vielversprechend sein. Da bisherige Studien vor allem die Synthese von Benzyltellur-Verbindungen durch Tellur-Lithium-Austausch am aliphatischen Kohlenstoff und anschließende Substitution am benzylischen Kohlenstoff beschrieben,[279,284] könnte diese inverse Synthesestrategie erfolgversprechend sein. Als Zugang zum bromierten Derivat **187** könnte eine *Appel*-Halogenierung des Alkohols **188** durchgeführt werden (Schema 4.2.10). Die Synthese des Alkohols **188** ist durch Addition von Neopentyllithium an Benzaldehyd durch *Cohen et al*. beschrieben.[285]



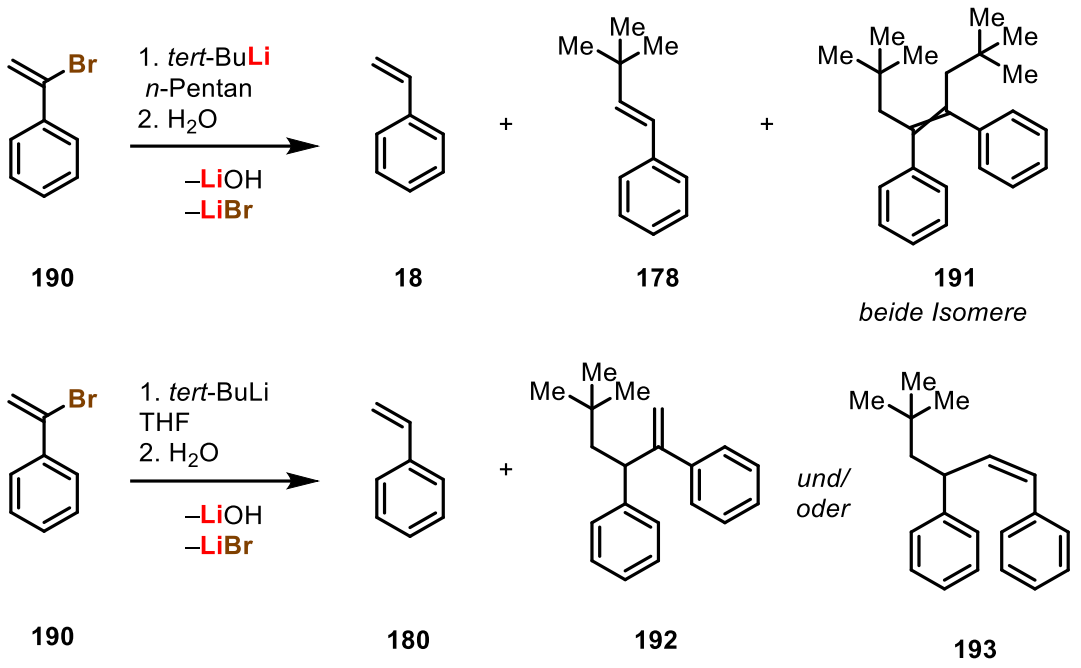
Schema 4.2.10: Synthesevorschlag für Verbindung **187**.

Da die Synthese von einem in Benzylposition substituiertem Monotellurid von **143** nicht erfolgreich umgesetzt werden konnte, kann auch keine Aussage zu der Möglichkeit des Tellur-Lithium-Austausches in apolaren Lösungsmitteln zur Herstellung des lithiierten Intermediats ohne polare Lösungsmittel getroffen werden. Obwohl auch Lithium-Tellur-Austausch-Reaktionen vor allem in THF durchgeführt werden, beobachteten bspw. *Kambe* und *Sonoda et al.* auch einen erfolgreichen Austausch in Toluol und Hexan für ein C_{sp3}–Te–C_{sp3}-System.[286]

E) Konkurrenz der Carbolithiierung mit Brom-Lithium-Austausch

Schließlich wurde getestet, ob die Carbolithiierung zu einem Monoadditionsprodukt auch unter direkter Einführung einer potenziellen Austauschgruppe möglich ist. Dazu wurde α-Bromstyrol (**190**) in *n*-Pentan und THF mit *tert*-Butyllithium umgesetzt (Schema 4.2.11).

Die Reaktion von *tert*-Butyllithium mit α-Bromstyrol zeigt sowohl in *n*-Pentan als auch in THF einen Lithium-Brom-Austausch (Schema 4.2.11, oben), was auf die Bildung von Styrol zurückgeführt werden kann. Dennoch werden auch Carbolithiierungen zur Bildung von **178**, **191**, **192** und **193** beobachtet. Dabei ist die Addition in Gegenwart des Brom-Substituenten jedoch nicht stabil, sodass es zur Eliminierung und Bildung des Produkts **178** kommt. Dieses gebildete Eliminierungsprodukt kann schließlich in weiteren Carbolithiierungen zur Bildung von **192** oder **193** reagieren.



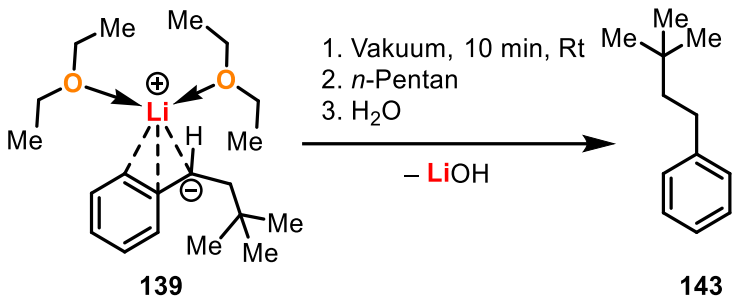
Schema 4.2.11: Reaktionsgleichungen der Reaktion von *tert*-Butyllithium mit α-Bromstyrol (**190**). Die Zuordnung der Verbindungen **191**, **192** und **193** erfolgt durch das Fragment-Muster der Massenspektren.

Eine alternative Synthese-Route für zukünftige Studien könnte die Herstellung des Phenylsulfid-Substitutionsprodukts von **194** sein, das analog zum Ansatz mit Tri-*n*-butylzinnchlorid mit Diphenyldisulfid hergestellt werden könnte. Im Anschluss müsste der selektive SPh-Li-Austausch in apolaren Lösungsmitteln evaluiert werden. Auch weitere in diesem Kapitel vorgestellte Methoden könnten in zukünftiger Forschung, besonders in Bezug auf die Unterdrückung des *Wurtz*-Homokupplungsprodukts, optimiert werden. Geringere Konzentrationen und tiefere Temperaturen wären erste Ansatzpunkte zur Optimierung. Besonders alternative Synthesewege, wie die Bildung des bromierten Derivats **187** als Schlüsselverbindung für den Tellur-Lithium-Austausch, stellen noch vielversprechendere Möglichkeiten dar.

Nachdem das Intermediat der anionischen Polymerisation in apolaren Lösungsmitteln nicht über die hier verwendeten organometallischen Syntheseansätze hergestellt werden konnte, soll nun die Entfernung des Lösungsmittels vom Intermediat **139** getestet werden.

4.2.2. Entfernung des Lösungsmittels

Da das aktive Intermediat mit polaren Liganden bereits im vorherigen Kapitel kristallisiert und isoliert werden konnte, sollte nun versucht werden, das koordinierende Lösungsmittel zu entfernen. Dazu wurden die Kristalle von Verbindung **139** von der Mutterlauge getrennt und übriges Lösungsmittel für 10 Minuten im Feinvakuum (10^{-1} mbar) bei Raumtemperatur entfernt bis sich ein rotes Öl bildete. Dieses wurde wiederum in *n*-Pentan gelöst und die Lösung mittels GC/EI-MS analysiert, um sicherzustellen, dass der Lösungsmittelverlust nicht zu einer β-Hydrid-Eliminierung zur Bildung von **178** führt. Ausschließlich das protonierte Monoadditionsprodukt **143** wurde beobachtet (Schema 4.2.12).



Schema 4.2.12: Reaktionsgleichung zur Entfernung des Lösungsmittels von **139**.

Daher wurde in einem nächsten Ansatz das nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene rote Öl in trockenem Toluol gelöst. Nach Lagerung bei –30 °C für eine Woche konnten rote Kristalle der Verbindung **195** erhalten werden (Abbildung 4.2.1).

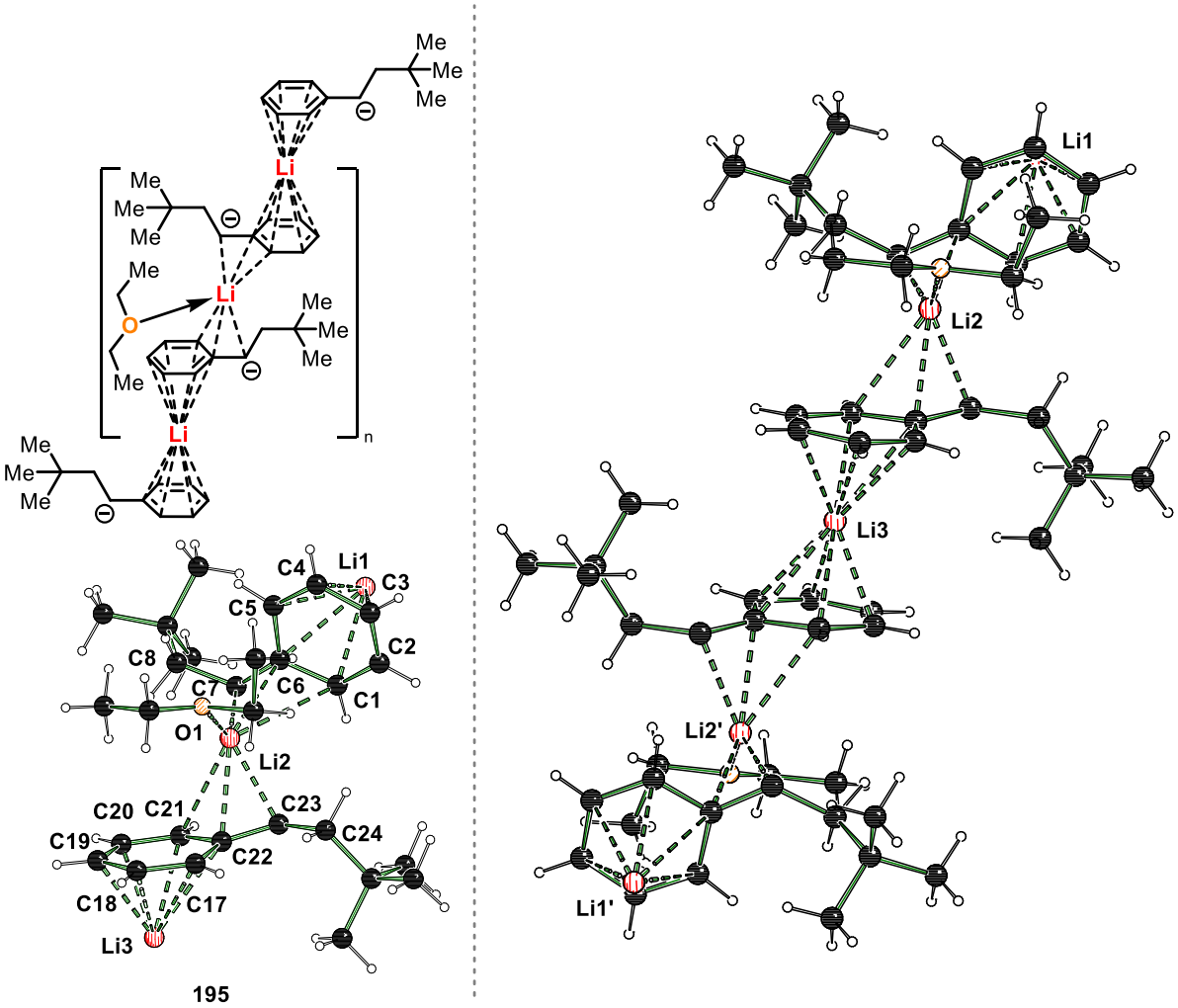


Abbildung 4.2.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **195** im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. H7 und H23 wurden frei verfeinert. Fehlordnungen des Diethylethers und co-kristallisiertes Toluol werden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li2 1.907(5), C21–Li3 2.717(6), C21–Li2 2.505(3), C23–Li2 2.267(6), C7–Li2 2.237(6), C1–Li2 2.941(6), C1–Li1 2.422(3), C6–C7 1.386(4), C6–C1 1.449(4), C1–C2 1.385(5), C2–C3 1.382(5), C3–C4 1.392(5), C4–C5 1.385(4), C5–C6 1.448(4), C22–C23 1.384(4), C22–C17 1.451(4), C17–C18 1.371(4), C18–C19 1.404(4), C19–C20 1.392(5), C20–C21 1.384(4), C21–C22 1.457(4); C6–C7–C8 126.9(3), C22–C23–C24 126.2(3), C6–C7–Li2 80.2(2), C22–C23–Li2 76.7(2), C22–C23–Li3 26.80(12), C6–C7–Li1 29.63(14); ' 1–x, 1–y, 2–z. Zwillingsgesetz für den nicht meroedrischen Zwilling (0, –1, 0, –1, 0, 0, 0, 0, –1) BASF [0.0446(12)].

195 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ im trinklinen Kristallsystem als Koordinationspolymer. Dabei wird das Lithiumkation in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen gefunden. So wird Li2 von einem Diethylether-Molekül und jeweils zwei carbanionischen Resten koordiniert. Dabei wird eine η_3-artige Koordination von beiden carbanionischen Resten [C6–C7–Li2 80.2(2), C22–C23–Li2 76.7(2)] beobachtet, wobei in einem Fall das Lithiumzentrum stärker in Richtung des formal carbanionischen Kohlenstoffs C7 verschoben ist. Dieses Koordinationsmuster des Lithiumzentrums mit zusätzlichem Diethylether erinnert an die Festkörperstruktur des Diethylether-koordiniertem Intermediats **139** [hier: C6–C7–Li1 76.76(4)]. Das andere Lithiumzentrum Li1 bzw. Li3 ist jeweils nur zur Hälfte Teil der asymmetrischen Einheit und wird jeweils von zwei Phenylringen des carbanionischen Restes η_6-koordiniert. Da hier kein etherischer Ligand das Lithiumkation koordiniert, kann dieses Strukturmotiv als Modell für die aktive Kette ohne polare Lösungsmittel dienen.

Wie auch *van Beylen et al*. bereits durch quantenchemische DFT-Rechnungen feststellten,[123] ist die η_6-Koordination des Lithiumkations durch den Phenylring in Abwesenheit polarer Additive ein mögliches Strukturmotiv für Benzyllithium-Verbindungen. Da es sich hier jedoch um eine koordinationspolymere Struktur im Festkörper handelt, muss jedoch beachtet werden, dass für ein abgeschlossenes molekulares Aggregat in Lösung die zweidimensionale Kette gebrochen werden müsste und mindestens zwei Lithiumkationen durch jeweils einen carbanionischen Rest (im Beispiel eines Dimers) koordiniert werden müssen.

An dieser Stelle soll die Festkörperstruktur **196** von *Strohmann et al.* erwähnt werden (Abbildung 4.2.2).[267] Durch die Einführung des internen Cyclohexylamin-Substituenten in den carbanionischen Rest wird ein Lithiumzentrum zusätzlich durch das Stickstoffzentrum koordiniert und in eine η_1-koordination durch das formal carbanionische Kohlenstoffzentrum „gezwungen“. Dadurch entsteht eine molekulare Verbindung im Festkörper. Auch hier wird jedoch das zweite Lithiumzentrum durch zwei Phenylringe η_6-koordiniert. Ob eine analoge molekulare Verbindung im Festkörper, statt eines Koordinationspolymers auch ohne den zusätzlich donierenden Aminliganden erhalten werden kann, müssen zusätzliche Studien zeigen.

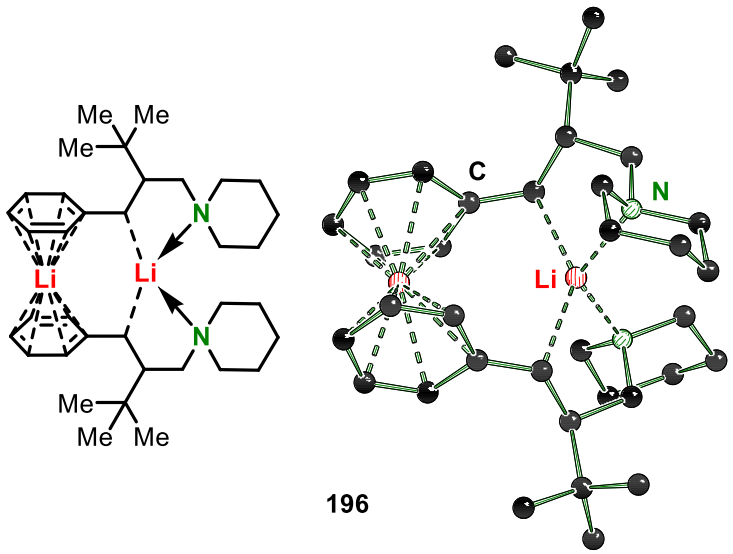


Abbildung 4.2.2: Festkörperstruktur **196** von *Strohmann et al*.[267]

In der hier erhaltenen Festkörperstruktur **195** (Abbildung 4.2.1) wurde ein vergleichsweise kurzer Li2–O1-Abstand von 1.907(5) Å beobachtet, was für eine starke Wechselwirkung des

Sauerstoffdonorzentrums mit dem Lithiumzentrum spricht. Dies spiegelt sich auch in vergleichsweise langen und damit schwachen Li–C_{carb}-Abständen von 2.267(6) und 2.237(6) Å im Vergleich zur ebenfalls η_3-koordinierenden Verbindung **139** [2.1925(12) Å] wider. Die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslängen sind mit 1.386(4) und 1.384(4) Å außerdem deutlich verkürzt, was auf einen hohen Beitrag der Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring schließen lässt. Trotz des Kontakts des carbanionischen Kohlenstoffzentrums mit dem Lithiumkation sind diese Bindungslängen somit vergleichbarer zu den Festkörperstrukturen mit (*R*,*R*)-TMCDA **166** [C6–C7 1.375(4) Å] und Me_6TREN/THF **167** [C6–C7 1.388(5) Å] aus Kapitel 4.1, die keinen Kontakt des carbanionischen Kohlenstoffzentrums mit dem Lithiumkation zeigten, als mit **139** [C6–C7 1.4063(7) Å]. Die Abwesenheit polarer Liganden scheint also zu einer ähnlich starken Delokalisierung der negativen Ladung in den Ring wie das Ablösen des Lithiumkations durch stark polare Liganden zu führen. Besonders für die Beurteilung der Reaktivität des Propagationsschrittes in apolarer Lösung könnte dies den Schluss zulassen, dass die elektronische Situation der Ladungsverteilung eine untergeordnete Rolle einnimmt und die Zugänglichkeit des vorliegenden Aggregats bzw. die Teilnahme des Gegenions am Carbometallierungsmechanismus die Reaktivität bestimmen. Der Vergleich mit Struktur **196** zeigt, dass die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslänge hier vermutlich zwischen denen von den hier erhaltenen Festkörperstrukturen **195** und **139** liegt, wobei die Güte der Kristalldaten keinen exakten Vergleich innerhalb der dreifachen Standardabweichung zulässt.

In der hier vorliegenden Struktur ist das Verhältnis von lithiiertem Monoadditionsprodukt zu Donoratom zwar mit 1:0.5 im Vergleich zur Ausgangsverbindung **139** mit 1:2 zwar schon deutlich verringert, jedoch konnte der Diethylether durch die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum nicht vollständig entfernt werden.

Daher wurde in einem nächsten Ansatz während der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum über 10 Minuten das erhaltene Öl zusätzlich mit einem Heißluftföhn (T ~ 50 °C) erwärmt (Abbildung 4.2.3). Nach Lösung des roten Öls in Toluol und Lagerung bei –30 °C bzw. –80 °C konnte jedoch keine Kristallbildung beobachtet werden. Auch eine GC/EI-MS-Probe der Lösung in Toluol zeigte das Entstehen von **178**, was auf eine β-Hydrid-Eliminierung des lithiierten Intermediats zurückzuführen ist. Die zusätzliche Erwärmung führt also zur unerwünschten Nebenreaktion und Zersetzung der lithiierten Verbindung.

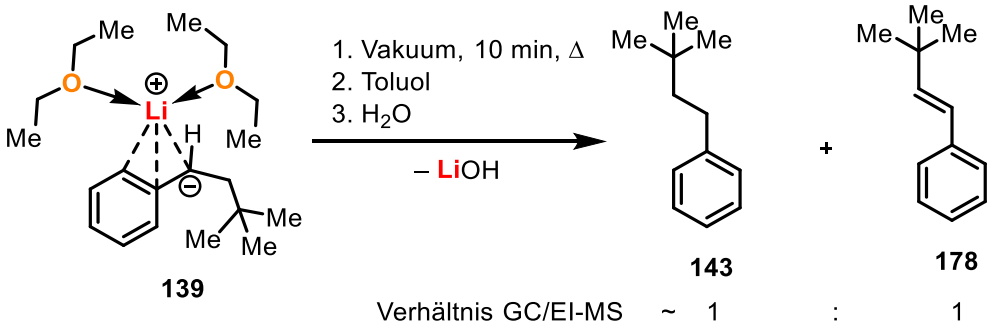


Abbildung 4.2.3: Bei zu starker Erwärmung von **139** kommt es durch β-Hydrid-Abspaltung zur Zersetzung und Bildung von **178**.

Daher wurde in einem nächsten Ansatz statt **139** Verbindung **159** verwendet, um die THF-Liganden von **159** ggfs. besser im Vakuum zu entfernen. Bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel für 10 Minuten entfernt, sodass ein rotes Öl gebildet wurde. Nach Lösung in *n*-Pentan und Lagerung bei –30 °C bzw. –80 °C konnte jedoch keine Kristallbildung beobachtet werden. In zukünftiger Forschung könnte außerdem das Intermediat **160** mit

Dimethylether-Liganden ein vielversprechendes Edukt zur Entfernung des Lösungsmittels sein.

Nach Änderung der Temperatur und des Substrats zum Entfernen des Lösungsmittels wurde in einem letzten Ansatz schließlich die Zeit erhöht. Dazu wurden erneut die Kristalle von Verbindung **139** von der Mutterlauge entfernt und das restliche Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur für zwei Stunden entfernt. Das erhaltene rote Öl wurde in *n*-Pentan gelöst und nach Lagerung bei –30 °C für einen Tag konnten rote Kristalle erhalten werden (Abbildung 4.2.4).

Verbindung **197** kristallisiert in der Raumgruppe *C*2/*c* im monoklinen Kristallsystem mit einer weiteren Fehlordnungslage von Verbindung **198** im Verhältnis 86:14. Erneut bildete sich ein Koordinationspolymer mit einem Verhältnis von lithiiertem Monoadditionsprodukt zu Diethylether von 1:0.5. Dabei ähnelt die Verbindung der Hauptlage **197** stark Verbindung **195.** Auch hier wird ein Lithiumzentrum durch zwei carbanionische Substituenten jeweils η_3 koordiniert und ein anderes Lithiumzentrum η_6 zwischen zwei Phenylringen. Die Bindungslängen sind jedoch verschieden. So sind die Abstände zwischen dem formal carbanionischen Kohlenstoffzentrum C7 und dem Lithiumzentrum mit 2.211(9) Å kürzer als bei Verbindung **195**. Auch die C6–C7-Bindungslänge ist mit 1.403(9) Å deutlich länger, was auf eine geringere Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring trotz ähnlicher geometrischer Anordnung sprechen würde. Aufgrund der gemeinsamen Kristallisation von **197** mit **198** in der gleichen asymmetrischen Einheit werden die Bindungslängen hier jedoch nicht gedeutet oder deren Diskussion weiter vertieft. Auch die Anordnung von Verbindung **198** scheint auf den ersten Blick vergleichbar. Erneut bildet sich ein Koordinationspolymer, in dem ein Lithiumzentrum (Li1) von zwei Phenylringen η_6 koordiniert wird. Das andere Lithiumzentrum (Li2) wird in dieser geringer besetzten Lage (14%) jedoch anders koordiniert. Ein enger Kontakt (< 3.00 Å) wird nur vom C7A- und C1-Kohlenstoffzentrum ausgebildet und nicht vom C_{ipso}-Zentrum. Auch der Abstand zwischen C7A und Li2 ist mit 2.39(2) Å um mehr als 0.1 Å im Vergleich zu den Anordnungen von Verbindung **195** und **197** verlängert. Auch der Winkel zwischen den Phenylringen und dem Lithiumatom ist unterschiedlich. Während der Winkel zwischen dem Zentroid des einen Phenylrings, Li2 und dem Zentroid des nächsten Phenylrings (Z–Li2–Z) für **197** (Part 1) 170.55(18)° und für **195** 168.65(18)° beträgt, ist der Z–Li2–Z-Winkel für **198** (Part 2) mit 101.81(17)° deutlich spitzer. Dabei soll hier jedoch angemerkt werden, dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob **198** ein wahrscheinliches Strukturmotiv für die Benzyllithium-Verbindung darstellt oder nur durch Packungseffekte mit Co-Kristallisation von **197** auftritt.

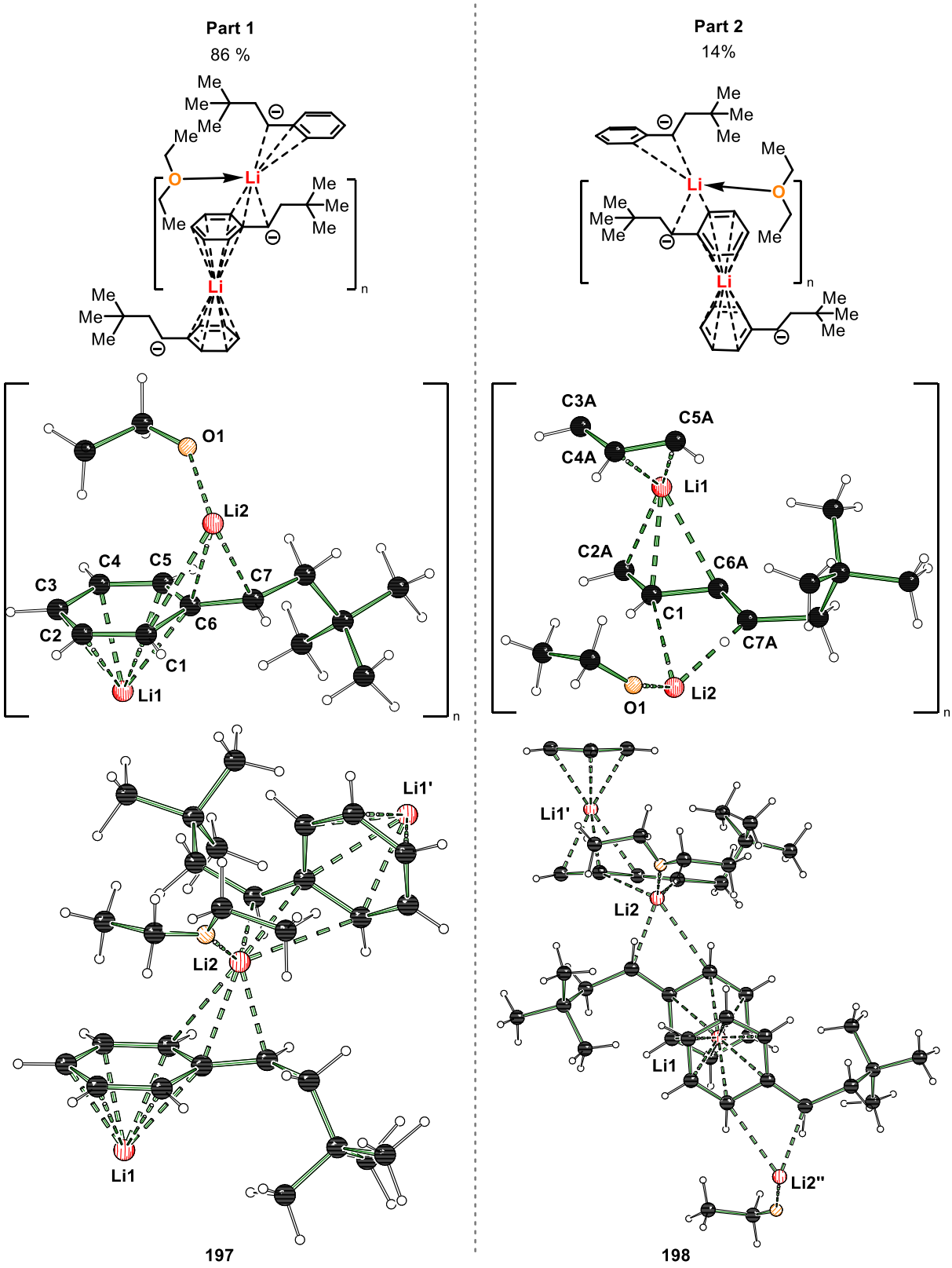


Abbildung 4.2.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **197** und **198** im Kristall. H7 wurde frei verfeinert. Fehlordnungen des Diethylethers und co-kristallisiertes *n*-Pentan werden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 1.917(6), Li2–C7 2.211(9), Li1–C7 3.746(10), C6–C7 1.403(9), C6–C1 1.460(2), C1–C2 1.397(3), C2–C3 1.401(3), C3–C4 1.401(3), C4–C5 1.387(3), C5–C6 1.444(3), Li2–C7A 2.39(2), Li1–C7A 3.72(2), C6A–C7A 1.46 (2), C6A–C1 1.498(12), C1–C2A 1.408(12), C2A–C5A" 1.379(19), C5A–C4A 1.386(19), C4A–C3A 1.370(17), C3A–C6A" 1.447(15); C6–C7–Li2 80.0(4), C6–C7–Li1 29.5(5), C6A–C7A–Li2 105.6(10), C6A–C7A–Li1 32.7(8); Besetzung der Lagen: Part 1 (C2) 86%, Part 2 (C2A) 14%; ' 1-x, y, 1.5-z; '' 0.5-x, 0.5-y, 1-z.

In einem nächsten Schritt wurde die Struktur des lithiierten Intermediats mit Diethylether im Verhältnis 1:0.5 in Lösung untersucht, um neben der Festkörperstruktur zusätzliche Einblicke in die Struktur in Lösung zu erlangen. Da bei beiden Festkörperstrukturen **195** und **197**/**198** Koordinationspolymere beobachtet wurden, kann nicht ohne Weiteres auf die Struktur in Lösung geschlossen werden. Der Einfluss von geringen Äquivalenten etherischer Lösungsmittel auf die Struktur in Lösung könnte so in Äquivalenter Weise dennoch einen ersten Hinweis auf die Struktur des aktiven Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation in rein apolarer Lösung geben.

Dazu wurden die erhaltenen Kristalle erneut von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Pentan gewaschen, in Toluol-d_8 gelöst und mittels NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur analysiert. Das ^{1}H-NMR Spektrum bestätigt eine geringe Menge vorhandenem Diethylether mit einem Verhältnis lithiiertem Monoadditionsprodukt zu Diethylether von ca. 1:0.75 (Abbildung 4.2.5). Die Signale der aromatischen Protonen zeigen bei Raumtemperatur keine Aufspaltung, was auf einen dynamischen Prozess hindeutet. Zusätzlich wurden geringe Mengen von protoniertem Monoadditionsprodukt **143** und kleine zusätzliche Peaks neben den Hauptpeaks beobachtet, z.B. bei 1.72 ppm und 2.77 ppm, die einen Anteil an der Gesamtstoffmenge von ca. 10% ausmachen.

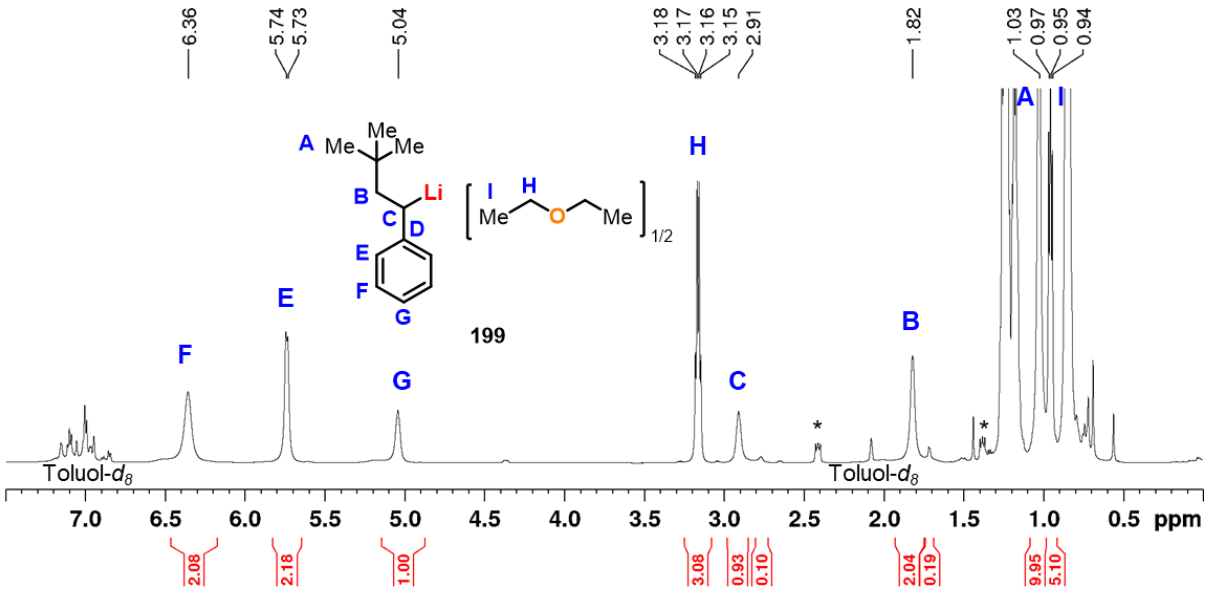
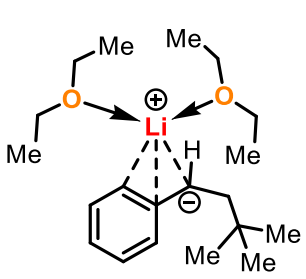


Abbildung 4.2.5: ^{1}H-NMR-Spektrum von **199**. Peaks, die mit * markiert wurden können dem protonierten Monoadditionsprodukt **143** zugeordnet werden. Weitere Signale im Hochfeld können *n*-Pentan zugeordnet werden, das zum Waschen der Kristalle verwendet wurde.

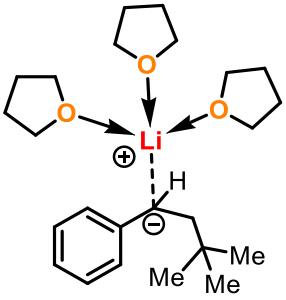
Die elektronische Situation in der Verbindung in Lösung kann erneut durch Analyse der ^{13}C-Verschiebungen angenähert werden. In Tabelle 4.2.1 sind die wichtigsten erhaltenen Verschiebungen zusammengefasst und erneut mit den in Kapitel 4.1 erhaltenen Verschiebungen für Verbindungen **139**, **159** und **166** verglichen.

Tabelle 4.2.1: Übersicht über ausgewählte ^{13}C-Verschiebungen und ^{7}Li-Verschiebung für Verbindungen **139**, **159**, **166**, und **199**.

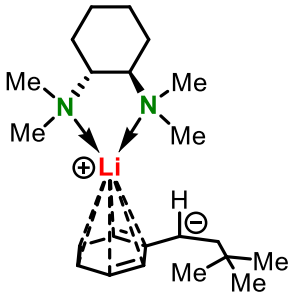
	Temperatur	$C_{carb.}$	C_{ortho}		C_{meta}		C_{para}	C_{ipso}	Li
139	25 °C	59.5	108.5	110.6 110.9	128.5	130.4	97.8	149.8	–1.19
159	25 °C	53.9	109.4	112.7	129.5	130.0	100.3	152.9	–0.12
166	25 °C	64.9	106.2	111.1	129.6	130.6	94.5	146.6	0.10
199	25 °C	62.6	107.5	110.9	130.1		95.6	148.2	–1.17 –2.34



139

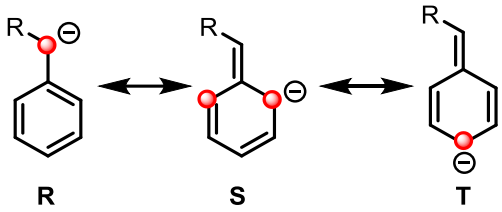


159



166

Die Tieffeld-Verschiebung des formal carbanionischen Kohlenstoffatoms lässt auf eine stärkere Delokalisierung der negativen Ladung in den aromatischen Ring als für Verbindungen **139** und **159** schließen (Abbildung 4.2.6). Auch die Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome selbst folgen diesem Trend, wie die Hochfeld-Verschiebungen des C_{para}- und C_{ipso}-Kohlenstoffs zeigen.



R **S** **T**

Hochfeld-Verschiebung der ^{13}C-shifts mit formal negativer Ladung

Abbildung 4.2.6: Mesomere Grenzformeln des Benzyl-Anions und Einfluss auf die ^{13}C-Verschiebungen (R = org. Subst.).

Insgesamt kann die Stärke der Delokalisierung der negativen Ladung hier zwischen der η_3-koordinierenden Verbindung **139** mit Diethylether und der η_6-koordinierenden Verbindung **166** mit (*R*,*R*)-TMCDA eingeordnet werden. Die C_{ortho}-Kohlenstoffe zeigen breite Signale und die C_{meta}-Kohlenstoffe sogar nur ein breites Signal, was analog zu den ^{1}H-Experimenten auf einen dynamischen Prozess mit einem symmetrischen oder drehbaren Phenylring hindeutet.

Im ^{7}Li-Spektrum sind zwei Signale zu erkennen, die ungefähr im Verhältnis 1:3 zu einander stehen. Da die Signale nicht basisliniengetrennt sind, kann hier kein genaues Verhältnis angegeben werden. Die Verschiebung des kleineren Signals von –1.17 ppm stimmt gut mit dem von Verbindung **139** überein, während das größere Signale mit –2.34 ppm relativ dazu hochfeld-verschoben ist, was auf eine stärker aggregierte, schwächer solvatisierte Spezies hindeuten könnte.[287] Um die beiden beobachteten Signale genauer zu untersuchen, wurden 2D-Experimente aufgenommen. Das ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR-Spektrum zeigt Kopplungen beider

Lithiumsignale zu allen aromatischen Protonen, zu dem Proton am formal carbanionischen Kohlenstoff (C) und zu den Protonen am α-Kohlenstoffzentrum (B) (Abbildung 4.2.7).

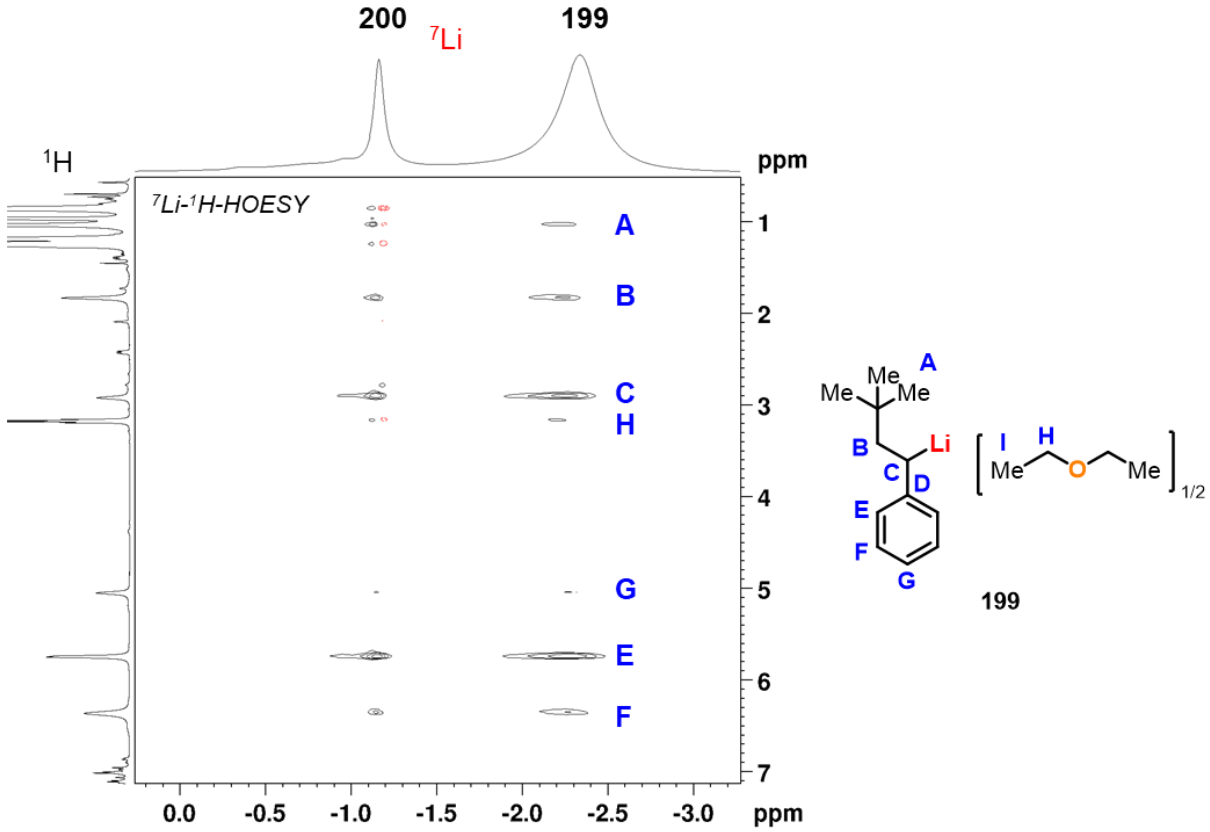


Abbildung 4.2.7: ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR Spektrum von **199** in Toluol-d_8 bei 25 °C.

Da ein Kontakt selbst zu dem Proton am C_{para}-Zentrum detektiert wurde, erscheint hier eine η_6-Koordination analog zu Verbindung **166** am wahrscheinlichsten. Dennoch werden auch starke Kontakte zu der aliphatischen Seitenkette gebildet. Die Kupplungsmuster im ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR-Spektrum sind zu beiden ^{7}Li-Signalen vergleichbar. Jedoch wird für Verbindung **200** eine andere Phase für die Kontakte zum Diethylether beobachtet als für die Kontakte zum carbanionischen Rest, was auf unterschiedliche Dynamiken der Wechselwirkungen zum Lithiumkation hinweist.[269] Mögliche Koordinationsformen für dieses Lithiumzentrum wären ebenfalls eine η_6-Koordination aufgrund der Kreuzpeaks zu allen aromatischen Signalen oder eine η_3-Koordination aufgrund der ^{7}Li-Verschiebung.

Um zu prüfen, ob beide Lithiumspezies Teil des Aggregats der Hauptsignale des ^{1}H-NMR-Spektrums sind, wurden schließlich ^{1}H-DOSY und ^{7}Li-DOSY-Experimente durchgeführt und mit dem ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrum von **139** (grün in Abbildung 4.2.8) verglichen.

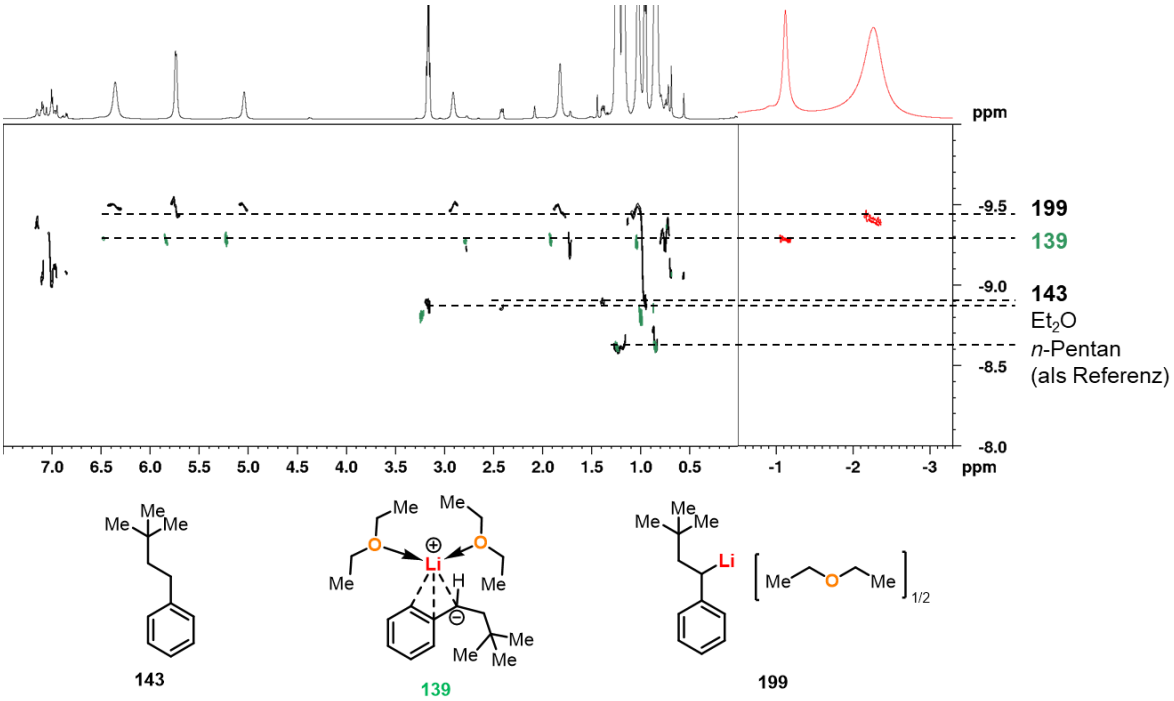
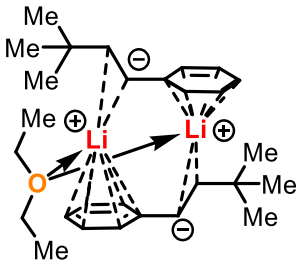


Abbildung 4.2.8: ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrum von **199** in Toluol-d_8 bei 25 °C (schwarz), gemessen mit 64 Inkrementen. ^{7}Li-DOSY-NMR-Spektrum von **199** in Toluol-d_8 bei 25 °C (rot). ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrum von **139** in Toluol-d_8 bei 25 °C (grün). Die Zuordnung der verschiedenen Spezies wurde vorgenommen.

Das ^{7}Li-DOSY-Spektrum zeigte dabei unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für beide Signale, sodass angenommen werden kann, dass sich das Lithiumkation nicht in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen in einem Aggregat befindet, sondern zwei unterschiedliche Spezies vorliegen (Abbildung 4.2.8). Weiterhin ist der Diffusionskoeffizient der größeren Verbindung vergleichbar mit dem der Hauptspezies des ^{1}H-NMR-Spektrums, während der der kleineren Verbindung vergleichbar ist mit dem Diffusionskoeffizient der geringer vorliegenden Spezies im ^{1}H-NMR-Experiment. Zusätzlich wurde ein Vergleich mit dem ^{1}H-DOSY-NMR von Verbindung **139** (grün in Abbildung 4.2.8) durchgeführt. Durch Referenzierung auf die Diffusionskoeffizienten des in beiden Proben vorliegenden *n*-Pentans zeigt sich, dass die in geringerem Anteil vorliegende Spezies **200** ungefähr so groß ist wie **139** in Lösung. Daraus wird an dieser Stelle geschlossen, dass es sich hierbei entweder um **139** selbst handelt, das sich durch überschüssigen Ether bildet oder um eine andere monomere Verbindung. Außerdem kann festgehalten werden, dass Verbindung **199** in Lösung größer ist als **139**. Um die Größe zu bestimmen, wurde die erwartete molare Masse mittels externen Kalibrierungskurven bestimmt, die von *Stalke et al.* explizit für alkalimetallorganische Verbindungen in Lösung kalibriert wurden.[288] Durch Referenzierung auf Toluol-d_7 und Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Toluol-d_7 und Verbindung **199** wurde dessen molekulare Masse auf 419 g·mol^{-1} bestimmt. Damit weicht dieses Ergebnis um 6% von der erwarteten Masse einer dimeren Verbindung mit einem weiteren Diethylether-Molekül, wie beispielsweise in Abbildung 4.2.9 angegeben, ab. Es kann also mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer dimeren Verbindung ausgegangen werden.

Aus den erhaltenen Daten wird als wahrscheinlichste Spezies ein dimeres Aggregat des lithiierten Monoadditionsprodukts mit einem Diethylether-Molekül angenommen. Die ^{13}C-Verschiebungen zeigten eine vergleichsweise hohe Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring mit zusätzlichen Kontakten zur Alkylkette und das ^{7}Li-^{1}-HOESY-Spektrum spricht für eine η_6-Koordination des Lithiumkations. Die DOSY-NMR Ergebnisse deuten auf

nur eine chemisch Äquivalente Lithiumspezies in der Verbindung hin. Eine mögliche Anordnung als *Lewis*-Struktur gibt Abbildung 4.2.9.



201

Abbildung 4.2.9: Vorgeschlagene *Lewis*-Struktur der Verbindung **201** in Lösung.

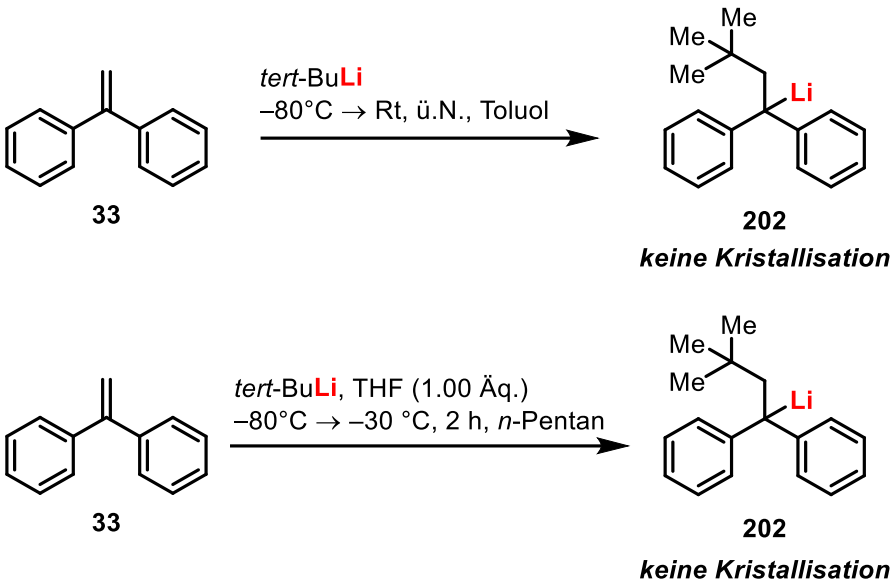
Da sich trotz der nun langen Zeit zur Entfernung des Lösungsmittels das gleiche Verhältnis an lithiiertem Monoadditionsprodukt zu Donoratom von 2:1 bildete, kann geschlossen werden, dass die erhaltene Spezies eine nächste thermodynamische Senke bei der Entfernung des Lösungsmittels ist. Zur Entfernung des letzten Diethylether-Moleküls ist voraussichtlich ein zusätzlicher Energieeintrag nötig, wobei diese Reaktion, wie beobachtet, mit der β-Hydrid-Eliminierung und Zersetzung des lithiierten Intermediats konkurriert. Durch genaue Untersuchung der nötigen Reaktionstemperatur zur Entfernung des Lösungsmittels könnte ggfs. die minimale Temperatur gefunden werden, sodass die Nebenreaktion bestmöglich unterdrückt wird. Jedoch wurde hier keine Information über die Höhe der Barrieren dieser beiden Reaktionen relativ zueinander erhalten. Weitere Studien könnten also auf diesem Weg dennoch den Erhalt des lithiierten Intermediats ohne polare Additive möglich machen. Hier wurde sich jedoch zunächst auf die Verwendung von Modellmonomeren fokussiert.

4.2.3. Addition an Modellmonomere

Bereits 1971 berichteten *Bywater* und *Worsfold*, dass die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Benzol nicht möglich ist und zur Polymerisation führt. Die Verwendung von *sec*-Butyllithium beschleunigte zwar den Initiationsschritt relativ zur Propagation, jedoch wurde auch hier ein Produktgemisch aus kurzkettigen Styrol-Oligomeren gebildet, wobei das Dimer als Hauptprodukt erhalten wurde.[106] Auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche selektiv ein Monoadditionsprodukt eines Lithiumalkyls an Styrol in apolaren Lösungsmitteln zu bilden, blieben erfolglos und werden im Detail in Kapitel 4.3 beschrieben.

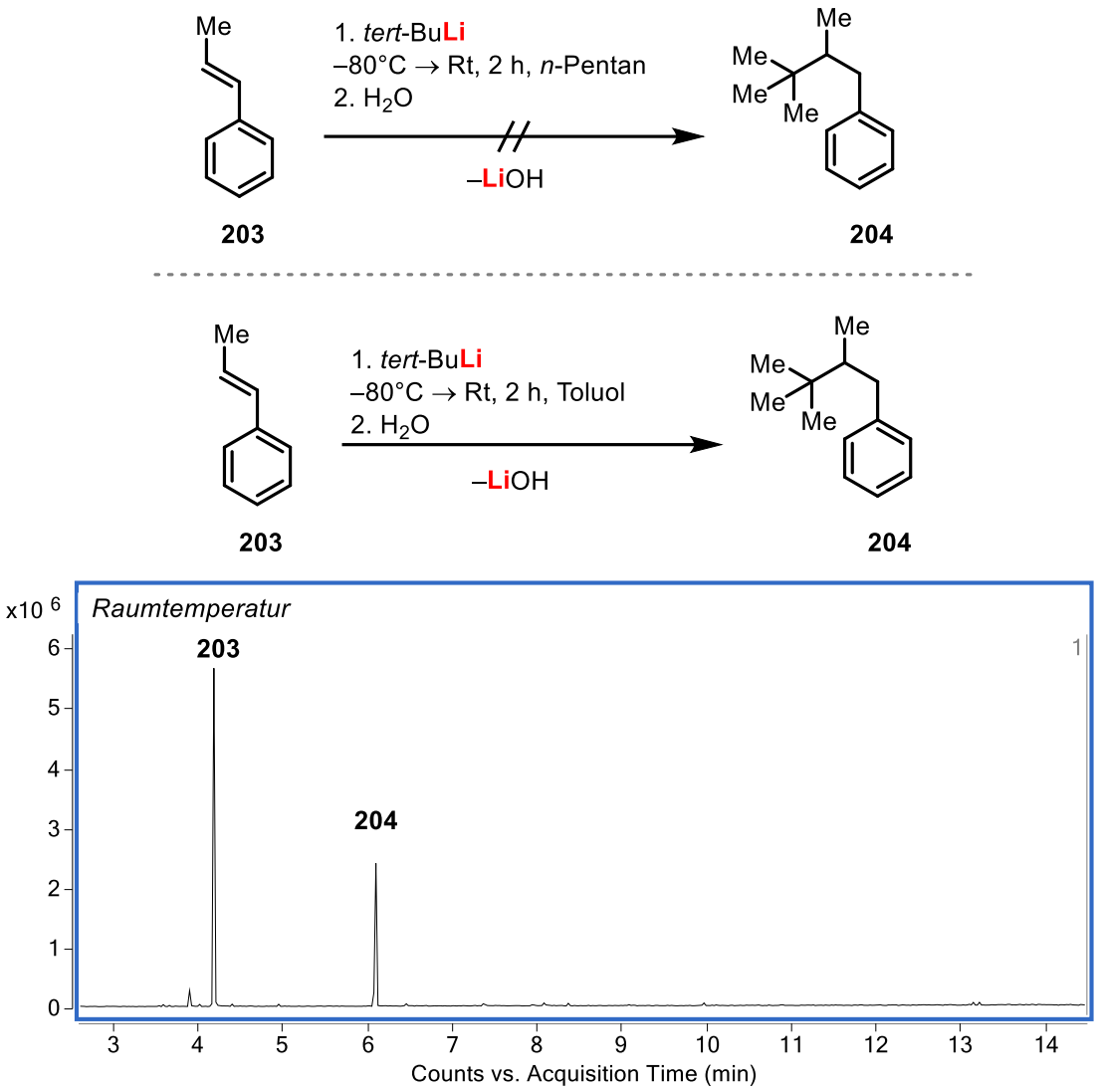
Aus diesem Grund wurden verschiedene Modellmonomere getestet, die eine Monoaddition möglich machen. Die so erhaltenen lithiierten Monoadditionsprodukte sollten anschließend kristallisiert werden und erneut als Modell für die aktive Styrylkette dienen.

Zunächst wurde 1,1-Diphenylethen als Modellmonomer verwendet (Schema 4.2.13). *tert*-Butyllithium wurde unter Rühren über Nacht in Toluol bei Raumtemperatur an 1,1-Diphenylethen addiert. Auch die Addition in *n*-Pentan mit Zugabe eines Äquivalents THF zur Kristallisation eines Aggregats mit substöchiometrischem Anteil des etherischen Lösungsmittels wurde durchgeführt. In beiden Fällen wurde jedoch nach Lagerung bei –80 °C bzw. –30 °C keine Kristallisation beobachtet.



Schema 4.2.13: Reaktionsgleichungen zur versuchten Kristallisation des Monoadditionsprodukts von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen ohne oder mit substöchiometrischen Mengen polarer Lösungsmittel.

Daher wurde β-Methylstyrol als nächstes Modellmonomer getestet. Zunächst wurde dazu die Synthese des Monoadditionsproduktes evaluiert. Zuerst wurde die Reaktionstemperatur gescreent, die nötig ist für die Addition des Lithiumalkyls an die C–C-Doppelbindung. Für eine erfolgreiche Monoaddition muss die Barriere dieser Initiationsreaktion unter der der Propagationsreaktion liegen. Durch die schrittweise Erhöhung der Reaktionstemperatur unter gleichzeitiger Kontrolle des Reaktionsfortschritts kann also bestimmt werden, ob es einen Temperaturbereich gibt, in dem die Addition des Lithiumalkyls an das Modellmonomer abläuft, ohne dass dieses selbst mit weiteren Monomeren reagiert. Dazu wurde β-Methylstyrol in *n*-Pentan bzw. Toluol gelöst und bei –80 °C *tert*-Butyllithium hinzugegeben (Schema 4.2.14). Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dabei in Intervallen von 20 °C jeweils ein Aliquot der Lösung entnommen und mittels GC/EI-MS untersucht.

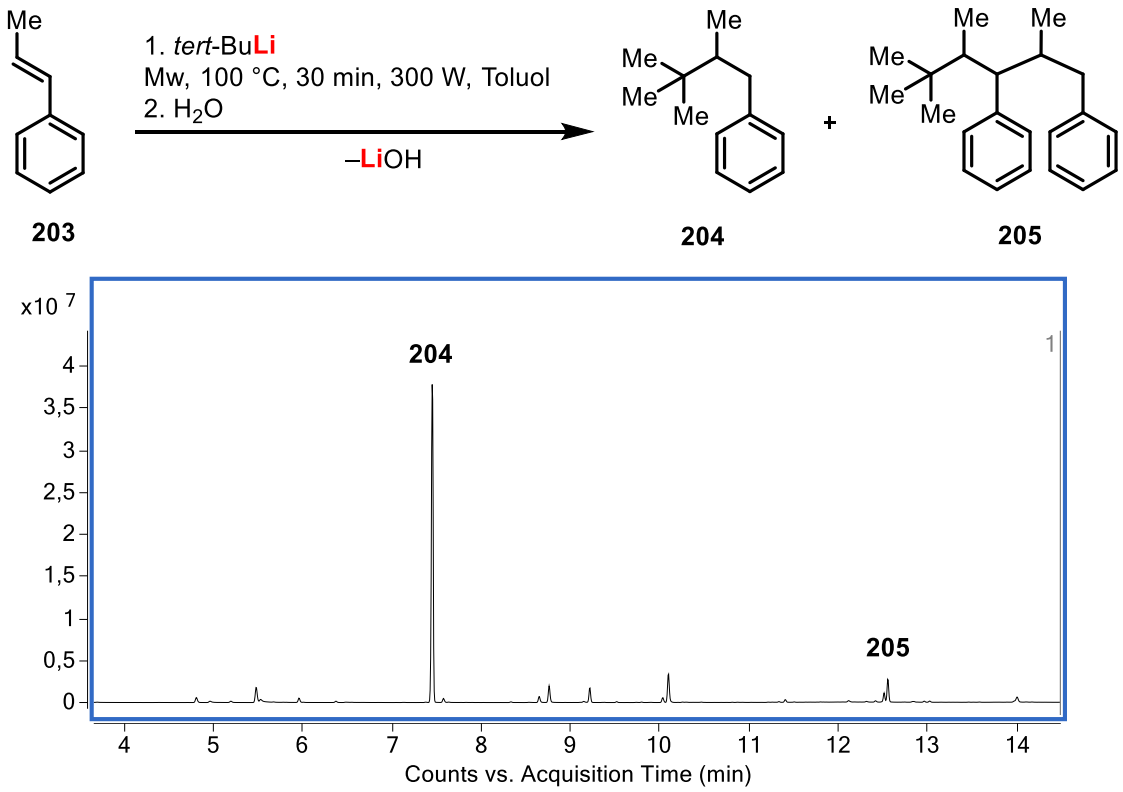


Schema 4.2.14: Reaktionsgleichungen zum Screening der Temperatur der Monoaddition von *tert*-Butyllithium an β-Methylstyrol (oben) und Gaschromatogramm der Addition in Toluol bei Raumtemperatur (unten).

Dabei zeigte sich, dass im untersuchten Temperatur-Intervall keine Addition in *n*-Pentan stattfindet, während in Toluol ab 0 °C das Additionsprodukt gebildet wird und auch bei Raumtemperatur noch keine Propagationsprodukte sichtbar sind. Die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an β-Methylstyrol ist demnach also möglich.

Um den Umsatz der Additionsreaktion zu erhöhen, wurde in einem nächsten Schritt der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. Weder in *n*-Pentan noch in Toluol konnte jedoch ein quantitativer Umsatz des β-Methylstyrols nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden beobachtet werden.

Daher wurde die Reaktionstemperatur weiter erhöht und die Addition in einer Labormikrowelle durchgeführt (Schema 4.2.15). Bei einer Temperatur von 100 °C für 30 Minuten bildete sich hiernach das Monoadditionsprodukt unter vollständigem Umsatz β-Methylstyrols in hoher Selektivität mit geringer Menge des Diadditionsprodukts **205**.



Schema 4.2.15: Reaktionsgleichung zur Monoaddition von *tert*-Butyllithium an *β*-Methylstyrol (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung (unten).

Produkt **204** wurde aus der Reaktionslösung isoliert und zusätzlich NMR-spektroskopisch untersucht. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[289] Nach Wiederholung der Reaktion und anschließender Lagerung der Reaktionslösung bei –80 °C konnte jedoch keine Kristallbildung des lithiierten Additionsprodukts beobachtet werden.

Außerdem wurde in späteren Experimenten festgestellt, dass diese beschriebene Synthese so nicht ohne weiteres reproduzierbar ist. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 45 Minuten, aber auch Verkürzung auf 20 Minuten führte zur Bildung von mehr Diadditionsprodukt **205**. Auch die Verringerung der Temperatur auf 80 °C unter Beibehaltung der Reaktionszeit von 30 Minuten ergab mehr Diadditionsprodukt als in dem zuerst beschriebenen Versuch. Auch die Veränderung des Lösungsmittels zu *n*-Heptan oder einem Gemisch aus *n*-Heptan und Toluol zeigte im Gaschromatogramm mehr Bildung von **205**. Da der Erfolg der Reaktion so nicht nochmal reproduzierbar ist und die Variationen der Reaktionsbedingungen zu nicht logisch begreifbaren Ergebnissen führten, wird hier angenommen, dass geringe Verunreinigungen in unterschiedlichen Chargen des Lithiumalkyls (Alkoxide nach Etherspaltungen von Stabilisatoren) für diese Beobachtung verantwortlich sind . Besonders in Reaktionen unter Mikrowellenstrahlung wurde bereits in anderen Studien im eigenen Arbeitskreis beobachtet, dass geringe Mengen von Verunreinigungen drastische Effekte auf den Reaktionsausgang haben können.[53,275]

Für zukünftige Studien wird daher nicht empfohlen, die Reaktion nach der hier erarbeiteten Vorschrift durchzuführen. Jedoch konnte *Kai Schäper* aus dem eigenen Arbeitskreis in seiner parallel zu dieser Arbeit entstandenen Masterarbeit zeigen, dass die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an *β*-Methylstyrol auch bei 60 °C über 2 Stunden ohne Mikrowellen-Bedingungen abläuft und unter diesen Bedingungen auch reproduzierbar ist.[290]

Da sich dennoch in allen beschriebenen Variationen das Monoadditionsprodukt **204** als Hauptspezies bildete, wurden alle Ansätze nach der Reaktion zum Kristallisieren vorbereitet. Dazu wurde die Reaktionslösung bei –80 °C gelagert, zusätzlich dazu mit *n*-Pentan überschichtet oder in einem Heizblock über mehrere Tage bei 45 °C erwärmt, um an der Grenzfläche eine Kristallbildung zu induzieren. Jedoch blieben alle Versuche erfolglos, da stets die Bildung eines amorphen Feststoffs beobachtet wurde. Lediglich der erste Ansatz des Temperaturscreenings (–80 °C → Rt, 2 h) zeigte nach einem Monat Lagerung bei –80 °C die Bildung roter Kristalle (Abbildung 4.2.10).

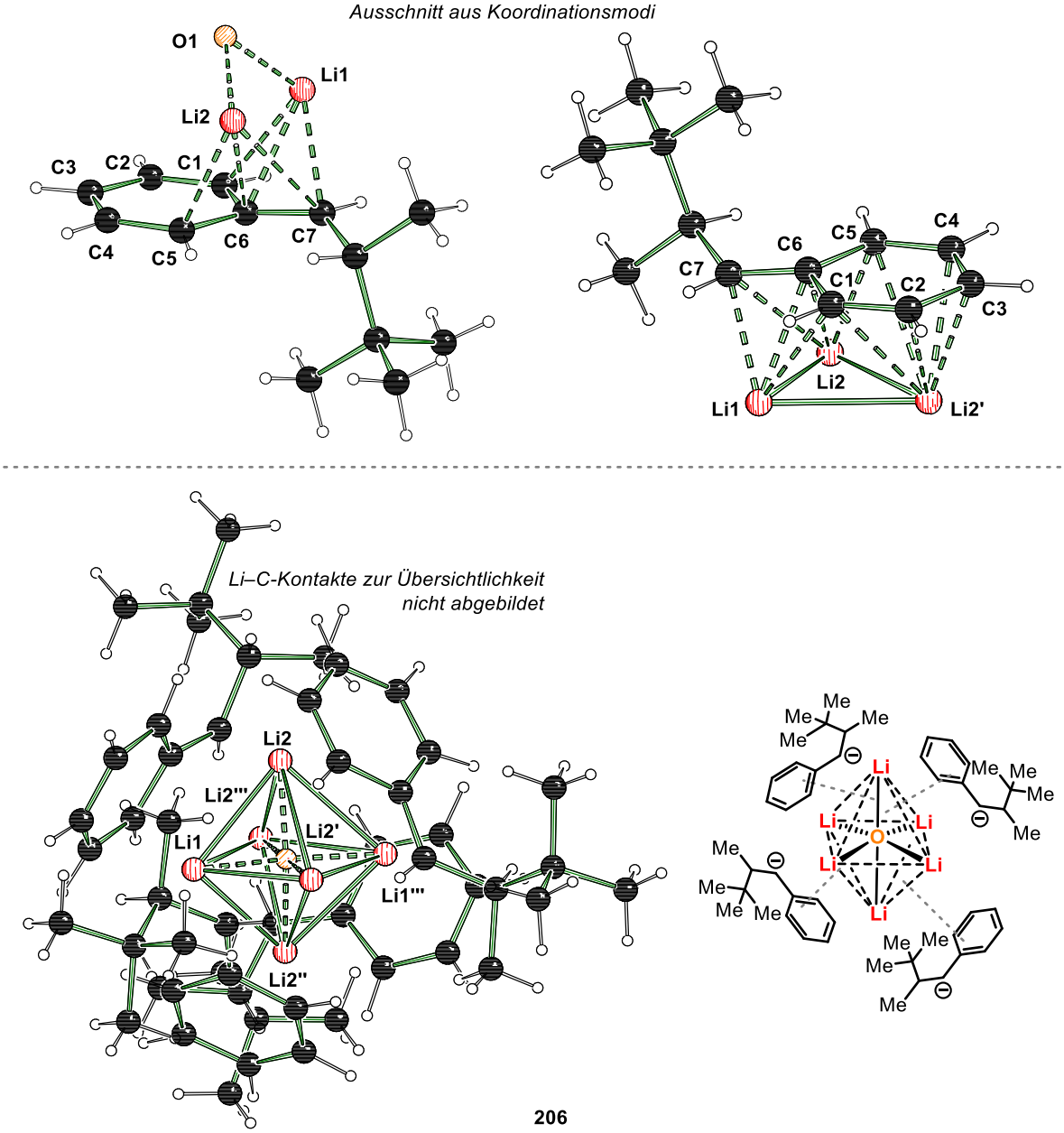


Abbildung 4.2.10: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **206** im Kristall. H7 wurde frei verfeinert. Co-kristallisiertes Toluol wurde nicht abgebildet. Die Ladungen in der gezeichneten Struktur sind nur zum Verständnis des carbanionischen Kohlenstoffatoms angegeben und nicht ausgeglichen. Li–Li-Kontakte wurden nur zur grafischen Darstellung des Aggregats gezeichnet. In der Schakal-Darstellung der Oktaeder-Struktur wurden die Li–C-Kontakte zur Übersichtlichkeit nicht gezeichnet, in der Lewis-Formel nur angedeutet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 1.907(4), O1–Li2 1.895(3), Li1–Li2' 2.866(4), Li1–Li2''' 2.866(4), Li1–Li2 2.498(4), Li1–Li2'' 2.498(4), Li2–Li2''' 2.704(4), Li2–Li2' 2.704(4), C7–Li1 2.274(3), C7–Li2 2.75584), C3–Li2''' 2.330(3), C6–C7 1.403(2), C6–C1 1.443(2), C1–C2 1.368(3), C2–C3 1.396(3), C3–C4 1.390 (3), C4–C5 1.385(3), C5–C6 1.443(2); Li1–O1–Li2 82.14(10), Li1–C7–Li2 58.64(12), C6–C7–Li1 77.34(11), C6–C7–Li2 67.02(11); ' 1.5–y, x, 1.5–z; '' 1.5–x, 1.5–y, z; ''' y, 1.5–x, 1.5–z.

206 kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/n$ in der tetragonalen Kristallklasse. Es wurde ein Oktaeder durch Einbau von Li_2O in die Struktur des lithiierten Monoadditionsprodukts von β-Methylstyrol erhalten. Dabei wird vermutet, dass durch die lange Kristallisationszeit Sauerstoff in die Probe gelangt ist und so einen Teil der Verbindung zu Lithiumoxid zersetzt hat. Das O^{2-}-Ion ist in der Mitte des Oktaeders lokalisiert und koordiniert alle Lithiumzentren mit Bindungslängen von 1.907(4) und 1.895(3) Å. Dies führt zu einer leicht verzerrten Struktur des Oktaeders, was auch an den Li–Li-Abstanden zu sehen ist. Jeweils eine Seite des Oktaeders wird von insgesamt vier carbanionischen Resten koordiniert, wobei jeweils die gegenüberliegende Seite des Oktaeders frei bleibt. Durch Betrachtung der asymmetrischen Einheit kann die Koordination des carbanionischen Restes an die Lithiumzentren als eine η_3-Koordination klassifiziert werden, was sich auch in den C6–C7–Li-Winkeln von 77.34(11)° und 67.02(11)° zeigt. Daraus folgend wird eine relative lange C6–C7-Bindung von 1.403(2) Å beobachtet, die innerhalb der dreifachen Fehlertoleranz mit der C6–C7-Bindungslänge der ebenfalls η_3-koordinierenden Verbindung **139** übereinstimmt. Dieser geringe Grad der Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring trotz abwesender polarer Liganden kann auf die gute Stabilisierung der positiven Ladungen des Lithiums durch die hohe Anzahl der Kontakte in diesem großen Aggregat zurückgeführt werden.

Obwohl keine Struktur des Monoadditionsprodukts ohne zusätzliches Donoratom erhalten wurde, beweist Verbindung **206** zum einen die erfolgreiche Synthese des Monoadditionsprodukts von β-Methylstyrol ohne polare Additive. Zum anderen bietet es ein Modell für ein größeres Aggregat der aktiven Styryl-Kette. Obwohl die hier bisher erhaltenen Daten und Literaturstudien für ein dimeres Aggregat der aktiven Kette in apolaren Lösungsmitteln sprechen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch höhere Aggregate, wie Tetramere oder Hexamere vorliegen können. Dazu zeigt Verbindung **206** eindrücklich die verschiedenen Koordinationsmodi des carbanionischen Restes an solchen durch dreieckflächen-bestimmten Aggregate. Durch die Koordination des Substituenten auf einer Dreiecksfläche kommt es zu nahen Kontakten des C3-Zentrums zu einem Lithiumkation mit einem Abstand von 2.330(3) Å, während ebenso die bereits in der asymmetrischen Einheit beobachteten η_3-Koordinationen zu den Lithiumkationen Li1 und Li2 auftreten.

Durch den Erhalt von Struktur **206** stellt sich außerdem, die Frage, ob eine analoge Struktur dieses Aggregats für Styrol auch selbst in Propagationsreaktionen teilnehmen kann. Im Falle eines Mitwirkens des Aggregats an der Polymerisation würde entsprechend der allgemeinen Mechanismus-Hypothese eine Reaktionsteilordnung des Styrols von 0.25 bzw. 0.167 erwartet werden. Wenn das erhaltene Lithiumoxid-Aggregat keine Rolle spielt, sollte die literaturbekannte Reaktionsteilordnung von 0.5 erhalten werden. Dazu wurden kinetische Studien der Homopolymerisation von Styrol in Cyclohexan, initiiert durch *sec*-Butyllithium in Gegenwart eines Äquivalents Lithiumoxid in Kooperation durch *Moritz Simon* (Arbeitsgruppe *Holger Frey*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) durchgeführt. Dabei wurde eine Reaktionsteilordnung von 0.5 bezüglich des Styrols erhalten. Dies würde darauf hindeuten, dass Verbindung **206** nicht an der Polymerisation teilnimmt, sondern ggfs. als „Reservoir“ vorliegt. Jedoch konnte beobachtet werden, dass das Li_2O, das zuerst nicht löslich in Cyclohexan war, nach Initiation im Reaktionsgemisch gelöst wurde. Diese Beobachtung deutet also zumindest auf die Bildung eines zu **206** ähnlichen Aggregats unter Polymerisationsbedingungen hin.

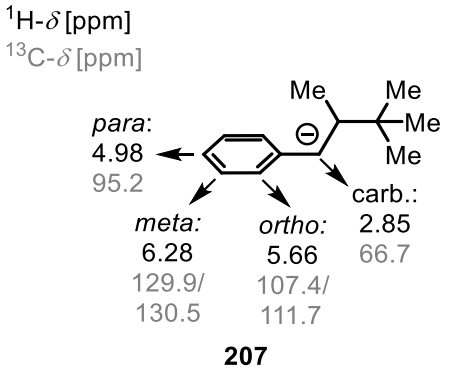
Da das Monoadditionsprodukt von *tert*-Butyllithium an β-Methylstyrol (**207**), wenn auch nicht in guter Selektivität, in apolaren Lösungsmitteln gebildet wurde, sollte abschließend dessen Struktur in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wurde die

Schema 4.2.15 beschriebene Vorschrift in Toluol-d_8 durchgeführt und die Reaktionslösung anschließend in ein *Young Tube*-NMR Röhrchen überführt.

Aufgrund der nicht vollständigen und unselektiven Monoaddition an β-Methylstyrol wurde kein eindeutiges NMR-Spektrum erhalten. Zudem sind die beobachteten Signale des Carbanions so breit, dass kaum klare Aussagen getroffen werden können. Aus diesem Grund wird die Diskussion des NMR-Spektrums an dieser Stelle hauptsächlich qualitativ durchgeführt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind drei breite Signale für die aromatischen Protonen zu erkennen. Auch die übrigen Signale der aliphatischen Protonen zeigen breite Peaks. Daher kann auf einen dynamischen Prozess des vorliegenden Aggregats bei Raumtemperatur geschlossen werden. Auch im ^{7}Li-NMR-Spektrum sind verschiedene Signale im Bereich von –2.40 ppm bis 0.60 ppm zu erkennen, die im ^{7}Li-DOSY-Experiment unterschiedliche Diffusionskoeffizienten zeigen. Es ist also von einem Gemisch von lithiierten Spezies auszugehen.

Aufgrund der Breite der Signale zeigt das HSQC-Spektrum keine Kreuzpeaks für die entsprechenden Signale des carbanionischen Restes. Aufgrund der Signalform können im ^{13}C-NMR-Spektrum dennoch die wichtigsten Signale wiedergefunden und im Vergleich zu vorherigen Verbindungen zugeordnet werden (Abbildung 4.2.11). Aufgrund der Tieffeldverschiebung des formal carbanionischen Kohlenstoffs und der Hochfeldverschiebung der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffe kann auf eine vergleichsweise hohe Delokalisierung der negativen Ladung in den Ring, analog zu Verbindung **166** und **199**, ausgegangen werden.



207

Abbildung 4.2.11: Übersicht über ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Verschiebungen von **207** in Toluol-d_8 bei 25 °C.

Das ^{7}Li-^{1}H-HOESY-Experiment zeigt Kontakte zu dem Proton am carbanionischen Kohlenstoff, sowie zu den Protonen in *ortho*- und *meta*-Position, was ebenfalls für eine Delokalisierung der Ladung in den Phenylring spricht.

Das ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrum zeigt klare Peaks für die aromatischen Protonen, sodass durch Vergleich mit den vorherigen Spektren gut die Aggregatgröße von Verbindung **207** in apolarer Lösung bestimmt werden kann. So stimmt der erhaltene Diffusionskoeffizient von $3.83 \cdot 10^{-10}$ m$^2 \cdot$s^{-1} in erster Näherung gut mit dem für Verbindung **199** bestimmten Diffusionskoeffizient von $3.24 \cdot 10^{-10}$ m$^2 \cdot$s^{-1} überein. Es kann also mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem dimeren Aggregat ausgegangen werden.

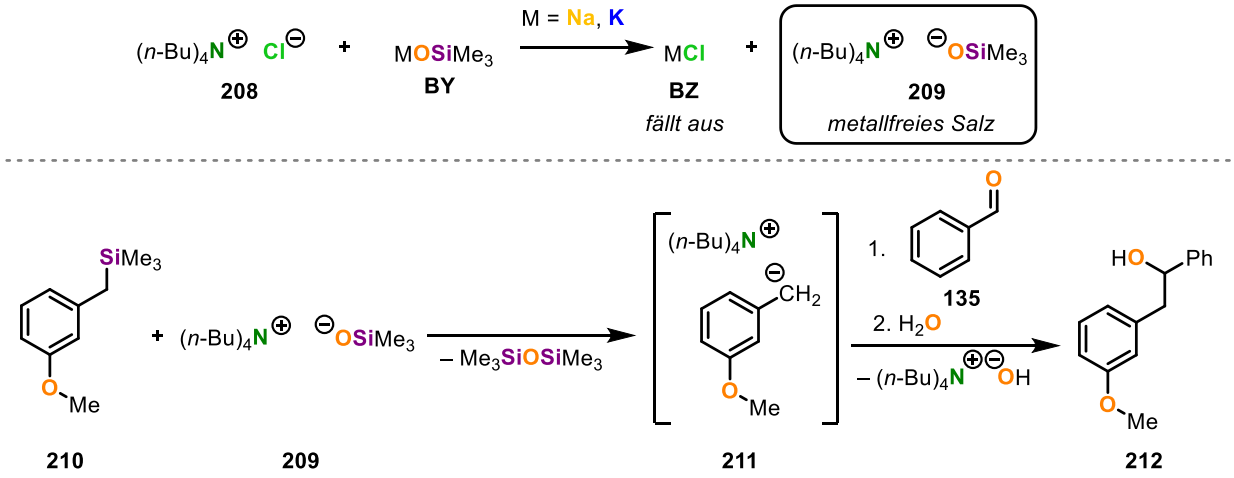
Für weitere Studien sollte die durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchung mit der durch *Kai Schäper* beschriebenen Vorschrift zur selektiven Synthese des Monoadditionsprodukts wiederholt werden. Im Besonderen die temperatur-abhängige Untersuchung von **207** in Lösung könnte die Qualität der Spektren erhöhen und weitere gefestigtere Aussagen zulassen.

Da in dieser Arbeit kein Monoadditionsprodukt ohne donierende Lösungsmittel isoliert werden konnte, sollten zudem in zukünftigen Studien weitere Modellmonomere getestet werden. Hierbei eignen sich voraussichtlich andere Methylstyrol-Derivate wie α-Methylstyrol. Sofern Bedingungen für die selektive Monoaddition in apolaren Lösungsmitteln gefunden werden können, könnte durch anschließende Kristallisation und/oder NMR-spektroskopische Charakterisierung in Lösung die Struktur des Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation in apolaren Lösungsmitteln angenähert werden.

4.2.4. Versuch der Isolierung eines metallfreien Intermediats

Da die Isolierung eines Monoadditionsprodukts ohne polare Additive innerhalb dieser Arbeit nicht möglich war, sollte in einem finalen Versuch ein metallfreies Intermediat hergestellt werden. Dieses Intermediat würde zum einen die Möglichkeit eröffnen, den Einfluss des Alkalimetalls durch dessen Abwesenheit zu untersuchen bzw. zu vergleichen, zum anderen könnte dieser Weg die Synthese eines Lösungsmittel-freien Intermediats ermöglichen, da kein Metallkation mehr vorhanden wäre, das von polaren Lösungsmitteln koordiniert würde.

Dazu wurde ein Ansatz von *O'Shea et al.* gewählt, der durch *Andreas Hermann* im eigenen Arbeitskreis weiterentwickelt wurde (Schema 4.2.16).[291,292] Durch eine *in situ* Salzmetathese von Tetra-*n*-butylammoniumchlorid und Kalium- oder Natriumtrimethylsilanolat entsteht das metallfreie Tetra-*n*-butylsilanolat (**209**). Dieses kann anschließend eine Trimethylsilylgruppe in Benzylposition von einem Substrat abspalten, sodass ein Benzylanion (**210**) unter Bildung des Koppelprodukts Hexamethyldisiloxan entsteht. Das Benzylanion kann direkt *in situ* mit einem Elektrophil reagieren.

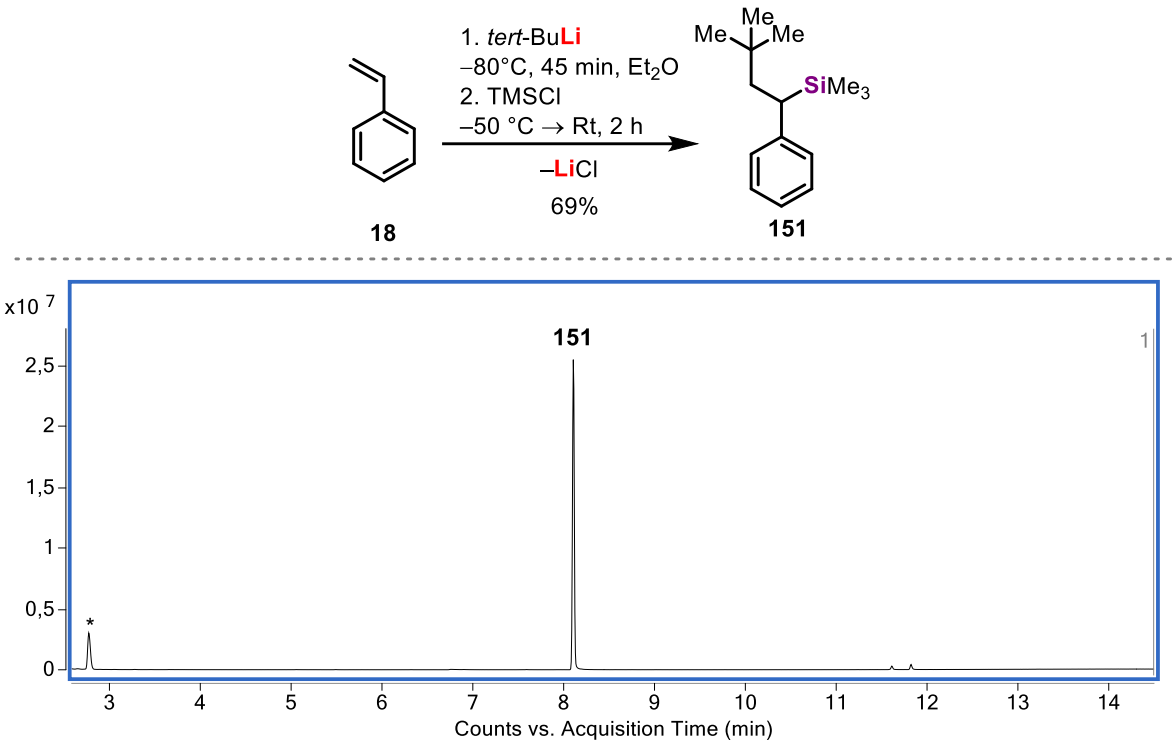


Schema 4.2.16: Übersicht über Reaktion zur Bildung des metallfreien Salzes **209** (oben) und Si–C-Spaltung mit **210** (unten) nach *O'Shea et al.*[291,292]

Um ein Benzylanion metallfrei zu synthetisieren, könnte also ein Derivat des nicht isolierten Zwischenprodukts **211** auf das hier untersuchte System übertragen und nach Möglichkeit isoliert werden. Bei den beschriebenen Studien wurde bereits festgestellt, dass kleinste Mengen Wasser die Reaktion negativ beeinflussen. Daher wurde hier neu kommerziell erworbenes Kaliumtrimethylsilanolat und unter einer Argon-Atmosphäre gelagertes Tetra-*n*-butylammoniumchlorid verwendet.

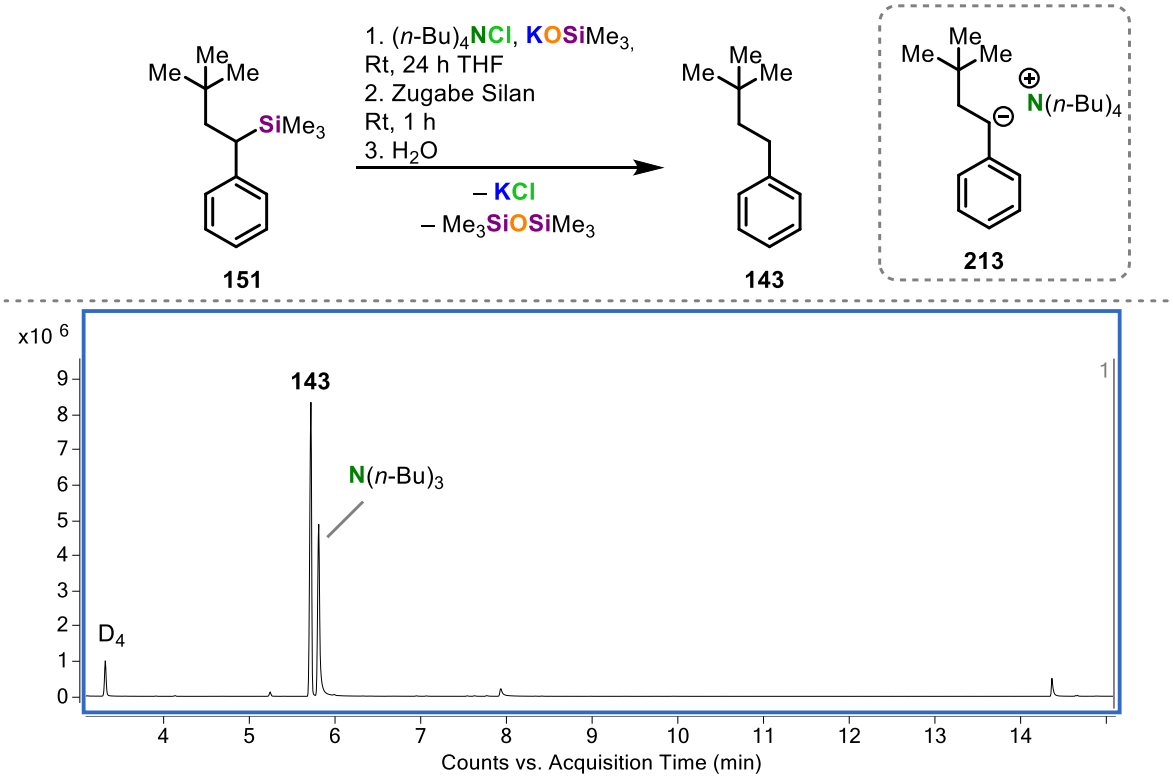
In einem ersten Schritt wurde das TMS-substituierte Monoadditionsprodukt **151** nach Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether und Umsetzen mit TMSCl

synthetisiert (Schema 4.2.17). **151** wurde in einer Ausbeute von 69% erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.



Schema 4.2.17: Reaktionsgleichung zur Synthese von **151** (oben) und Gaschromatogramm des Rohprodukts (unten); *$(Me_3Si)_2O$.

In einem nächsten Schritt wurde **209** durch die in Schema 4.2.16 beschriebene Salzmetathese-Reaktion in THF dargestellt. Anschließend wurde Verbindung **151** hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt (Schema 4.2.18). Obwohl keine Rot-Färbung der Reaktionslösung zu beobachten war, zeigte das Gaschromatogramm nach Abschluss der Reaktion einen vollständigen Umsatz der Si–C-Bindungsspaltung mit der selektiven Bildung des protonierten Monoadditionsprodukts **143** für die Verwendung des Kaliumtrimethylsilanolat. Auch im Fall des Natriumtrimethylsilanolats konnte das Produkt **143** beobachtet werden, wobei jedoch noch Edukt **151** im Verhältnis von ca. 1:1 vorhanden war.



Schema 4.2.18: Si–C-Spaltungsreaktion zur Synthese des metallfreien Monoadditionsprodukts **213** (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung (unten).

Die Abwesenheit einer Rot-Färbung der Reaktionslösung deutet jedoch nicht auf die Bildung eines stabilen Benzylanions hin. Stattdessen scheint es, dass das gebildete gewünschte metallfreie Monoadditionsprodukt direkt *in situ* „gequencht“ wird. Als Möglichkeiten hierfür ist Wasser im Reaktionssystem (z.B. durch die Verwendung nicht vollständig trockener Ausgangsverbindungen) oder eine zu hohe Reaktivität des metallfreien Anions, das bspw. mit dem Lösungsmittel reagiert und protoniert wird, in Betracht zu ziehen. Außerdem ist bekannt, dass *n*-Butylaminketten leicht in α-Position zum Stickstoffzentrum deprotoniert werden können. Daher sollten in weiteren Versuchen andere Gegenionen, wie bspw. Phosphazene, gewählt werden. Außerdem könnte die Abspaltung der TMS-Gruppe von **151** mit CsF eine weitere Möglichkeit zur Synthese eines Intermediats in apolaren Lösungsmitteln darstellen.

Daher wurde anschließend die Si–C-Bindungsspaltung bei –80 °C wiederholt und die Reaktionslösung während der Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, um Nebenreaktionen zu unterdrücken, indem sichergestellt wird, dass die geringste Temperatur vorliegt, bei der die Si–C-Bindungsspaltung möglich ist. Außerdem wurde in Analogie zur Methode von *O*‘*Shea* direkt 1,1-Diphenylethen während der Reaktion als Abfangreagenz angeboten.[292] Dabei wurde beobachtet, dass die Bildung des Produkts **143** erst bei –30 °C einsetzt und quantitativer Umsatz erst bei ca. Raumtemperatur zu beobachten ist. Auch hier wurde erneut keine Rot-Färbung der Reaktionslösung beobachtet. Damit findet die Si–C-Bindungsspaltung erst bei Temperaturen oberhalb der Barriere statt, in denen Lithiumalkyle bspw. THF typischerweise zersetzten. Die Reaktion des reaktiven metallfreien Benzylanions mit THF ist also möglich. Da jedoch keine Bildung eines Additionsprodukts an 1,1-Diphenylethen beobachtet werden konnte, erscheint es wahrscheinlicher, dass das metallfreie Benzylanion mit einem anderen Elektrophil, wie Wasser, reagiert.

Für zukünftige Studien könnten weitere Elektrophile wie Benzaldehyd (**135**) verwendet werden, um auszuschließen, dass das metallfreie Benzylanion nicht ausreichend schnell mit

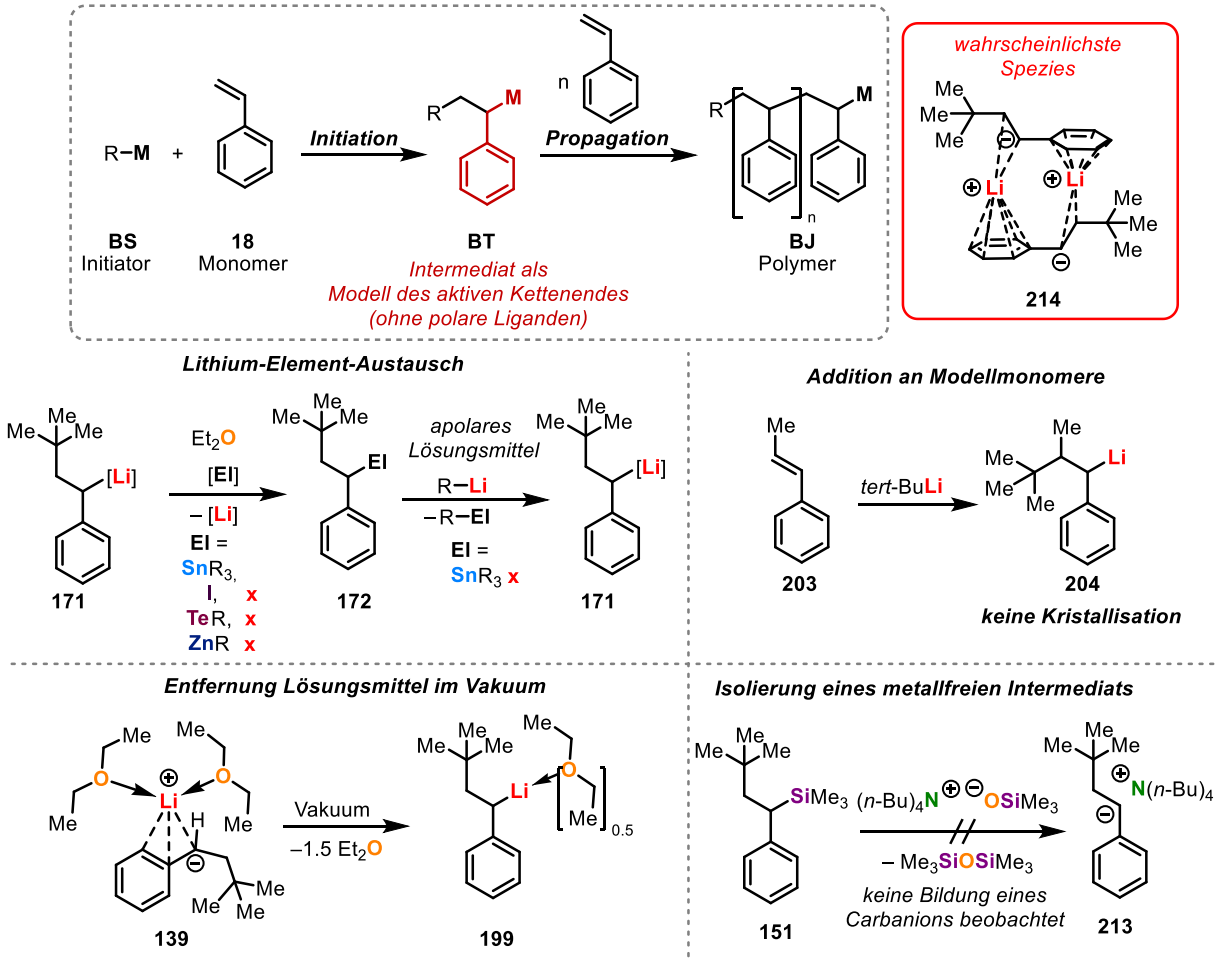
1,1-Diphenylethen reagiert. Besonders zur Isolierung des reaktiven Monoadditionsprodukts sollte jedoch die Trocknung der verwendeten Edukte und Salze erneut überprüft werden.

Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation auch ohne polare Liganden möglich?

Die Synthese eines lithiierten Monoadditionsprodukts von tert*-Butyllithium an Styrol ohne polare Lösungsmittel konnte hier nicht erfolgreich beschreiben werden.*

1. *Klassische metallorganische Synthesestrategien, wie Lithium-Element-Austausch-Reaktionen scheiterten und führten zumeist zur Bildung von Wurtz'schen Koppelprodukten.*
2. *Die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum konnte nicht vollständig erfolgen, da sie in Konkurrenz zur Li–H-Eliminierung des Intermediats steht.*
3. *Auch die Verwendung von Modellmonomeren ergab keine erfolgreiche Isolation eines Monoadditionsprodukts ohne polare Additive.*
4. *Der Versuch der Isolierung eines metallfreien Intermediats scheiterte, vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität einer solchen Verbindung.*

Dennoch konnte durch die beschriebenen Methoden die Struktur des aktiven lithiierten Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation modellweise angenähert werden, sodass sich als wahrscheinlichste Spezies in apolaren Lösungsmittel ein dimeres Aggregat mit teilweise η_6-koordinierten Lithiumkationen abzeichnet. Auch hier kann von einem hohen Anteil der Delokalisation der negativen Ladung in den Phenylring ausgegangen werden.



Schema 4.2.19: Fazit dieses Kapitels.

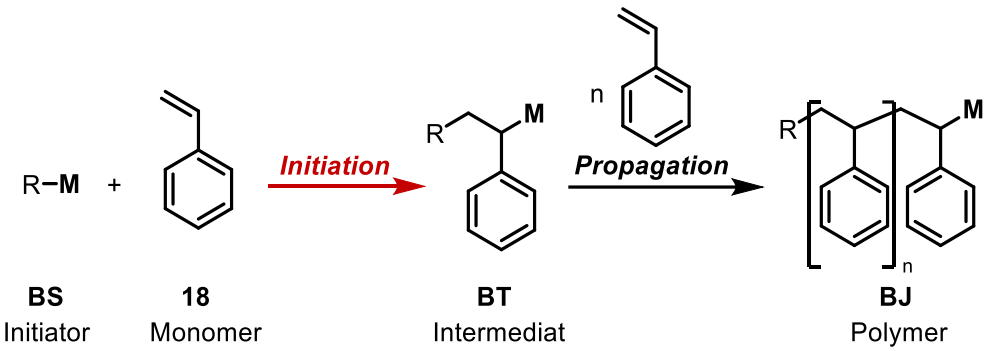
Tabelle 4.2.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **177**, **195**, **197/198** und **206**.

	177[1]	**195**	**197/198**	**206**
Empirische Formel	$C_{24}H_{35}$	$C_{35}H_{52}Li_2O$	$C_{33}H_{56}Li_2O$	$C_{80}H_{108}Li_6O$
Formelmasse [g/mol]	323.52	502.64	482.65	1127.30
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	*P*1	$P\bar{1}$	*C*2/*c*	$P4_2/n$
a [Å]	9.928(4)	10.859(2)	16.2478(9)	17.5875(3)
b [Å]	11.223(6)	10.9265(18)	12.4939(7)	17.5875(3)
c [Å]	11.386(5)	16.140(3)	17.3885(10)	11.3417(3)
α [°]	111.389(17)	70.871(7)	90	90
β [°]	115.581(12)	71.360(6)	112.163(2)	90
γ [°]	92.836(14)	68.237(6)	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1032.6(9)	1636.9(5)	3269.0(3)	3508.22(15)
Z	2	2	4	2
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.041	1.020	0.981	1.067
μ [mm^{-1}]	0.058	0.427	0.406	0.433
F(000)	358.0	552.0	1072.0	1228.0
Kristallgröße [mm^3]	0.172 × 0.224 × 0.225	0.41 × 0.184 × 0.122	0.24 × 0.153 × 0.146	0.125 × 0.078 × 0.054
Strahlung	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)
Messbereich 2Θ [°]	4.508 - 52.826	5.95 - 134.982	9.2 - 149.006	7.108 - 137.258
Indexbereiche	–12 ≤ h ≤ 12, –14 ≤ *k* ≤ 13, –14 ≤ *l* ≤ 11	–13 ≤ h ≤ 13, –13 ≤ *k* ≤ 13, –19 ≤ *l* ≤ 19	–20 ≤ h ≤ 19, –15 ≤ *k* ≤ 15, –21 ≤ *l* ≤ 21	–19 ≤ h ≤ 21, –20 ≤ *k* ≤ 21, –13 ≤ *l* ≤ 13
Gemessene Reflexe	4530	11769	50324	54818
Unabhängige Reflexe	4473 [R_{int} = 0.8984, R_{sigma} = 0.5378]	5910 [R_{int} = 0.0460, R_{sigma} = 0.0491]	3332 [R_{int} = 0.0689, R_{sigma} = 0.0212]	3229 [R_{int} = 0.0472, R_{sigma} = 0.0167]
Daten/Restraints/Parameter	4473/3/205	5910/15/469	3332/27/368	3229/154/325
Goodness-of-fit an F^2	1.002	1.076	1.038	1.050
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.1824, wR_2 = 0.3833	R_1 = 0.0948, wR_2 = 0.2787	R_1 = 0.0779, wR_2 = 0.2157	R_1 = 0.0535, wR_2 = 0.1497
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.4871, wR_2 = 0.5709	R_1 = 0.1062, wR_2 = 0.2937	R_1 = 0.0882, wR_2 = 0.2285	R_1 = 0.0700, wR_2 = 0.1659
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.44/–0.33	0.42/–0.27	0.50/–0.20	0.19/–0.18
Flack-Parameter	10.0(10)	-	-	-

[1] Messung nur zur Bestimmung der Atomkonnektivität.

4.3. Untersuchungen zur Initiation der anionischen Styrol-Polymerisation

Durch Isolierung der Monoadditionsprodukte der anionischen Styrol-Polymerisation in Kapitel 4.1 kann in dieser Arbeit erstmalig die vollständig getrennte Untersuchung der Initiationsreaktion und Propagationsreaktion erfolgen (Schema 4.3.1).



Schema 4.3.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Untersuchung der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation. R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

In diesem Kapitel soll daher zunächst der Einfluss des Lösungsmittels und der Einfluss des Alkyl-Substituenten auf die Initiationsreaktion evaluiert werden, um anschließend aufbauend auf *in situ* FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen mittels DFT-Berechnungen einen aktualisierten Mechanismus für die Initiation der anionischen Styrol-Polymerisation vorzuschlagen. Dabei steht die Untersuchung in diesem Kapitel unter der Leitfrage:

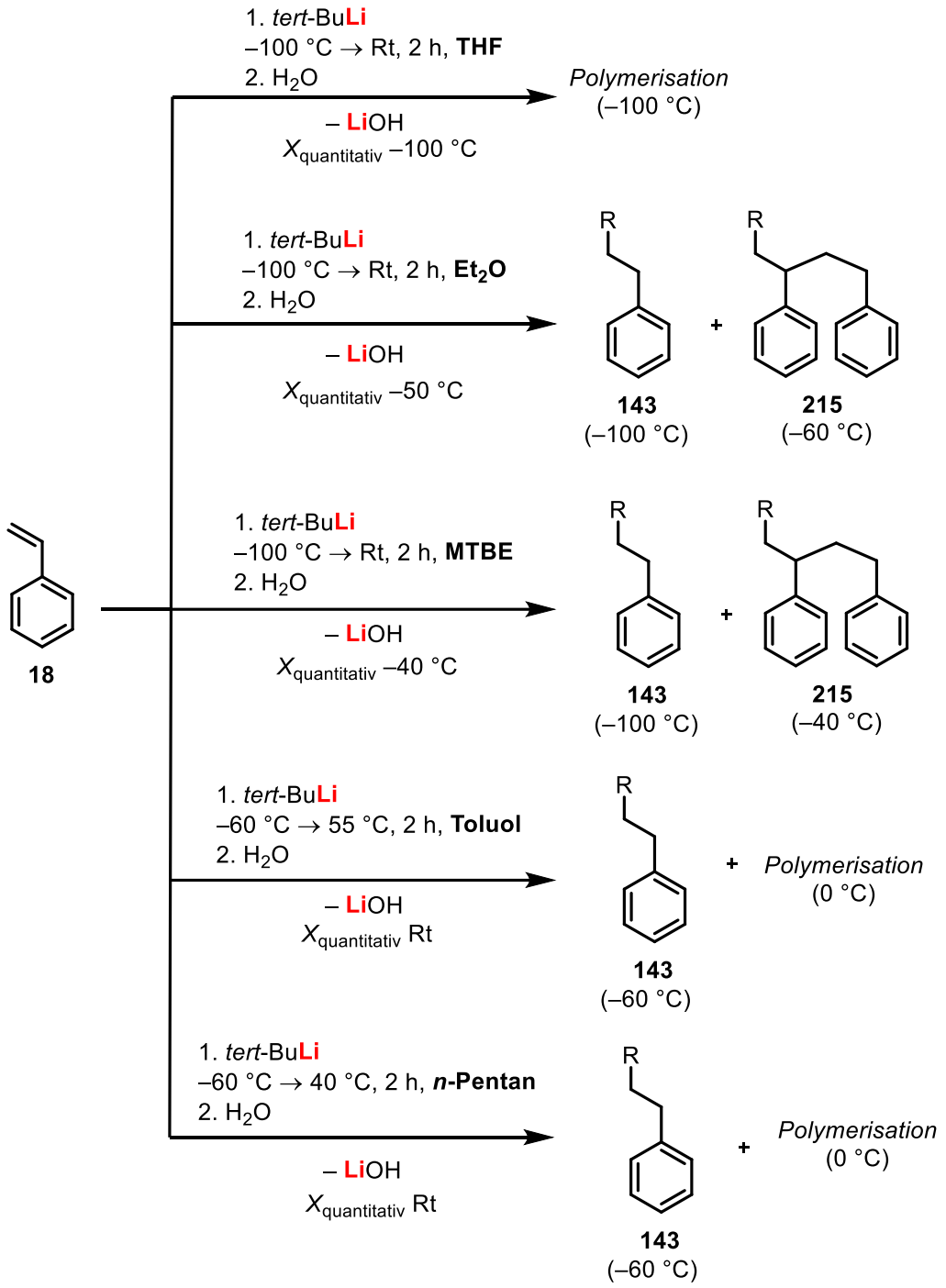
Wie ist der mechanistische Ablauf der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln?

4.3.1. Einfluss des Lösungsmittels

Bereits in Kapitel 4.1 wurde beobachtet, dass die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol bei –80 °C in Diethylether quantitativ und selektiv ohne die Bildung von Propagationsprodukten abläuft. *Taylor et al.* beobachteten, dass es unter Verwendung von *n*-Butyllithium in THF zur Polymerisation kommt und in Hexan selbst bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden kann.[110,111]

Daher wurde nun der Einfluss des Lösungsmittels auf die Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol untersucht. Die evaluierten Lösungsmittel sind THF, Diethylether, MTBE, Toluol und *n*-Pentan (Schema 4.3.2). Im Fall der etherischen Lösungsmittel wurde Styrol im jeweiligen Solvenz bei –100 °C vorgelegt, *tert*-Butyllithium hinzugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei in Temperaturintervallen ein kleiner Teil der Reaktionslösung entfernt wurde und mittels GC/EI-MS analysiert. Bei der Verwendung von Toluol und *n*-Pentan wurde Styrol bei –60 °C vorgelegt, *tert*-Butyllithium hinzugegeben und die Reaktionslösung ebenfalls unter Rühren erwärmt. Zusätzlich wurde die Reaktionslösung über die Raumtemperatur hinaus auf 55 °C bzw. 40 °C erwärmt.

In THF konnte bereits bei –100 °C kein Styrol und kein Monoadditionsprodukt im Gaschromatogramm beobachtet werden. Bereits bei dieser tiefen Temperatur kommt es also zur Polymerisation von Styrol, d.h. sowohl die Barriere für die Initiation, als auch für die Propagation werden bei –100 °C überwunden. So kommt es zur Bildung des Polymers auch bei dem eingesetzten Äquimolaren Verhältnis von Monomer und Lithiumalkyl.



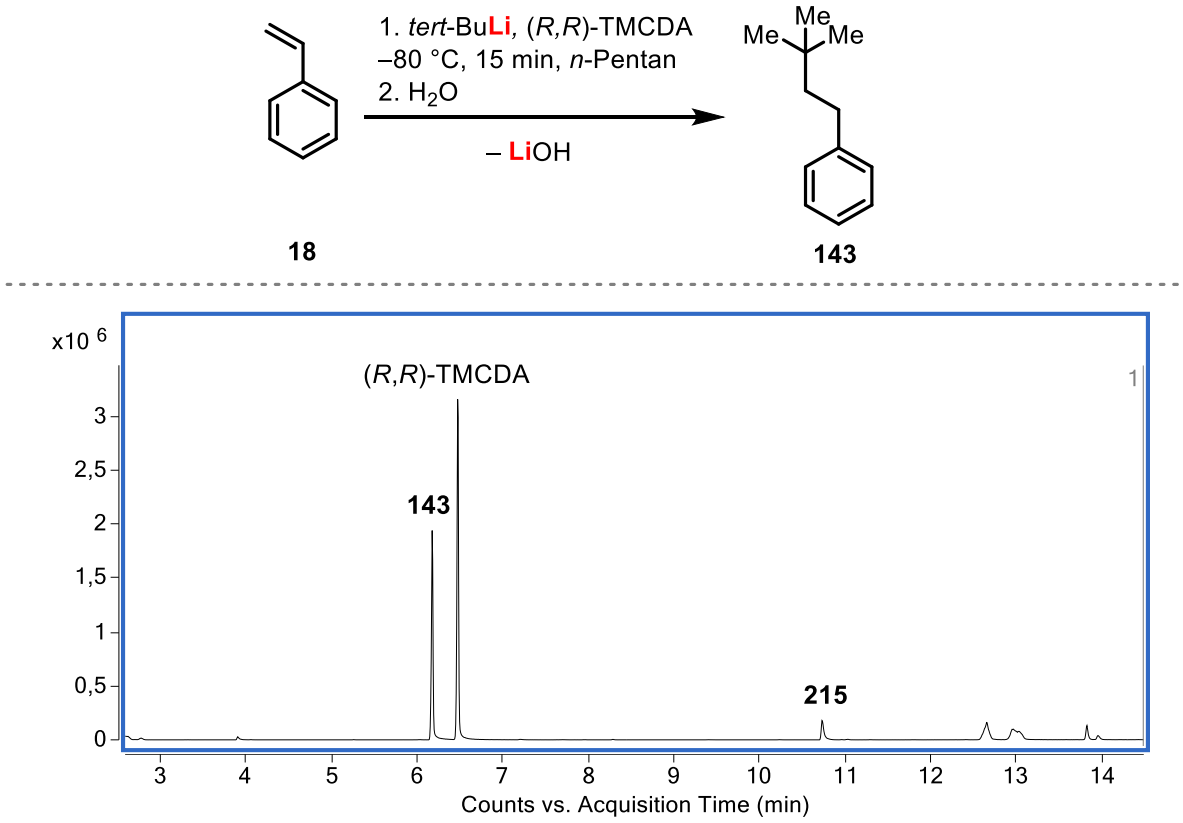
Schema 4.3.2: Übersicht über Lösungsmittel-abhängige Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol (R = *tert*-Bu).

In Diethylether wird ebenfalls bereits bei –100 °C die Barriere der Initiation überwunden, da das Monoadditionsprodukt **143** im Gaschromatogramm gefunden wird. Obwohl das Styrol-Monomer bereits bei –100 °C fast vollständig umgesetzt ist, kann erst bei –50 °C kein übriges Styrol im Chromatogramm mehr beobachtet werden. Ab –60 °C kommt es zur konkurrierenden Bildung des Diadditionsproduktes **215**. Diese Beobachtungen stimmen überein mit der selektiven Monoaddition in Diethylether bei tiefen Temperaturen. Daraus lässt sich folgern, dass die Barriere der Initiationsreaktion niedriger sein muss als die der Propagationsreaktion. Daher wird zunächst sämtliches Styrol in der Addition von *tert*-Butyllithium verbraucht und steht nicht mehr für weitere Propagationsschritte zur Verfügung. Erst ab wärmeren Reaktionsbedingungen von ca. –60 °C kommt es zur konkurrierenden Propagation. Ein

analoges Reaktionsverhalten wird in MTBE beobachtet. Jedoch ist hierbei die Monoaddition bei kalten Temperaturen noch selektiver und die Propagation findet erst ab –40 °C statt.

In den apolaren Lösungsmitteln Toluol und *n*-Pentan wird ebenfalls bei tiefen Temperaturen von –60 °C die selektive Monoaddition beobachtet. Hier ist jedoch im weniger Styrol verbraucht worden und erst ab 0 °C kann ein quantitativer Umsatz beobachtet werden. Auch die schwächere Rot-Färbung der Reaktionslösung deutet auf diese langsamere Initiationsreaktion in apolaren Lösungsmitteln hin. Sobald ein höherer Umsatz des Styrols beobachtet wird, kommt es ab 0 °C zur Polymerisationsreaktion mit der beobachtbaren Bildung des Di- und Triadditionsprodukts unter Abnahme des Monoadditionsprodukts **143**. Auch hier kann also eine geringere Barriere der Initiation im Vergleich zur Propagation angenommen werden. Jedoch ist die Initiationsreaktion in *n*-Pentan und Toluol unter den Reaktionsbedingungen zu langsam, um zusätzlich einen hohen Umsatz des Styrols zu gewährleisten, wohingegen bei höheren Temperaturen die Propagation bevorzugt abläuft. In weiterer Forschung könnte die Addition in Toluol und *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen erneut untersucht werden und hierbei der Einfluss der Reaktionszeit analysiert werden. Möglicherweise ist so auch eine Monoaddition an Styrol in apolaren Lösungsmitteln durchführbar.

Unter Betrachtung der in Kapitel 4.1 isolierten Monoadditionsprodukte wurde zusätzlich die Additionsreaktion in *n*-Pentan bei –80 °C in Gegenwart eines Äquivalents (*R*,*R*)-TMCDA durchgeführt (Schema 4.3.3). Auch hier konnte die Monoaddition mit hoher Selektivität und quantitativem Umsatz bei –80 °C bereits nach 15 Minuten erzielt werden.

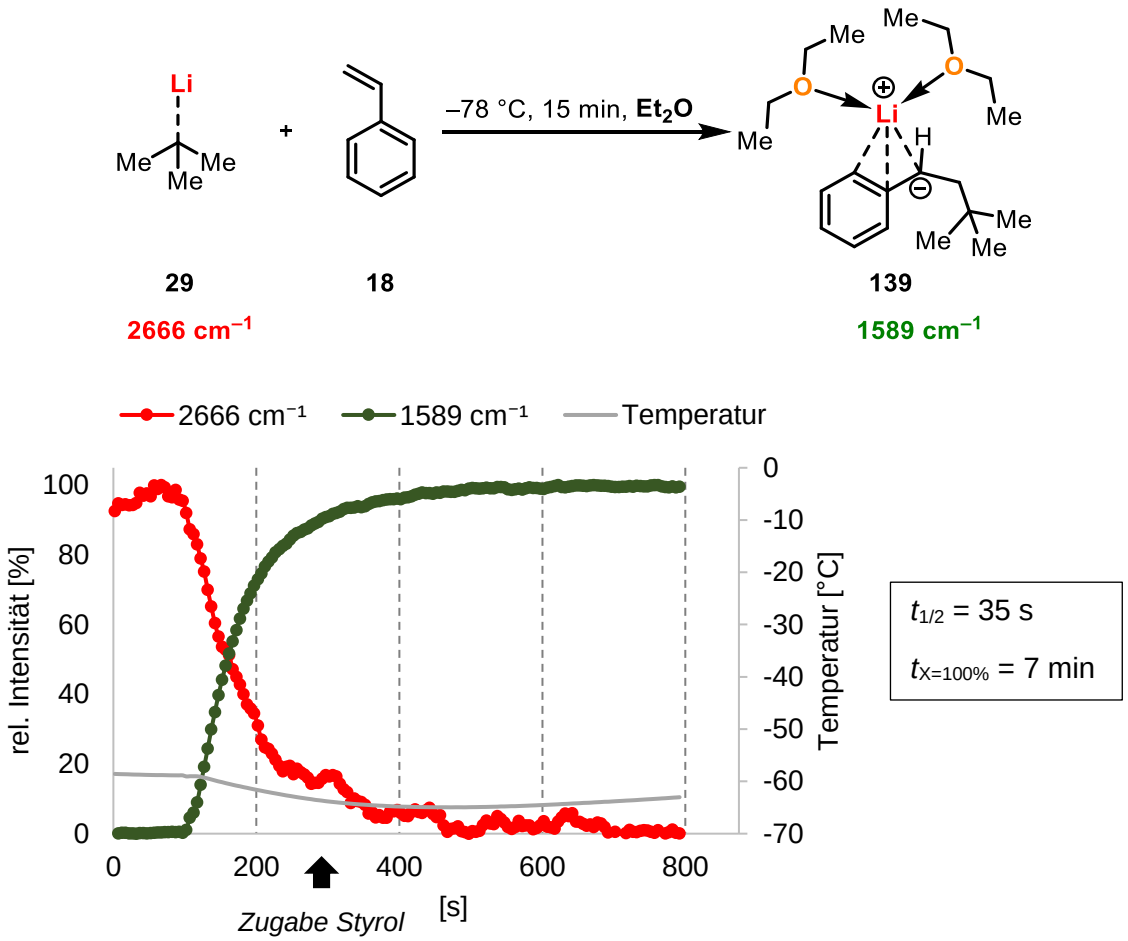


Schema 4.3.3: Reaktionsgleichung der Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Gegenwart eines Äquivalents (*R*,*R*)-TMCDA (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung bei –80 °C nach 15 Minuten.

Auch in Dimethoxymethan konnte die Monoaddition an Styrol bei kalten Temperaturen beobachtet werden.

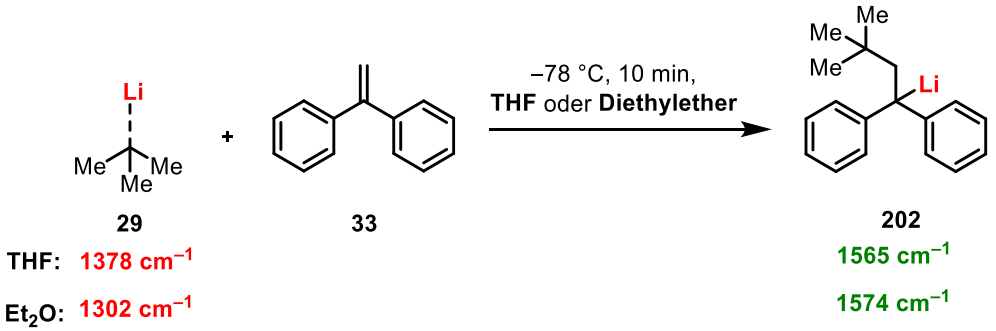
Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Initiationsreaktion besser vergleichen zu können und von der Propagationsreaktion zu trennen, wurde die Addition von *tert*-Butyllithium an C=C-Doppelbindungen für ausgewählte Lösungsmittel anschließend mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie untersucht.[264] Dabei kann der Reaktionsverlauf direkt während der Reaktion analysiert werden. Als Lösungsmittel wurden Diethylether, THF und Toluol gewählt, um jeweils den Einfluss eines monomeren, dimeren und tetrameren *tert*-Butyllithium-Aggregats zu untersuchen und gleichzeitig die für die *in situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung benötigte Löslichkeit der Reaktion zu gewährleisten.

Da die Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether bei kalten Temperaturen keine Propagationsprodukte bildete, kann hier erstmalig die Initiation getrennt von der Propagation unter Polymerisationsbedingungen untersucht werden. Dazu wurde *tert*-Butyllithium in Diethylether bei –78 °C vorgelegt und in der Kälte eine Lösung von Styrol in Diethylether zugegeben und der Reaktionsverlauf mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie verfolgt (Schema 4.3.4). Dabei konnten die Schwingungen vor Zugabe des Styrols dem *tert*-Butyllithium zugeordnet werden und die Schwingungen des Produkts **139** mittels des Gaschromatogramms des protonierten Monoadditionsprodukts **143** nach Abschluss der Reaktion. Wie in Schema 4.3.4 zu erkennen ist, entspricht die Zunahme des Produkts **139** der Abnahme des *tert*-Butyllithium. Es kann daher von einer direkten Addition ohne Bildung eines Zwischenprodukts ausgegangen werden. Bei einer Halbwertszeit von ca. 35 s (entnommen aus den Rohdaten) ist sowohl ein Umsatz von ca. 50% **18** erreicht, als auch **139** zu ca. 50% gebildet. Nach ca. 7 Minuten kann ein vollständiger Umsatz beobachtet werden.

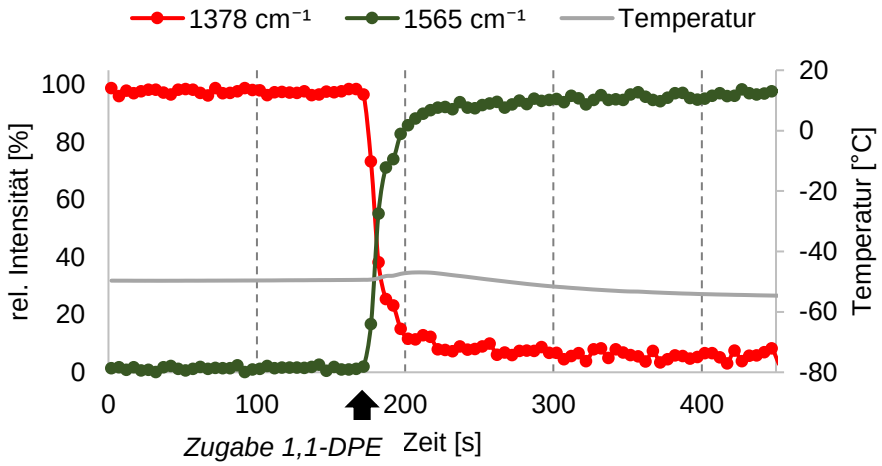


Schema 4.3.4: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether bei –78 °C und relativer Verlauf der IR-Banden.[264] Zur Veranschaulichung wurden die Daten mit dem internen Befehl des Programms iC IR 7.1 einem „Smoothing“ unterzogen; die angegeben Werte wurden den Rohdaten ohne „Smoothing“ entnommen.

Da die Addition in THF nicht selektiv bezüglich des Monoadditionsprodukts aufläuft, wurde zur weiteren Untersuchung der Initiationsreaktion in diesem Lösungsmittel die Addition an das Modellmonomer 1,1-Diphenylethen untersucht. In Analogie zur vorher beschriebenen Reaktion wurde *tert*-Butyllithium in THF vorgelegt und bei –78 °C 1,1-Diphenylethen in THF zugegeben (Schema 4.3.5).



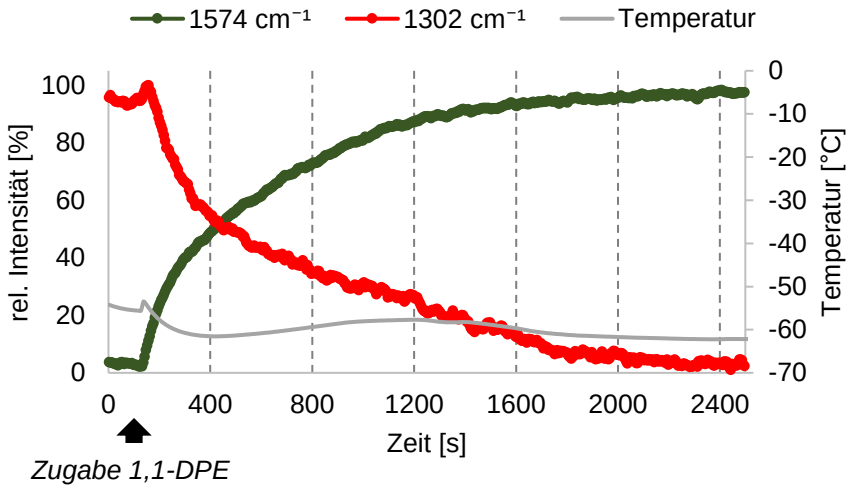
THF



$t_{1/2}$ = 8 s

$t_{X=100\%}$ = 1 min

Diethylether



$t_{1/2}$ = 290 s

$t_{X=100\%}$ = 34 min

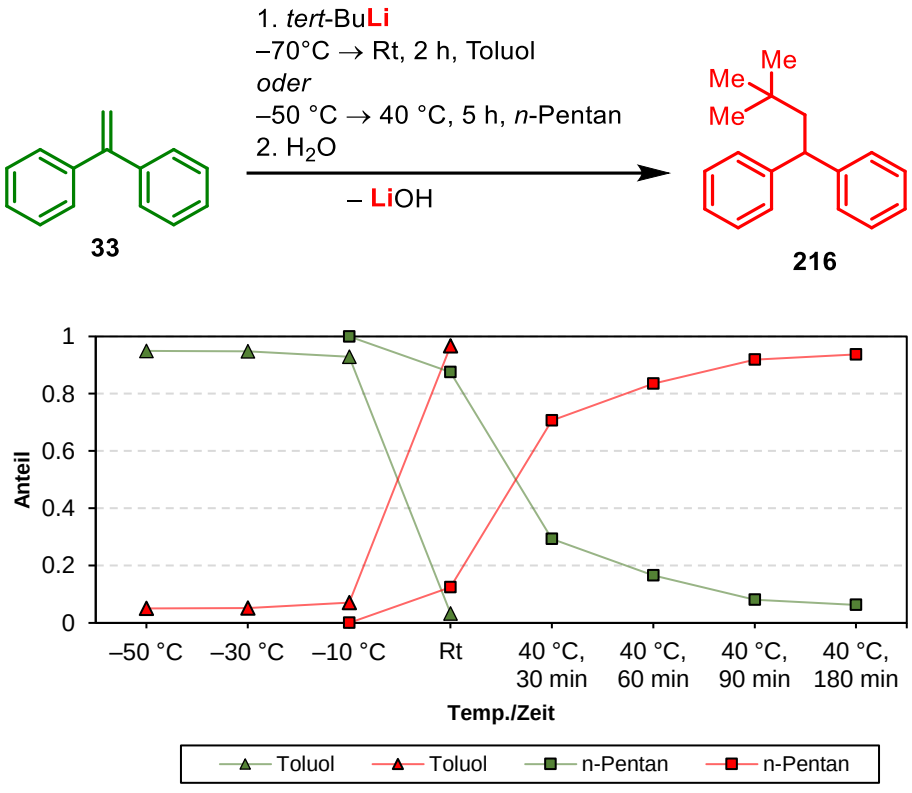
Schema 4.3.5: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in THF (oben) und Diethylether (unten) bei –78 °C und relativer Verlauf der IR-Banden.[264] Zur Veranschaulichung wurden die Daten der Messung In Diethylether mit dem internen Befehl des Programms iC IR 7.1 einem „Smoothing“ unterzogen; die angegeben Werte wurden den Rohdaten ohne „Smoothing“ entnommen.

Auch hier konnte die Zunahme des Produkts direkt mit der Abnahme des *tert*-Butyllithium korreliert werden. Jedoch wurde eine noch schnellere Initiationsreaktion mit einer Halbwertszeit von nur 8 Sekunden bei –78 °C beobachtet. Die schnelle Reaktion deutet auf ein reaktiveres Aggregat in THF als in Diethylether hin, was durch die monomere bzw. dimere Struktur des *tert*-Butyllithium in diesen Lösungsmitteln rationalisiert wird.[27,37] Zum besseren Vergleich der Carbolithiierungen in den beiden Lösungsmitteln wurde zusätzlich die Addition an 1,1-Diphenylethen in analoger Weise auch in Diethylether untersucht. Dadurch wird die Beobachtung der schnelleren Initiation in THF unterstützt, da die Halbwertszeit für die Addition an 1,1-Diphenylethen in Diethylether um ca. das 30-fache erhöht ist. Nach 290 Sekunden wird sowohl 50% des Umsatzes von **33** als auch eine Bildung von **202** zu ca. 50% beobachtet und erst nach ca. 34 Minuten wird vollständiger Umsatz beobachtet.

Die langsamere Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen als an Styrol kann vermutlich auf eine größere sterische Hinderung durch das Doppelbindungsreagenz zurückgeführt werden. Insbesondere kann so von einer noch schnelleren Additionsreaktion von *tert*-Butyllithium an Styrol in THF ausgegangen werden.

Aufgrund der bereits beobachteten langsamen Initiationsreaktion bei tiefen Temperaturen und der unselektiven Reaktion bei höheren Temperaturen wurde die Reaktion in apolaren Lösungsmitteln ebenfalls mit dem Modellmonomer 1,1-Diphenylethen durchgeführt. Dazu wurde in einem ersten Schritt der Temperaturbereich, in dem die Addition abläuft, untersucht.

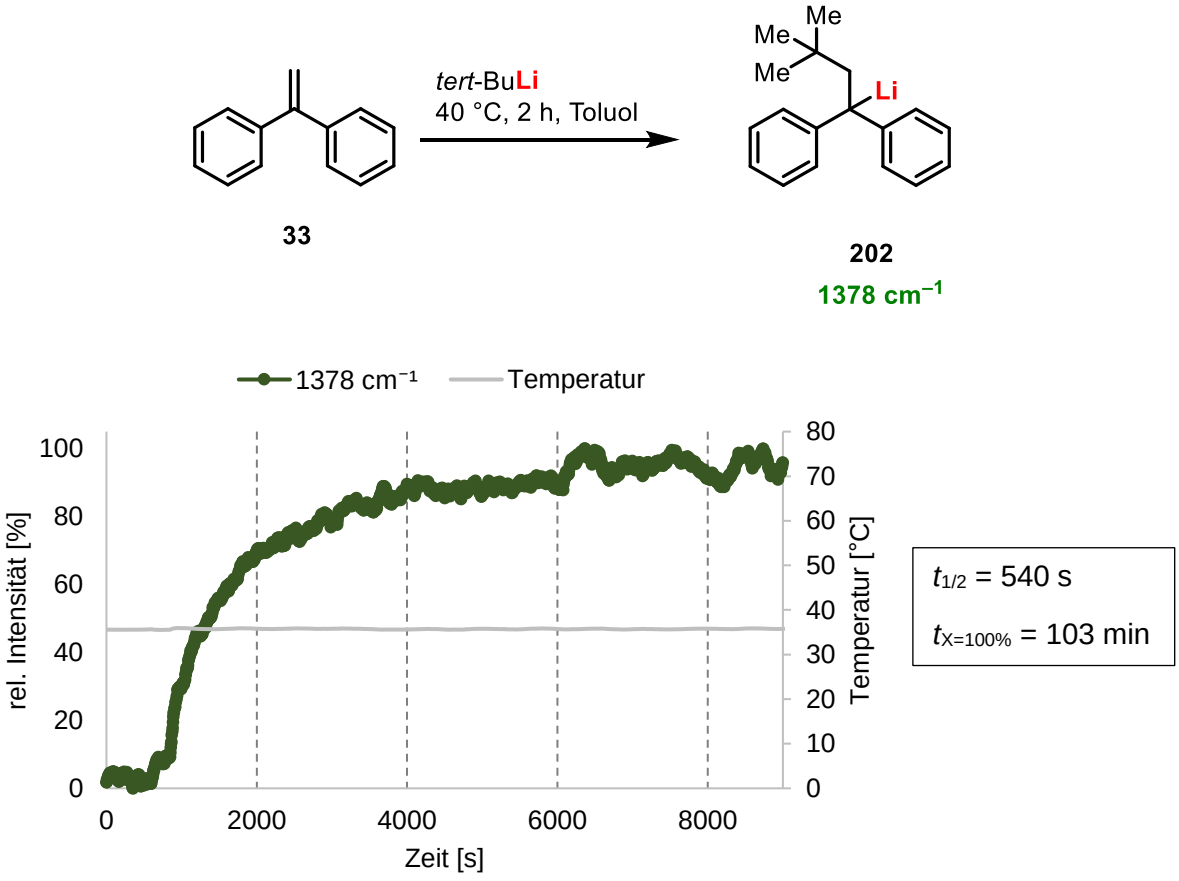
Dazu wurde 1,1-Diphenylethen in *n*-Pentan oder Toluol vorgelegt, die Reaktionslösung auf –50 °C gekühlt und tert-Butyllithium hinzugegeben (Schema 4.3.6). Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dabei in vorgegebenen Temperaturintervallen ein kleiner Teil der Lösung entnommen und der Reaktionsfortschritts mittels GC/EI-MS untersucht. Im Fall der Verwendung von *n*-Pentan wurde die Reaktionslösung für weitere drei Stunden bei 40 °C gerührt.



Schema 4.3.6: Verlauf der Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in Toluol und *n*-Pentan. Verfolgung des Reaktionsfortschrittes mittels GC/EI-MS, daher keine quantitativen Verhältnisse.

Im Lösungsmittel *n*-Pentan konnte die Bildung des Additionsproduktes erst bei Raumtemperatur beobachtet werden und quantitativer Umsatz wurde erst nach Erwärmung auf 40 °C für zwei Stunden beobachtet. In Toluol hingegen zeigte das Gaschromatogramm bereits bei –50 °C geringe Mengen des Additionsproduktes und quantitativen Umsatz bei Raumtemperatur. Damit wird erneut eine höhere Aktivierungsenergie für die Addition an 1,1-Diphenylethen als an Styrol beobachtet, wobei dieser Effekt für *n*-Pentan stärker ausgeprägt ist als für Toluol. Die zusätzliche sterische Hinderung durch das 1,1-Diphenylethen kann hier wieder als möglicher Grund angeführt werden. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Initiation in aromatischen Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu aliphatischen ist außerdem literaturbekannt.[17] Die Abschätzung des Unterschieds der Aktivierungsbarrieren in Toluol und *n*-Pentan für das hier durchgeführte Experiment mittels der Arrhenius-Gleichung deutet auf einen Energieunterschied von ca. 20-50 kJ·mol^{-1} hin. Als Hypothese für diesen Unterschied könnte eine Koordination des Toluols an das Lithiumalkyl-Aggregat angenommen werden. So zeigte sich bereits, dass π-Liganden wie Tetramethylstyrol oder Tetraphenylethen einen Einfluss auf die Reaktivität der anionischen Polymerisation ausüben.[16,146–148] Auch die geringfügig höhere Polarität von Toluol in Vergleich zu *n*-Pentan könnte eine Rolle spielen.

In einer anschließenden Untersuchung mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie wurde daher 1,1-Diphenylethen in Toluol vorgelegt und *tert*-Butyllithium bei 40 °C hinzugegeben (Schema 4.3.7). Aufgrund der Verwendung des apolaren Lösungsmittels Toluol musste zur Gewährleistung der Homogenität der Reaktionslösung eine geringere Konzentration verwendet werden. Dies hatte zur Folge, dass die Banden des *tert*-Butyllithiums nicht signifikant vom Rauschen der Basislinie unterschieden werden konnten und so die Abnahme des *tert*-Butyllithiums nicht verfolgt werden konnte.



Schema 4.3.7: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in Toluol bei 40 °C und relativer Verlauf der IR-Bande des Produkts.

Dennoch konnte anhand der Zunahme eines Signals, das dem Additionsprodukt zugeordnet werden kann, die Halbwertzeit auf ca. 540 s bei 40 °C bestimmt werden, während vollständiger Umsatz erst nach ca. 103 Minuten beobachtet wurde. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Initiationsreaktion konnte also hierdurch bestätigt werden.

Um die beobachteten Reaktivitäten nun zu beurteilen und einzuordnen, müssen die relativen Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion im jeweiligen Lösungsmittel verglichen werden. Aufgrund der Struktur-Reaktivitätsbeziehung der Lithiumorganyle müssen die jeweils vorliegenden Aggregate in diese Diskussion miteinbezogen werden und können jeweils zur Analyse der Reaktivitäten beitragen. Die *tert*-Butyllithium-Aggregate in den verschiedenen Lösungsmitteln sind zumeist literaturbekannt (siehe Kapitel 2.1) und stellen die reaktive Spezies vor der ersten Carbolithiierung dar.[27,37,38,293] Lediglich die Struktur von *tert*-Butyllithium mit Dimethoxymethan ist bisher unbekannt, konnte jedoch in dieser Arbeit mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden (siehe Kapitel 4.8). Die intermediären Strukturen zwischen Initiation und Propagation konnten in dieser Arbeit erstmalig isoliert und charakterisiert werden (siehe Kapitel 4.1 und 4.2), sodass nun deren Einfluss auf das Reaktivitätsverhältnis von Initiation und Propagation analysiert werden kann.

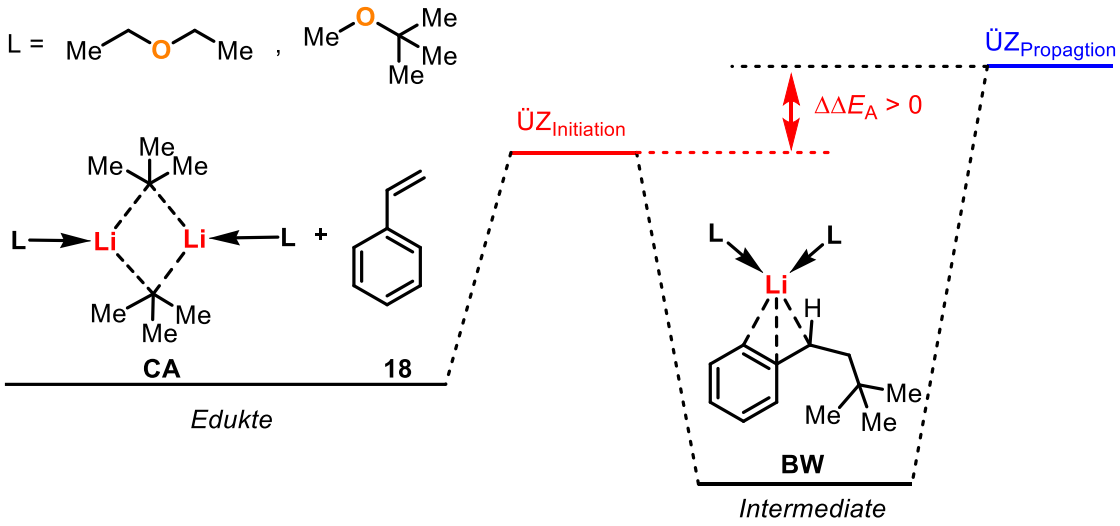


Abbildung 4.3.1: Relative Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation, initiiert durch *tert*-Butyllithium in Diethylether und MTBE sowie Zuordnung der Edukte und Intermediate zu den jeweiligen Strukturen der reaktiven Spezies. Auf die Angabe von Ladungen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

In den etherischen Lösungsmitteln Diethylether und MTBE liegt *tert*-Butyllithium als Dimer vor (Abbildung 4.3.1), während die isolierten Intermediate aus Kapitel 4.1 η_3-Koordinationsmoden des carbanionischen Restes an das Lithiumkation zeigen. Aufgrund der Beobachtung, dass die Polymerisation bei kalten Temperaturen in diesen beiden Lösungsmitteln angehalten werden kann, muss die relative Barriere der Propagationsreaktion höher liegen als die der Initiationsreaktion. Dabei ist außerdem festzuhalten, dass die Deaggregation des *tert*-Butyllithiums durch Diethylether und MTBE in ein dimeres Aggregat zwar zu einer Erhöhung von dessen Reaktivität führt, jedoch werden in diesen Lösungsmitteln klassischerweise nicht maximale Reaktionsgeschwindigkeiten bspw. im Vergleich zu THF beobachtet. Diese Beobachtung konnte hier auch durch die *in situ*-FT-IR-spektroskopische Untersuchung bestätigt werden, da geringere Reaktionszeiten der Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in THF als in Diethylether beobachtet wurden. Es kann also darauf geschlossen werden, dass die Initiation zwar relativ (jedoch nicht maximal) schnell abläuft, die Propagation, in der die Intermediate **BW** für die Reaktivität verantwortlich sind,

jedoch noch stärker kinetisch gehindert ist. Die möglichen Gründe für die vergleichsweise geringe Reaktivität von **BW** wird in Kapitel 4.4 weiter vertieft.

Im Gegensatz dazu zeigten die bisherigen Untersuchungen der Carbolithiierungen in THF hohe Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbildung 4.3.2, oben). Das monomere Aggregat mit THF führt zu einer weiteren Erhöhung der Reaktivität in der Initiationsreaktion im Vergleich zu Diethylether oder MTBE. Dennoch wird eine geringere kinetische Barriere in der Propagationsreaktion in THF beobachtet, da es selbst bei tiefen Temperaturen zur Polymerisation kommt. Daher muss die Aktivierungsbarriere für die Addition von **217** an Styrol tiefer liegen als die für **159** an Styrol.

Für diese Hypothese spricht zudem die Beobachtung, dass die Polymerisation in Anwesenheit von (*R*,*R*)-TMCDA nach der Monoaddition angehalten werden kann. *tert*-Butyllithium liegt mit (*R*,*R*)-TMCDA ebenfalls monomer vor,[38] sodass von einer ähnlich hohen Reaktivität in der Initiationsreaktion unter diesen Bedingungen ausgegangen werden kann. Das daraufhin gebildete Intermediat **166** liegt jedoch sowohl im Festkörper als auch in Lösung (Kapitel 4.1) in einem η_6-Koordinationsmodus vor. Dem bereits beobachteten Trend zwischen η_1- und η_3-koordinierenden Intermediaten folgend, würde eine geringere Reaktivität für **166** als für **159** erwartet werden. Somit wird bei geringen Temperaturen die Barriere der Initiationsreaktion überwunden, jedoch nicht die der Propagation (Abbildung 4.3.2, unten).

Im Kontrast dazu steht jedoch die Beobachtung, dass die Polymerisation auch in Dimethoxymethan gestoppt wird (Abbildung 4.3.2, unten). In DMM liegt *tert*-Butyllithium zwar wieder als reaktives monomeres Aggregat vor, jedoch wurde auch gefunden, dass das Intermediat **161**, wie mit THF, als ein reaktives η_1-koordinierendes Intermediat im Festkörper vorliegt. Hier sollte in zukünftiger Forschung zunächst die Struktur von **161** in Lösung untersucht werden. Falls auch in Lösung der gleiche Koordinationsmodus vorliegt, könnte die möglicherweise geringere Reaktivität dieser Verbindung auf zusätzliche Effekte der nicht-koordinierenden Sauerstoffzentren des Liganden zurückzuführen sein, indem zusätzliche Wechselwirkungen interferieren. Auch der sterische Anspruch des DMM-Liganden ist größer als der von THF und könnte eine „Diethylether-ähnlichere“ Reaktivität begründen. Schließlich muss hier jedoch festgestellt werden, dass nicht definiert werden kann, ob die beobachtete „Gesamtreaktivität“ der Monoaddition in DMM auf eine abgesenkte Barriere in der Initiation oder eine angehobene Barriere in der Propagation zurückzuführen ist. In weiterer Forschung könnten bspw. zusätzliche *in situ* FT-IR-spektroskopisch Experimente in DMM Klarheit über die relative Initiationsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel bringen.

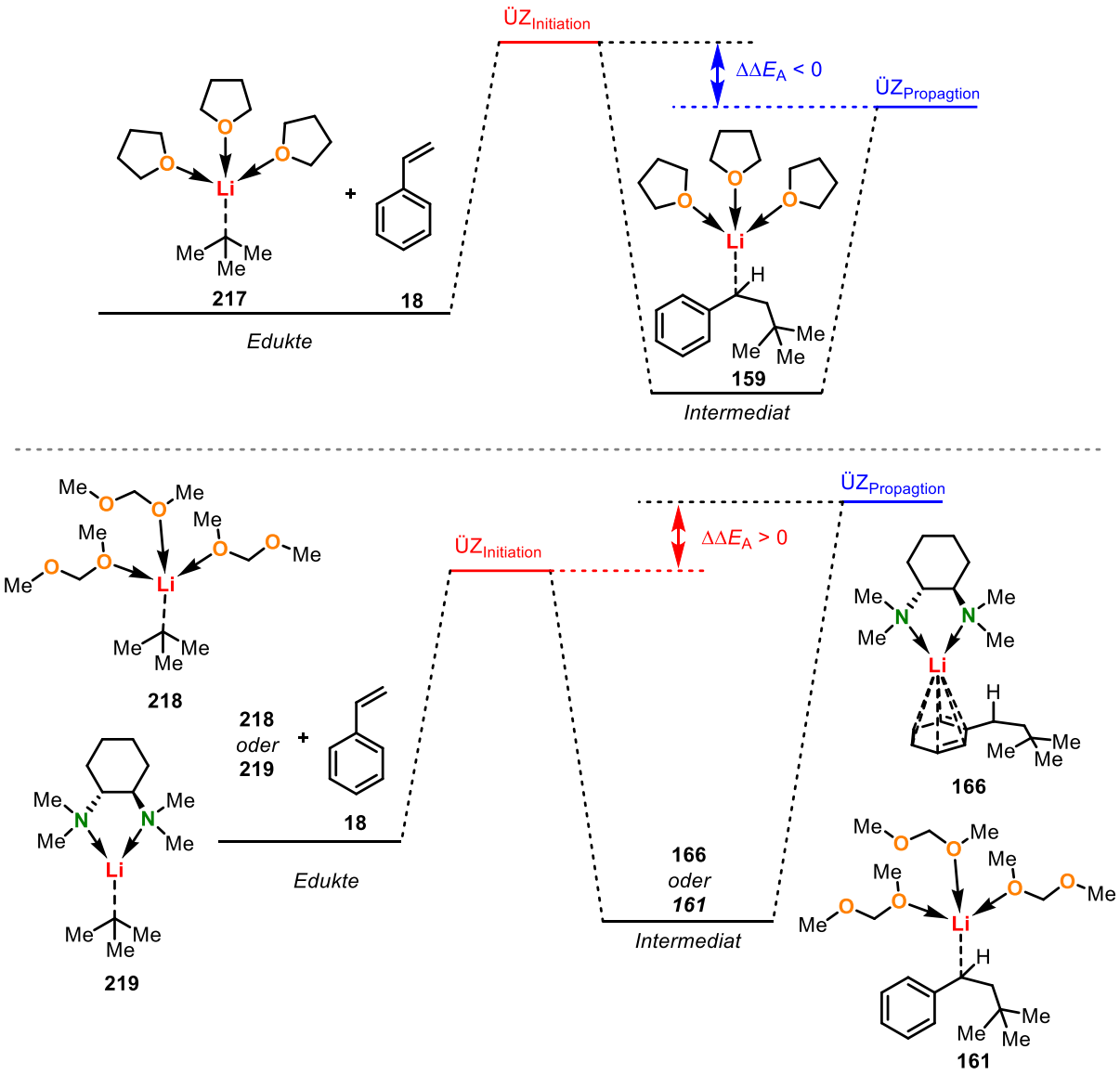


Abbildung 4.3.2: Relative Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation, initiiert durch *tert*-Butyllithium in THF (oben) und bzw. mit DMM und (*R*,*R*)-TMCDA (unten) sowie Zuordnung der Edukte und Intermediate zu den jeweiligen Strukturen der reaktiven Spezies. Auf die Angabe von Ladungen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Obwohl Intermediat **159** besonders reaktiv erscheint, müssen erst weitere Studien klären, ob diese Beobachtung auf den Koordinationsmodus des Aggregats selbst zurückzuführen ist oder auf andere Effekte, die durch den THF-Liganden hervorgerufen werden, wie hohe Polarität und kleiner sterischer Anspruch. In Kapitel 4.4 wird der Untersuchung der Propagationsreaktivität u. A. dieses Intermediats weitere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die hohen Aggregate in apolaren Lösungsmitteln, wie das *tert*-Butyllithium-Tetramer begründen die vergleichsweise langsamere Additionsreaktion an Styrol (Abbildung 4.3.3). Sterische Effekte, wie räumlicher Anspruch des Doppelbindungsreagenzen scheinen hier besonders zum Tragen zu kommen. Dennoch zeigt die beginnende Bildung des Monoadditionsproduktes bereits bei –60 °C in Toluol und *n*-Pentan, dass die Barriere der Initiationsreaktion unter der der Propagationsreaktion liegen muss. Aufgrund der langsamen Reaktion und beginnenden Propagation ab ca. 0 °C kann jedoch von einem geringen energetischen Unterschied zwischen diesen beiden Übergangszuständen ausgegangen

werden. Dies könnte in der voraussichtlich dimeren Struktur von **214** begründet liegen, da auch hier das carbanionische Kohlenstoffzentrum vergleichsweise gut zugänglich ist.

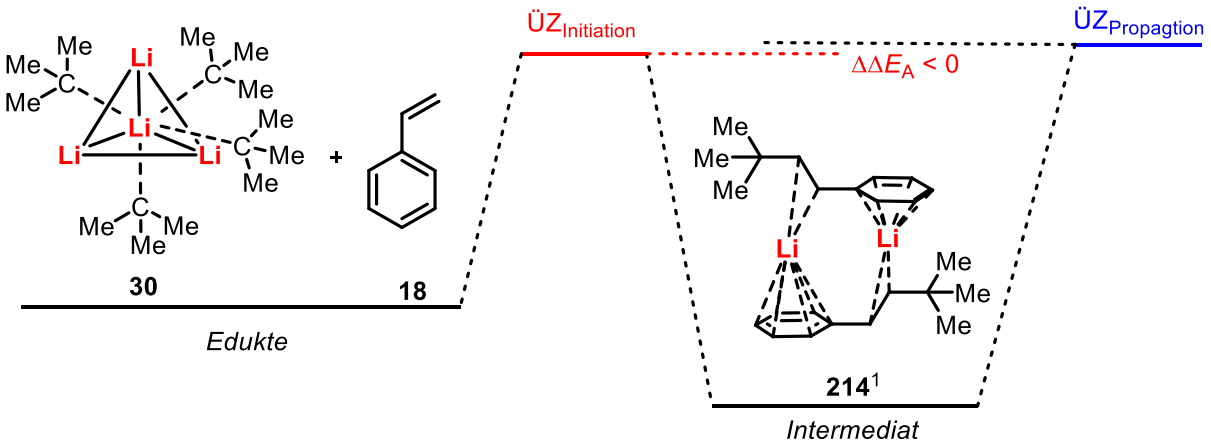


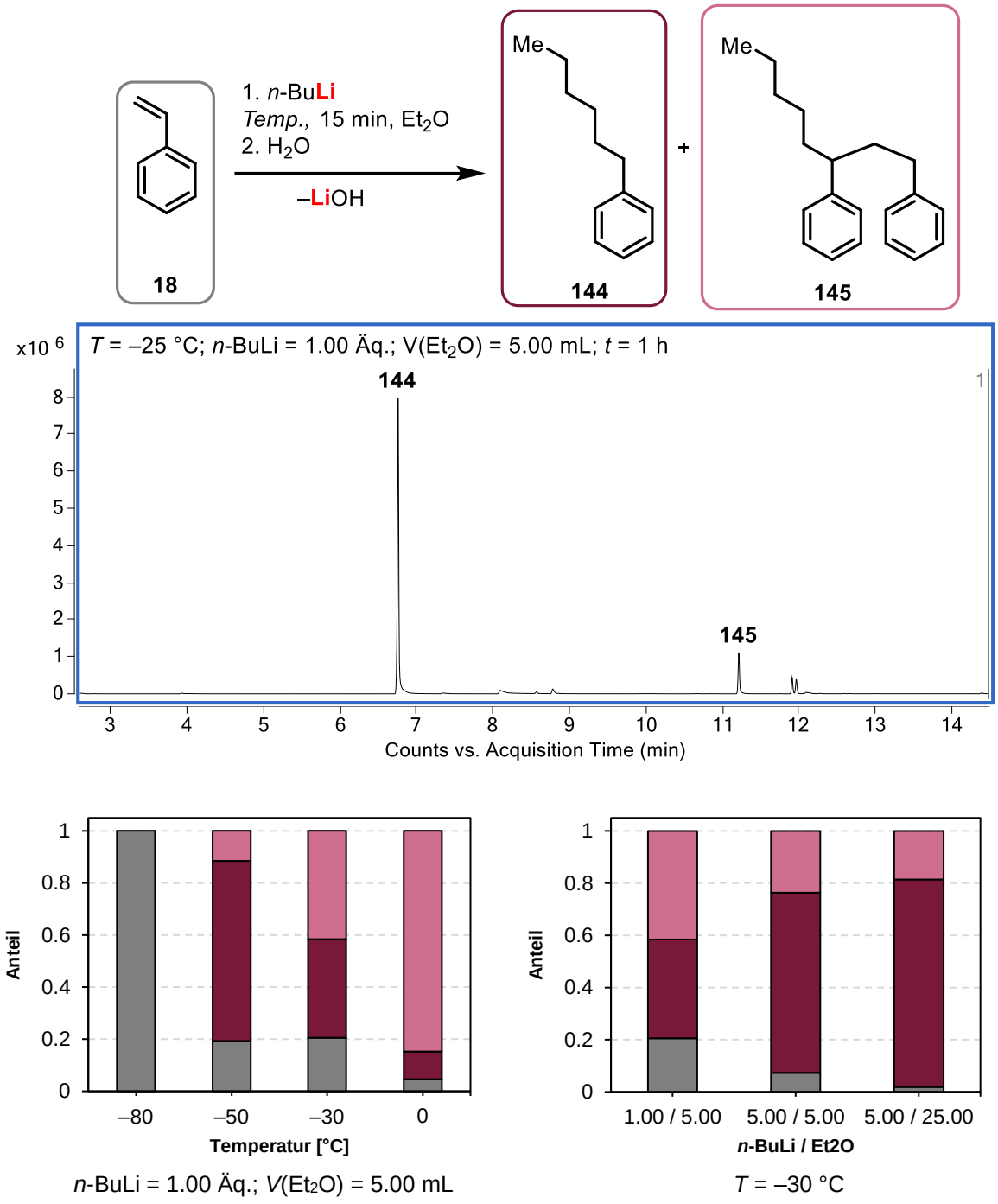
Abbildung 4.3.3: Relative Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation, initiiert durch *tert*-Butyllithium in apolaren Lösungsmitteln sowie Zuordnung der Edukte und Intermediate zu den jeweiligen Strukturen der reaktiven Spezies. Auf die Angabe von Ladungen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. [1] Die Struktur konnte in dieser Arbeit nicht verifiziert werden, wird jedoch als wahrscheinlichste Spezies angenommen.

Nach der Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels wird zunächst der Einfluss des Alkyl-Substituenten untersucht, um schließlich aufbauend auf den vorgestellten Ergebnissen und DFT-Berechnungen einen alternativen molekularen Mechanismus für die Initiationsreaktion in ausgewählten Lösungsmitteln vorzustellen.

4.3.2. Einfluss des Alkyl-Substituenten

In der bereits angesprochenen Veröffentlichung von *Taylor et al.* wird nicht nur über die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol berichtet. Die Autoren fanden auch, dass unter Verwendung von *n*-Butyllithium in Diethylether bei –25 °C das entsprechende Monoadditionsprodukt **144** in einer Ausbeute von 85% gebildet wird, wobei auch die Bildung des Diadditionsprodukts **145** in einem Anteil von 7% beobachtet wurde.[110,111]

Um den Einfluss des Alkyl-Substituenten zu untersuchen, wurde in Kooperation mit *Mara Schöler* aus dem eigenen Arbeitskreis zunächst die Monoaddition von *n*-Butyllithium an Styrol untersucht (Schema 4.3.8).[294]



Schema 4.3.8: Reaktionsgleichung zur Addition von *n*-BuLi an Styrol (oben), Gaschromatogramm der Monoaddition mit Reaktionsbedingungen (Mitte), GC/EI-MS-Verhältnisse von **18**, **144** und **145**, erhalten durch Integration der im Gaschromatogramm beobachteten Signale, unter Variation der Temperatur, der Äquivalente *n*-BuLi und der Konzentration (unten). GC/EI-MS-Verhältnisse sind nicht quantitativ, sondern zeigen beobachtete Trends.

In einem ersten Versuch wurde die Vorschrift von *Taylor et al.* (jedoch unter Reduktion der Lösungsmittel-Menge) wiederholt. Das Monoadditionsprodukt **144** wurde als Hauptprodukt im Gaschromatogramm (siehe Schema 4.3.8) identifiziert und ein geringer Anteil des Diadditionsprodukts **145** wurde beobachtet. Bereits nach 5 Minuten konnte vollständiger Umsatz des Styrols verzeichnet werden. Es zeigte sich jedoch in folgenden Experimenten, dass vergleichsweise hohe Selektivität der Reaktion stark von geringen Änderungen der Reaktionsbedingungen, wie lokaler Konzentration z.B. durch Variation der Zugabegeschwindigkeit der Reagenzien oder der Rührgeschwindigkeit abhängt. Da die Reproduktion der Reaktion nicht ohne Weiteres sichergestellt werden konnte, wurden

anschließend die Reaktionsbedingungen variiert, um einen Einblick in die Reaktionszusammenhänge zu erhalten.

Durch Veränderung der Temperatur wurde beobachtet, dass bei –80 °C keine Addition des *n*-Butyllithiums an Styrol stattfindet. Jedoch wurde bereits bei –50 °C neben der Bildung des Monoadditionsproduktes **144** auch die Bildung des Diadditionsproduktes **145** beobachtet. Mit steigender Temperatur bis auf 0 °C nimmt der Anteil des Diadditionsproduktes zu, wobei auch der Umsatz an Styrol zunimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Temperaturen über –25 °C bzw. –30 °C der Großteil des Styrol-Verbrauches der Diadditionsprodukt-Bildung zugeordnet werden kann. Um die Initiationsreaktion gegenüber zur Propagationsreaktion zu bevorzugen, wurde bei –30 °C die Verwendung von *n*-Butyllithium auf 5.00 Äquivalente erhöht, was eine Steigerung der Selektivität bezüglich des Monoadditionsproduktes, sowie einen erhöhten Umsatz zur Folge hatte. Durch die Erhöhung der Lösungsmittelmenge auf 25.00 mL wurde die Bildung des Diadditionsproduktes schließlich weiter unterdrückt.

Da bei tieferen Temperaturen bereits die Bildung des Diadditionsproduktes beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass hier die Barrieren für Initiation und Propagation näher beieinander sind. Da von einem geringen Einfluss des Alkylrestes des Initiators auf die Reaktivität der Propagation ausgegangen werden kann (siehe Kapitel 4.4), wird die beobachtete Annäherung der relativen Übergangszustandsbarrieren einer Erhöhung der Barriere der Initiation zugeschrieben. Dies kann auf das im Vergleich zu *tert*-Butyllithium größere tetramere Aggregat des *n*-Butyllithiums in Diethylether zurückgeführt werden (Abbildung 4.3.4).

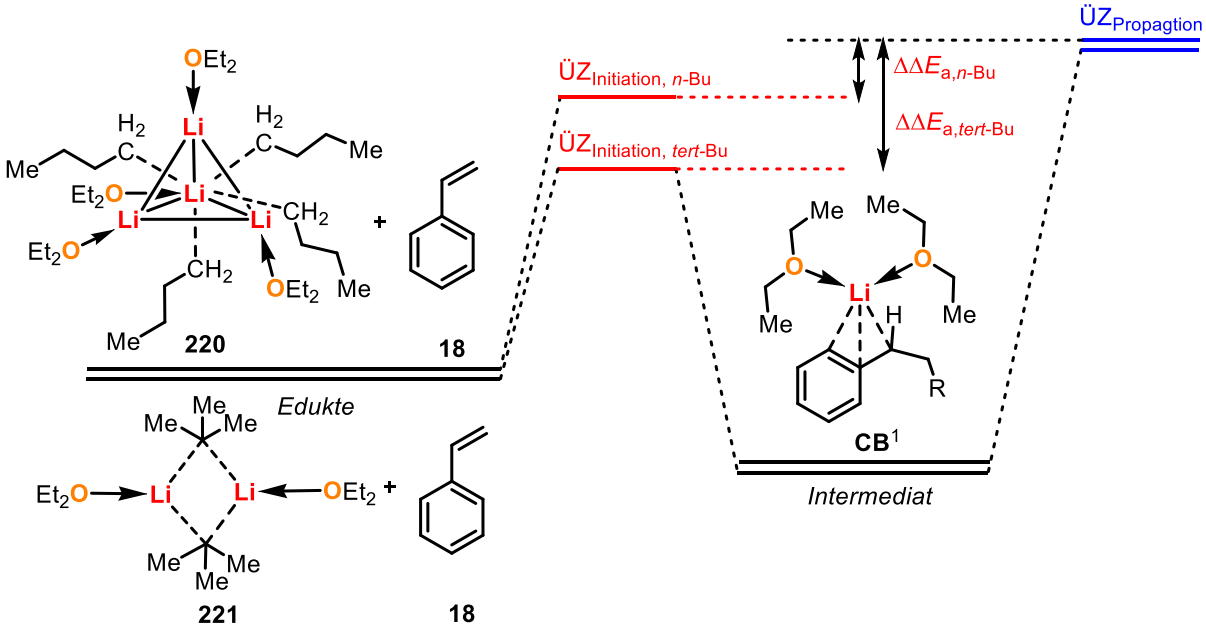
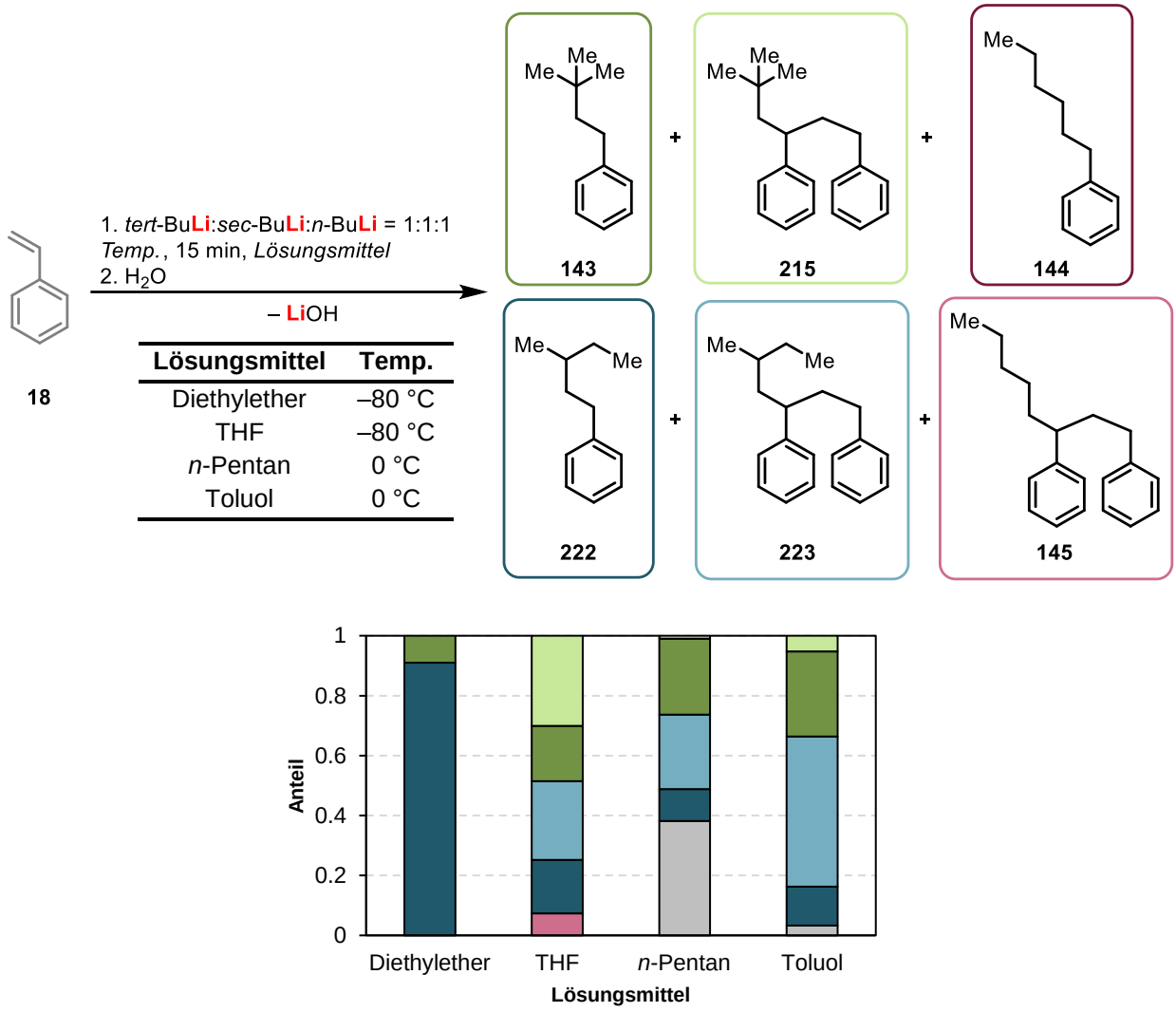


Abbildung 4.3.4: Darstellung der Übergangszustandsbarrieren der Addition von *tert*- und *n*-Butyllithium an Styrol und Zuordnung der relevanten Strukturen; R = *tert*-Bu, *n*-Bu; [1]die Struktur des Intermediats für R = *n*-Bu wird hier nur angenommen.

Um die relative Reaktionsgeschwindigkeit auch in verschiedenen Lösungsmitteln zu evaluieren, wurde ein 1:1:1-Gemisch aus *tert*-Butyllithium:*sec*-Butyllithium:*n*-Butyllithium in Diethylether, THF, Toluol und *n*-Pentan vorbereitet und bei –80 °C (für etherische Lösungsmittel) bzw. 0 °C (für apolare Lösungsmittel) ein Äquivalent Styrol hinzugegeben (Schema 4.3.9). Durch dieses Experiment-Design konkurrieren die einzelnen Lithiumalkyle in der Addition an Styrol und eine anschließende Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC/EI-MS ermöglicht die Evaluation der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.



Schema 4.3.9: Addition eines 1:1:1-Gemisches aus *tert*-Butyllithium:*sec*-Butyllithium:*n*-Butyllithium an Styrol in Diethylether, THF, *n*-Pentan und Toluol (oben); GC/EI-MS-Verhältnisse des Reaktionsgemisches, erhalten durch Integration der im Gaschromatogramm beobachteten Signale (unten). GC/EI-MS-Verhältnisse sind nicht quantitativ, sondern zeigen beobachtete Trends.

Für alle vier untersuchten Lösungsmittel fällt die geringe Bildung des *n*-Butyladditionsproduktes auf, was auf die vergleichsweise geringe Reaktivität der jeweils höher aggregierten *n*-Butyllithium-Aggregate zurückzuführen ist. Lediglich in THF ist die Bildung des Diadditionsproduktes **145** zu beobachten, was jedoch auch auf eine langsame Bildung des Monoadditionsprodukts hindeutet, das schneller an ein weiteres Styrol addiert als selbst nachgebildet zu werden. In einem weiteren Experiment wurde beobachtet, dass die Bildung des Additionsproduktes von *n*-Butyllithium an Styrol in *n*-Pentan erst bei 40 °C einsetzt (siehe Experiment 6.2.5.1), was wiederum die hohe Initiationsbarriere für diese Reagenz-Lösungsmittel-Kombination unterstützt.

Weiterhin kann festgehalten werden, dass in Diethylether, *n*-Pentan und Toluol die Addition von *sec*-Butyllithium im Vergleich zur Addition von *tert*-Butyllithium bevorzugt ist. In Diethylether werden nur die Monoadditionsprodukte **143** und **222** (bevorzugt **222**) beobachtet. In den apolaren Lösungsmitteln *n*-Pentan und Toluol werden die *sec*-Butyladditionsprodukte **222** und **223** in höherem Anteil gebildet. Der höhere Anteil des Diadditionsprodukts mit *sec*-Butyl-Substituent im Vergleich mit dem *tert*-Butyl-Substituent zeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen das *sec*-Butyllithium-Monoadditionsprodukt bereits mit einem

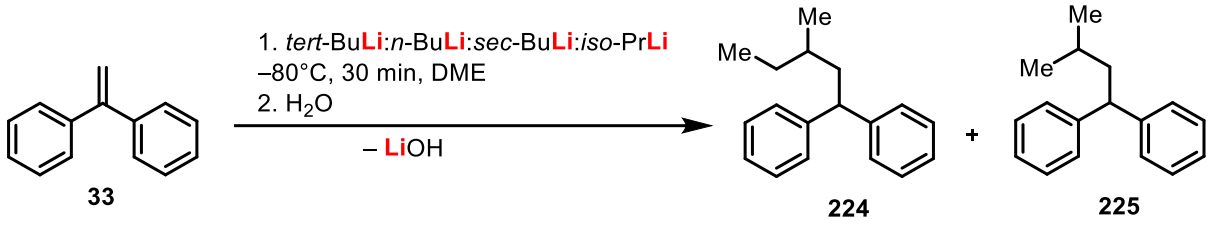
zusätzlichen Styrol-Molekül weiter reagiert hat. In THF werden *tert*- und *sec*-Additionsprodukte zwar ungefähr im gleichen Verhältnis gebildet, jedoch muss hier auch in Betracht gezogen werden, dass bereits Propagationsprodukte sichtbar sind, die auf eine Polymerisation unter diesen Bedingungen hindeuten. Da mit der hier verwendeten Analytik nicht festgestellt werden kann, wie viele Polymerketten selbst *tert*- oder *sec*-Butyl-initiiert sind, stellt das in Schema 4.3.9 abgebildete Verhältnis also das Verhältnis am Ende der Reaktion dar. Auch in Gegenwart eines Überschusses und mit dem schneller addierenden *sec*-Butyllithium wird in den apolaren Lösungsmitteln erneut kein vollständiger Styrol-Umsatz beobachtet.

Aus den durchgeführten Experimenten kann die allgemeine Initiationsfähigkeit der untersuchten Lithiumalkyle gegenüber Styrol wie folgt festgehalten werden:

sec-Butyllithium > *tert*-Butyllithium >> *n*-Butyllithium
(in Diethylether, THF, *n*-Pentan, Toluol).

Damit widerspricht der beobachtete Trend jedoch der Untersuchung von *Hsieh*, in der für Styrol in Benzol eine umgekehrte Reaktivitätsreihenfolge zwischen *tert*- und *n*-Butyllithium festgestellt wurde.[88] Hingegen entspricht die hier gemachte Beobachtung der Reaktivitätsreihenfolge für die Addition der Lithiumalkyle an Diene.[88] Da hier die Reihenfolge im gleichen Reaktionsgefäß bestimmt wurde, können experimentelle Fehler ausgeschlossen werden, da sich diese auf beide Lithiumalkyle im gleichen Maß auswirken müssten. Auch der höhere Aggregationsgrad von *n*-Butyllithium (6) im Vergleich zu *tert*-Butyllithium (4) in apolarem Lösungsmittel lässt die hier gemachte Beobachtung wahrscheinlicher erscheinen und kann so auch rationalisiert werden. Die NMR-spektroskopischen Studien zum Aggregationsgrad von *sec*-Butyllithium in Lösung (siehe Tabelle 2.1.1) lassen auf ein ähnliches Aggregationsverhalten wie *tert*-Butyllithium schließen. Die erhöhte Reaktivität in der Initiation ist daher vermutlich auf eine geringere sterische Hinderung durch den Alkylrest zu erklären.

In einer zusätzlichen Untersuchung in Kooperation mit *Thokozire Sweetland* aus dem eigenen Arbeitskreis wurde die analoge Studie auf Dimethylether für die Addition eines 1:1:1:1-Gemisches aus *tert*-Butyllithium:*n*-Butyllithium:*sec*-Butyllithium:*iso*-Propyllithium an 1,1-Diphenylethen ausgeweitet (Schema 4.3.10).[295]



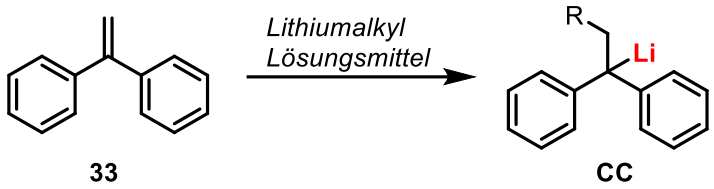
Schema 4.3.10: Reaktionsgleichung für Addition eines 1:1:1:1-Gemisches aus *tert*-Butyllithium:*n*-Butyllithium: *sec*-Butyllithium:*iso*-Propyllithium an 1,1-Diphenylethen.

Hier wurde unter vollständigem Umsatz des 1,1-Diphenylethens bei –80 °C ausschließlich die Bildung des *sec*-Butyl- und *iso*-Propyladditionsproduktes **224** und **225** beobachtet.

Um den Einfluss des Alkylrestes auf das Reaktivitätsverhältnis weiter zu untersuchen, sollten erneut Intermediate der Monoaddition isoliert werden. Da jedoch bereits beobachtet wurde, dass voraussichtlich keine selektive Monoaddition an Styrol mit *n*-Butyllithium oder *sec*-Butyllithium durchführbar ist, wurde erneut die Verwendung des Modellmonomers 1,1-Diphenylethen (siehe Kapitel 4.2.3) gewählt. Daher wurde *tert*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, *n*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium in Dimethylether an 1,1-Diphenylethen addiert. Zusätzlich wurde *tert*-Butyllithium in Diethylether und *iso*-Propyllithium und

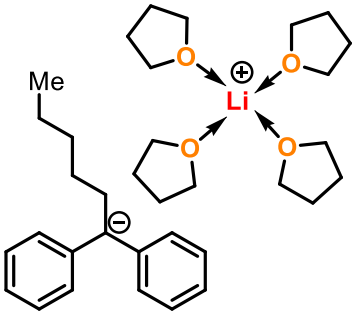
sec-Butyllithium in THF an 1,1-Diphenylethen addiert. Eine Übersicht über durchgeführte Kristallisationen mit dem Modellmonomer 1,1-Diphenylethen ist Tabelle 4.3.1 zu entnehmen.

Tabelle 4.3.1: Übersicht über bisher durchgeführte Kristallansätze von Additionsprodukten von Lithiumalkylen an 1,1-Diphenylethen. x = durchgeführte Kristallisationsansätze.

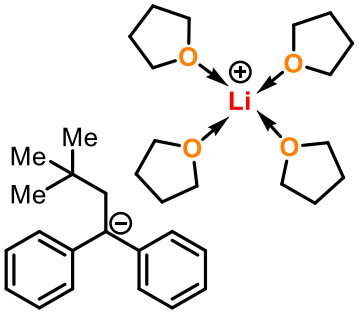


33 CC

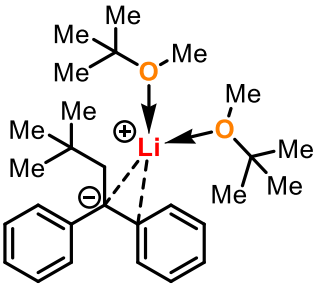
Lithiumalkyl	THF	Diethylether	MTBE	Dimethylether	Toluol
tert-Butyllithium	**46**[121]	x	**47**[121]	**226**	x
sec-Butyllithium	x	-	-	x	-
iso-Propyllithium	x	-	-	x	-
n-Butyllithium	**45**[121]	-	-	x	-



45



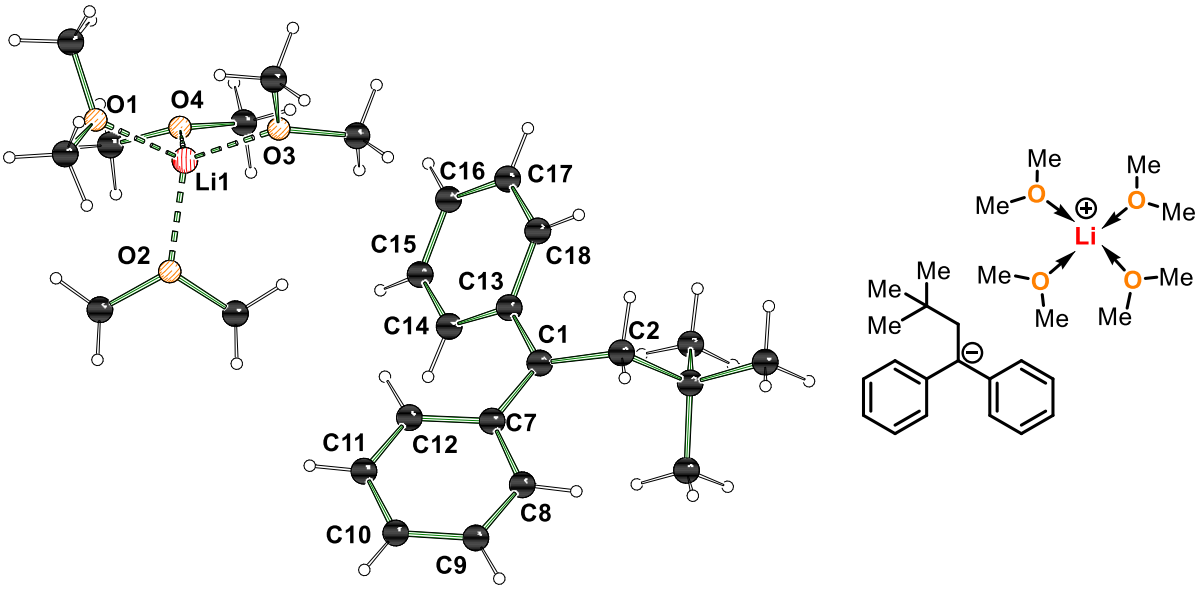
46



47

Aus den durchgeführten Kristallisationsansätzen konnte lediglich nach Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in Dimethylether nach Lagerung bei –80 °C eine Kristallbildung beobachtet werden.

Verbindung **226** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung 4.3.5 ist die erhaltene Festkörperstruktur abgebildet. In Analogie zu Verbindung **46** wird mit Dimethylether wie in THF ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar erhalten. Das Lithiumkation wird von vier Dimethylether-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert und bildet keinen Kontakt zum carbanionischen Rest. Die Li–O-Bindungslängen sind im Vergleich zu der Struktur des Styryl-Intermediates Dimethylether **160** vergleichsweise kurz, liegen jedoch im vergleichbaren Bereich zu Verbindung **45**. Durch das Ablösen des Lithiumkations vom carbanionischen Rest wird die positive Ladung ausschließlich durch die Liganden stabilisiert, sodass diese kurze Bindungslängen ausbilden. Die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslängen sind mit 1.4376(8) und 1.4502(8) Å mindestens 0.02–0.04 Å länger als die der Styryl-Intermediate in Kapitel 4.1. Dies kann auf die Stabilisierung der negativen Ladung durch beide Phenylringe im Vergleich zu nur einem Phenylring zurückgeführt werden. Auch in Verbindung **45** werden diese verlängerten Bindungslängen beobachtet. Besonders in Vergleich zum analogen Kontakt-Ionenpaar **47** werden jedoch kürzere C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslängen beobachtet, sodass der Effekt einer stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung bei geringerem Kontakt zum Lithiumzentrum auch hier zum Tragen kommt. Die Bindungswinkel um das formal carbanionische Kohlenstoffzentrum C1 deuten mit ca. 120° auf ein stark sp^2-artiges Kohlenstoffzentrum hin, wobei die Phenylringe zueinander verdreht sind (analog zu **45**, **46** und **47**).



226

Abbildung 4.3.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **226** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–O1 1.9393(13), Li1–O2 1.9508(13), Li1–O3 1.9332(13), Li1–O4 1.9351, C1–C2 1.5235(8), C1–C7 1.4376(8), C1–C13 1.4502(8), C7–C8 1.4341, C7–C12 1.4399(8), C8–C9 1.3943(9), C9–C10 1.3992(9), C10–C11 1.3998(10), C11–C12 1.3874(9), C13–C14 1.4310(8), C13–C18 1.4299(9), C14–C15 1.3875(9), C15–C16 1.3976(10), C16–C17 1.3961(9), C17–C18 1.3916(9); O1–Li1–O2 105.72(6), O1–Li1–O3 111.09(6), O1–Li1–O4 108.11(6), O2–Li1–O3 114.50(6), O2–Li1–O4 104.16(6), O3–Li1–O4 112.72(7), C7–C1–C2 118.98(5), C7–C1–C13 121.54(5), C13–C1–C2 119.00(5).[295]

Aus der hier und in der eigenen Masterarbeit erhaltenen Strukturen **226**, **45**, **46** und **47** lässt sich zum einen eine Ähnlichkeit im Koordinationsverhalten von Dimethylether zu THF beobachten, die in Kapitel 4.8.1 weiter vertieft wird und zum anderen in erster Näherung ein geringer Effekt des Alkylsubstituenten auf die Struktur des Monoadditionsprodukts, sodass auch von einem geringen Effekt auf die Reaktivität ausgegangen werden kann. Diese Beobachtung wird in Kapitel 4.4 weiter vertieft.

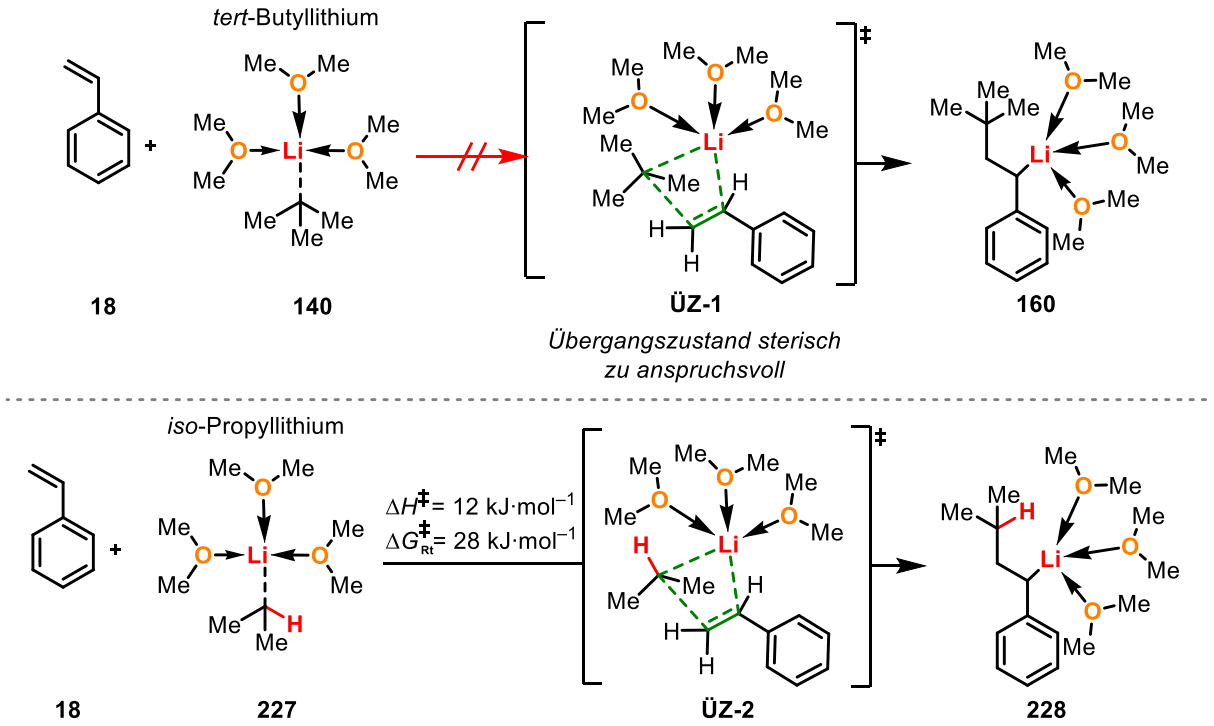
Aufbauend auf den beschriebenen Ergebnissen zum Einfluss der Aggregatgröße, hervorgerufen durch Änderungen des Lösungsmittels und des Alkylsubstituenten, soll nun im nächsten Kapitel ein alternativer Mechanismus zur Initiation der anionischen Styrol-Polymerisation vorgeschlagen werden.

4.3.3. Alternativer Initiationsmechanismus

Nachdem die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation mittels experimenteller Beobachtungen bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels bzw. des Alkylrestes zu einem signifikanten Anteil auf die im jeweiligen Lösungsmittel vorliegenden Aggregate zurückgeführt werden kann, soll nun ein Mechanismus-Vorschlag entwickelt werden, der diese Beobachtungen in Betracht zieht. Dazu soll zunächst auf die Initiation in polaren Lösungsmitteln und anschließend in apolaren Lösungsmitteln eingegangen werden. Als Methode und Basissatz werden in diesem Kapitel M062X/6–311+G(d) verwendet, da im Benchmarking der Strukturen der Intermediate in Kapitel 4.1 mit dieser Kombination die besten Ergebnisse erzielt wurden.

4.3.3.1. Mechanismus-Vorschlag in polaren Lösungsmitteln

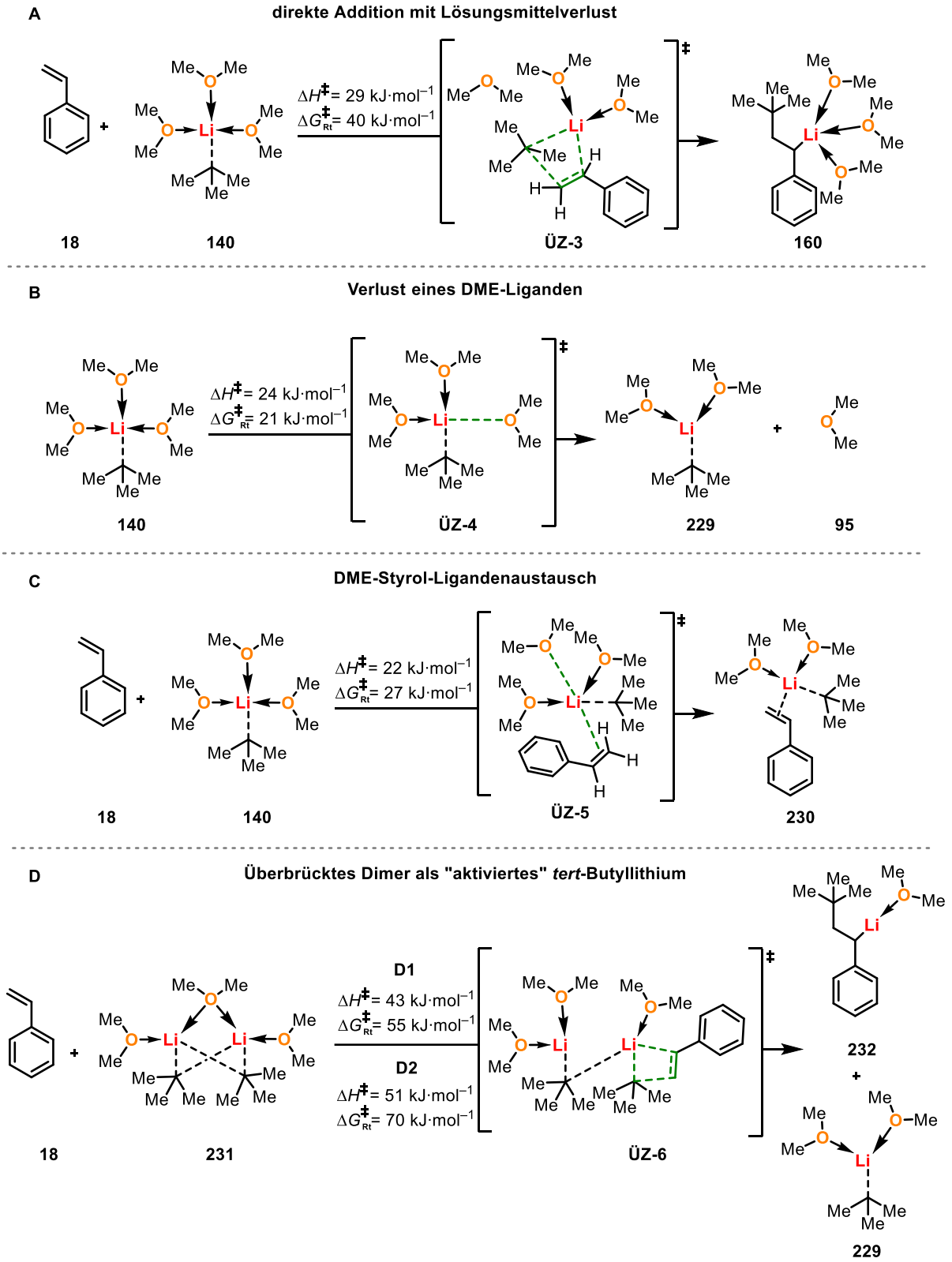
Im stark polaren Lösungsmittel THF wurde die schnellste relative Initiation beobachtet. Da hier *tert*-Butyllithium als Monomer vorliegt, kann angenommen werden, dass die Addition dieses gut zugänglichen Aggregats an Styrol die Begründung für die geringe Übergangszustandsbarriere ist. Daher wurde in einem ersten Schritt die Addition von monomerem *tert*-Butyllithium an Styrol modelliert (Schema 4.3.11). Zur Vereinfachung der Rechnung durch Reduktion der Atomzahl und der Freiheitsgrade des Liganden wurde statt THF das monomere *tert*-Butyllithium mit Dimethylether modelliert.[264]



Schema 4.3.11: Die direkte Addition von monomerem *tert*-Butyllithium an Styrol ist nicht möglich (oben), die direkte Addition von monomerem *iso*-Propyllithium an Styrol hingegen schon; Bindungen des vier-gliedrigen Übergangszustandes sind grün markiert [M062X/6–311+G(d)].[264]

Trotz einigen Variationen der Startgeometrie des Übergangszustands konnte kein Übergangszustand gefunden werden, in dem das Lithiumkation weiterhin von allen drei Dimethylether-Liganden koordiniert wird. Dies wird auf einen zu hohen sterischen Anspruch der Kombination des *tert*-Butyllithiums und der drei Liganden zurückgeführt. Durch den vier-gliedrigen Übergangszustand dieser Carbolithiierung müsste das Lithiumkation im Übergangszustand fünf Kontakte ausbilden, das für das vergleichsweise kleine Lithiumkation nicht bevorzugt ist. So sind auch nur wenige Festkörperstrukturen mit fünffach-koordiniertem Lithiumkation bekannt, die vor allem mit starken (poly)dentanten Liganden gebildet werden.[108] Diese Hypothese wird weiter bestätigt durch die Tatsache, dass für die Addition eines analogen monomeren *iso*-Propyllithiums ein Übergangszustand mit einer niedrigen Barriere von nur $\Delta H^{\neq}$ = 12 kJ·mol^{-1} gefunden wurde.[264] Durch die Reduktion des sterischen Anspruchs des Lithiumalkyls können drei Dimethylether-Liganden auch im Übergangszustand an das Lithiumkation koordinieren. Dieser mögliche Mechanismus könnet die schnellere Addition von *sec*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium im Vergleich zu *tert*-Butyllithium in THF und DME begründen. Jedoch kann aufgrund der Abwesenheit von Festkörper-Strukturen nicht mit Sicherheit von monomeren *sec*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium-Spezies in diesen Lösungsmitteln ausgegangen werden.

Um die Initiationsreaktion von tert-Butyllithium darzustellen, wurden im Folgenden verschiedene alternative Additionsmechanismen in Betracht gezogen, die anschließend bezüglich deren Plausibilität bewertet werden (Schema 4.3.12).[264]



Schema 4.3.12: Übersicht über alternative Additionsmechanismen für die Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in THF (modelliert durch DME). Quantenchemische Methoden für A/B/D1: M062X/6–311+G(d)/pcm=Wasser; für C/D2: M062X/6–311+G(d).[264]

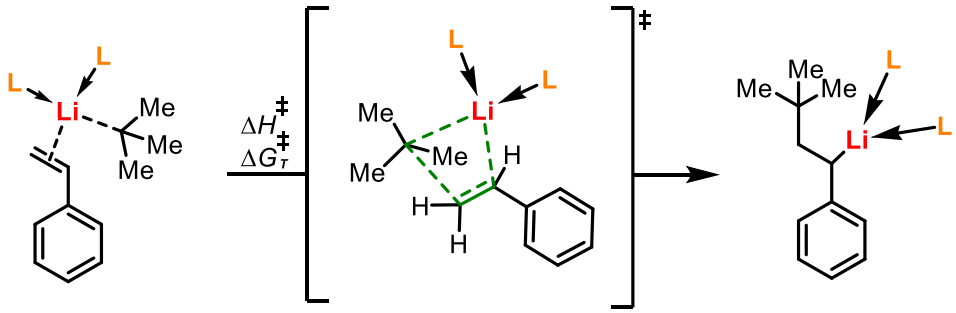
Zunächst konnte ein Übergangszustand gefunden werden, der die direkte Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol unter vorherigem Abgang eines Dimethylether-Liganden beschreibt (**A** in Schema 4.3.12). Mit einer Barriere von $\Delta H^{\neq}$ = 29 kJ·mol^{-1} liegt dieser Übergangszustand in einem realistischen Bereich, der gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen würde. Jedoch enthält dieser Betrag keine Information über die Energie, die nötig ist für das Brechen des Li–O-Kontakts. Daher wurde ein Übergangszustand berechnet, der den Verlust eines DME-Liganden von *tert*-Butyllithium beschreibt (**B** in Schema 4.3.12). Die erhaltene Barriere von $\Delta H^{\neq}$ = 24 kJ·mol^{-1} liegt im Bereich für die Addition selbst, sodass der zunächst ablaufende Verlust eines Dimethylether-Liganden und die anschließende Addition an Styrol als realistische Möglichkeit der Initiationsreaktion in THF angesehen werden kann. Zur weiteren Stabilisierung des Übergangszustands des „Ligandenverlusts“ wurde schließlich noch die Liganden-Austausch-Reaktion von DME durch Styrol betrachtet (**C** in Schema 4.3.12). Durch den konzertierten Abgang eines DME-Liganden mit der gleichzeitigen Koordination der C=C-Doppelbindung an das Lithiumkation wird eine Barriere von $\Delta H^{\neq}$ = 22 kJ·mol^{-1} erhalten. Im Gegensatz zu den vorherigen Übergangszuständen konnte dieser Übergangszustand jedoch nicht mit zusätzlichen pcm-Modell gefunden werden und wurde nur mit der Methode M062X/6–311+G(d) berechnet. Daher können die Barrieren nicht direkt miteinander verglichen werden. Da jedoch die Barriere von polaren Übergangszuständen, wie der hier vorliegende, durch Verwendung eines pcm-Lösungsmittel-Modells herabgesenkt werden, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass die Barriere noch weiter erniedrigt werden würde. Besonders niedrige Übergangszustände erschweren die korrekte Berechnung, sodass dadurch die Schwierigkeit bei der Berechnung dieses Übergangszustands C unter pcm-Bedingungen verstanden werden kann. Der gleichzeigte Austausch des Dimethylether-Liganden und die Vorkoordination eines Styrol-Moleküls wird hier also als plausibelster Ablauf mit der niedrigsten Additionsbarriere angenommen.

Im Gegensatz dazu wurde schließlich noch ein alternativer Reaktionsweg der Addition eines „überbrückten“ *tert*-Butyllithium-Dimers an Styrol betrachtet (**D** in Schema 4.3.12). Dieses überbrückte Dimer wurde von *Johannes Kleinheider* aus dem eigenen Arbeitskreis mit THF isoliert und zeigte eine erhöhte Reaktivität für ausgewählte Reaktionstypen, da die Zugänglichkeit des carbanionischen Zentrums durch die Freigabe eines überbrückten Liganden erhöht wird.[37] Für die Addition an Styrol konnte jedoch mit einer Übergangszustandsenthalpie von $\Delta H^{\neq}$ = 51 kJ·mol^{-1} keine niedrigere Barriere festgestellt werden. Da in den Berechnungen von *Johannes Kleinheider* gefunden wurde, dass das monomere Aggregat **140** energetisch stabilisiert ist im Vergleich zum überbrückten Aggregat **231**, liegt in THF-Lösung mit hoher Wahrscheinlichkeit nur das monomere Aggregat **217** (*tert*-Butyllithium·3 THF) vor. Auch kann die vergleichsweise hohe Aktivierungsbarriere daher nicht durch ein gut stabilisiertes Edukt begründet werden, sondern muss auf einen ungünstigen Übergangszustand zurückgeführt werden. Hier wird vermutet, dass die sterische Hinderung des zweiten *tert*-Butylsubstituenten zu einer solchen Destabilisierung des Übergangszustands führt. Zur Verifizierung könnte eine analoge Berechnung mit Methyllithium statt *tert*-Butyllithium durchgeführt werden. Auch wird im Übergangszustand weiterhin ein Kontakt des zweiten *tert*-Butyllithiumsubstituenten zu dem an der Carbolithiierung beteiligten Lithiumkation beobachtet. Dieser Effekt könnte zusätzlich den Übergangszustand unflexibel machen und damit dessen Barriere erhöhen.

Da hier nun die vorherige Ligandenaustausch-Reaktion als Zugang zu einem reaktiveren Teilchen angenommen wird, wurde in einem folgenden Schritt der Übergangszustand der eigentlichen C–C-Bindungsbildung berechnet (Tabelle 4.3.2). Ausgehend vom Produkt des

DME-Styrol-Ligandenaustausches **CD** werden kleine zusätzliche Barrieren für die eigentliche Additionsreaktion erhalten. Für die Modellierung mit Dimethylether-Liganden wird eine Enthalpie-Differenz des Übergangszustandes von nur $\Delta H^{\neq} = 5\ \text{kJ·mol}^{-1}$ erhalten, was eine sofortige Addition unter den Reaktionsbedingungen zur Folge hätte. Die Verwendung von pcm-Modellen oder Berechnung bei tieferen Temperaturen hat keinen großen Einfluss auf die Übergangszustandsbarriere, wie Tabelle 4.3.2 zeigt. Zur realistischeren Betrachtung der Barriere wurden schließlich Rechnungen mit THF modelliert. Auch hier liegt die Übergangszustandsbarriere bei kleinen Enthalpie-Werten, sodass von einer schnellen Weiterreaktion von **CD** ausgegangen werden kann.

Tabelle 4.3.2: Übersicht über Übergangszustandsbarrieren der Additionsreaktion von **CD**; Variationen der DFT-Bedingungen sind angegeben [M062X/6–311+G(d)].



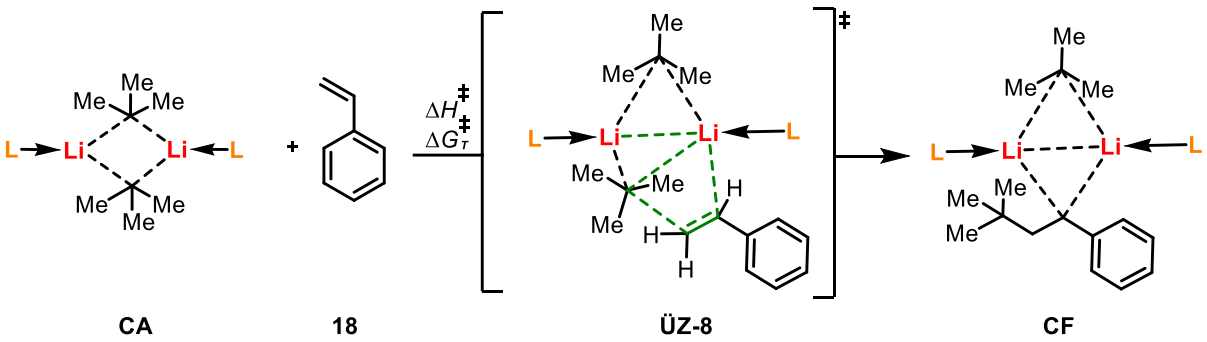
CD **ÜZ-7** **CE**

Ligand L	Temperatur [K]	Lösungsmittelmodell (pcm)		ÜZ-7	CE
DME	298	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	5	–150
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	16	–141
DME	298	Wasser	ΔH [kJ·mol^{-1}]	12[a]	–151
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	50[a]	–139
DME	298	THF	ΔH [kJ·mol^{-1}]	8	–152
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	20	–139
DME	193	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	6	–148
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	12	–143
THF	298	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	8	–147
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	20	–129
THF	193	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	9	–146
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	16	–136

[a] Die optimierte Struktur von **CD** koordiniert nicht mit der C=C-Bindung, sondern mit dem Phenylring.

Zur Vervollständigung des Bildes der Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol soll nun in einem zweiten Schritt die Initiationsreaktion in Diethylether näher betrachtet werden. In Diethylether liegt *tert*-Butyllithium dimer vor, sodass eine Addition des dimeren Aggregats direkt an Styrol modelliert und der entsprechende Übergangszustand berechnet wurde (Tabelle 4.3.3). Die direkte Addition des dimeren Aggregats an Styrol bildet ebenso einen vier-gliedrigen Übergangszustand, in dem ein carbanionischer Kohlenstoff eine neue C–C-Bindung bildet und unter Aufweitung des Li–Li-Abstands.

Tabelle 4.3.3: Übersicht über Übergangszustandsbarrieren der Additionsreaktion von **CA** an Styrol; Variationen der DFT-Bedingungen sind angegeben [M062X/6–311+G(d)].



CA **18** **ÜZ-8** **CF**

Ligand L	Temperatur [K]	Lösungsmittelmodell (pcm)		ÜZ-8	CF
DME	298	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	40	–148
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	70	–124
DME	193	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	41	–146
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	59	–131
DME	298	Et_2O	ΔH [kJ·mol^{-1}]	38	–153
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	49	–148
Et_2O	298	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	62	–133
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	79	–118
Et_2O	193	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	63	–131
			ΔG [kJ·mol^{-1}]	73	–128

Die Übergangszustandsbarriere liegt mit $\Delta H^{\neq}$ = 40 kJ·mol^{-1} deutlich über der der Addition des monomeren Aggregats und stimmt somit mit der experimentellen Beobachtung überein, dass die Initiationsreaktion in Diethylether langsamer ist als die in THF. Dennoch spricht die weiterhin relativ „kleine“ Barriere auch für eine relativ schnelle Reaktion bei kalten Temperaturen, wie bspw. die Untersuchung mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie zeigte. Die Variation der Temperatur der Berechnung oder die Verwendung eines Lösungsmittelmodells für Diethylether führte zwar zu einer Verringerung der freien *Gibbs*-Enthalpie des Übergangszustandes, jedoch wurde kein Effekt für die Übergangszustandsenthalpie beobachtet. Wenn der Übergangszustand jedoch statt mit Dimethylether-Liganden mit Diethylether-Liganden modelliert wird, wurden höhere Barrieren von $\Delta H^{\neq}$ = 62 kJ·mol^{-1} berechnet, was auf den größeren sterischen Anspruch der Diethylether-Liganden zurückzuführen ist. Der relative Unterschied der Übergangszustände in THF und Diethylether ist unter Berücksichtigung der korrekten Liganden also noch stärker ausgeprägt.

Im Vergleich der beiden Mechanismus-Vorschläge für ein monomeres bzw. dimeres Lithiumalkyl wird also das folgende Energiediagramm (Abbildung 4.3.6) erhalten.[264] Entsprechend der experimentellen Beobachtung muss für die Addition an ein dimeres Aggregat (wie in Diethylether) eine höhere Aktivierungsbarriere überwunden werden, während für die Addition eines monomeren Aggregats (wie in THF) zwei jeweils niedriger liegende Barrieren überschritten werden müssen. Hier teilt sich die Initiationsreaktion in die zwei Teilschritte Ligandenaustausch/Ligandenabgabe und die eigentliche C–C-Bindungsbildung auf.

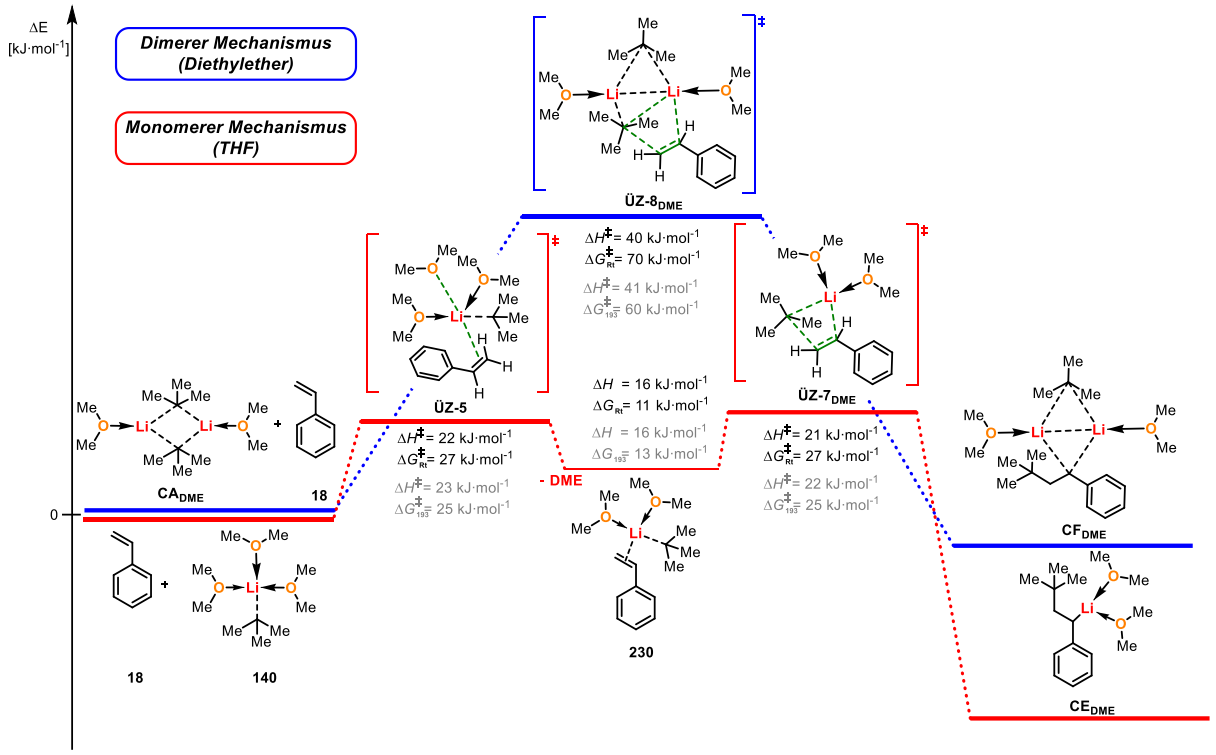


Abbildung 4.3.6: Energiediagramm der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation für ein monomeres bzw. dimeres *tert*-Butyllithium-Aggregat; T = 298 K (schwarz); T = 193 K (grau); [M062X/6–311+G(d)].[264] Zur Übersichtlichkeit wurde hier die vorherige Nomenklatur wiederholt und die Auswahl des DME-Liganden durch die Tiefstellung im Namen angegeben.

Beide hier erarbeiteten Mechanismus-Vorschläge weichen von dem Literatur-Vorschlag ab. Wie in Kapitel 2.2.1 vorgestellt basiert dieser auf der Annahme, dass die Aggregate in polaren Lösungsmitteln zunächst in monomere Spezies deaggregieren und diese anschließend an die Doppelbindung addieren. Als experimenteller Beweis werden die kinetisch ermittelten Reaktionsteilordnungen angesehen, die oft, jedoch nicht immer, dem inversen Aggregationsgrad des Lithiumorganyls entsprechen.[80]

So wurde hier mittels der durchgeführten DFT-Rechnungen beobachtet, dass selbst monomere Aggregate nicht immer direkt an Styrol addieren können. Vorangehende Ligandenaustausch-/Ligangenabspaltungsreaktionen ermöglichen erst die Bildung aktiver Spezies. Besonders die Vorkoordination eines Styrol-Moleküls an ein Lithiumalkyl-Aggregat wurde im Zusammenhang der Initiation in apolaren Lösungsmitteln diskutiert,[85,95] kann jedoch, wie hier gezeigt, auch für Initiationsreaktionen in polaren Lösungsmitteln relevant sein.

Wenn die Initiationsreaktion mit *tert*-Butyllithium in Diethylether entsprechend des Literatur-Mechanismus-Vorschlags interpretiert werden würde, so würde man erwarten, dass das dimere Aggregat zunächst deaggregiert wird und als monomere Spezies reagiert. Hier konnte jedoch durch DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass auch die direkte Addition des Dimers an Styrol ein realistischer Vorschlag ist, da die berechnete Barriere gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Da in dem hier vorgeschlagenen Übergangszustand auch nur ein halbes Teilchen des *tert*-Butyllithium-Aggregats reagiert, wird kein Widerspruch zu den gebrochenen Reaktionsteilordnungen erwartet.

Für die Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether könnte die Bestimmung dieser Reaktionsteilordnung zum experimentellen Beweis des vorgeschlagenen Mechanismus beitragen. Wenn die erwartete Reaktionsteilordnung entsprechend des dimeren Aggregats 0.5 wäre, so könnte gezeigt werden, dass der hier vorgeschlagene Mechanismus der direkten Addition an Styrol auch im Experiment abgebildet wird. Die experimentelle Bestätigung des

alternativen Mechanismus in THF ist aufgrund der geringen Barrieren schwieriger. Die Isolierung des Zwischenprodukts **230** ist unrealistisch, jedoch könnte, falls möglich, die Bestimmung einer Reaktionsteilordnung des THF den Einfluss der Ligandenaustausch-Reaktion verifizieren. Hier muss jedoch festgehalten werden, dass weiterhin die C–C-Bindungsbildung vermutlich geschwindigkeitsbestimmend ist, sodass vorgelagerte Austauchreaktionen möglicherweise auch gar nicht kinetisch untersucht werden könnten.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Übertragung der vorgestellten monomeren und dimeren Mechanismen für *tert*-Butyllithium auch auf andere monomere bzw. dimere Lithiumalkyle und Lösungsmittel, wie bspw. *tert*-Butyllithium mit (*R*,*R*)-TMCDA oder *n*-Butyllithium in THF möglich, ist. Für tetramere Aggregate mit polaren Additiven wurde hier keine DFT-Rechnung durchgeführt, jedoch ist auch die direkte Addition eines Tetramers an Styrol nicht ausgeschlossen.

Aus diesem Grund soll nun im nächsten Kapitel die direkte Addition eines höheren Lithiumalkyl-Aggregats, wie es in apolaren Lösungsmitteln vorliegt, untersucht werden.

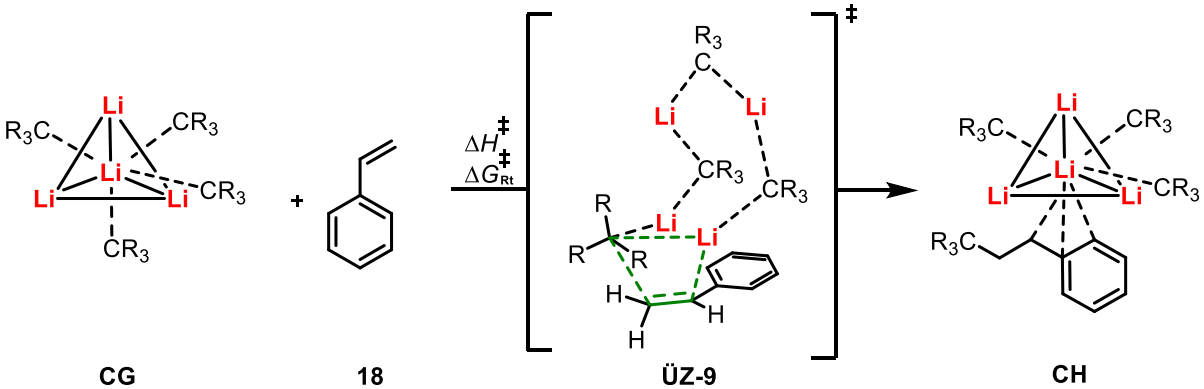
4.3.3.2. Mechanismus-Vorschlag in apolaren Lösungsmitteln

Da im vorherigen Kapitel festgestellt wurde, dass auch die direkte Addition eines aggregierten Lithiumalkys an Styrol möglich ist, soll dieser Ansatz nun auf tetramere Aggregate in apolaren Lösungsmitteln übertragen werden.

Der Literatur-Mechanismus-Vorschlag entspricht, zumindest in apolaren aliphatischen Lösungsmitteln, diesem Ansatz. In aromatischen apolaren Lösungsmittel wird erneut von der Deaggregation des Lösungsmittels ausgegangen, die der C–C-Bindungsbildung vorangeht (Kapitel 2.2.1).[17,86]

Daher wurden nun Übergangszustände der Addition von tetrameren Methyllithium und *tert*-Butyllithium an Styrol berechnet. Die erhaltenen Barrieren sind Tabelle 4.3.4 zu entnehmen.

Tabelle 4.3.4: Übergangszustandsbarrieren der Additionsreaktion von tetramerem Methyllithium und *tert*-Butyllithium an Styrol; [M062X/6–311+G(d)].

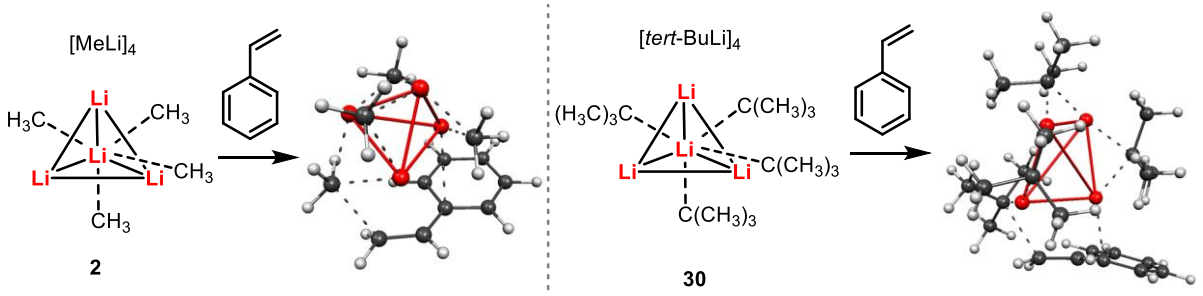


CG **18** **ÜZ-9** **CH**

R		ÜZ-9	CH
H	ΔH [kJ·mol^{-1}]	112	–71
	ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	125	–60
CH_3	ΔH [kJ·mol^{-1}]	158	–82
	ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	155	–66

Die Übergangszustandsenthalpien sind mit $\Delta H^{\neq} = 112$ kJ·mol^{-1} bzw. $\Delta H^{\neq} = 158$ kJ·mol^{-1} deutlich höher als die der Additionen des monomeren und dimeren Aggregats in polaren Lösungsmitteln. Zwar wird auch im Experiment beobachtet, dass höhere Temperaturen in apolaren Lösungsmitteln benötigt werden, um die Bildung der ersten Additionsprodukte zu beobachten, dennoch deuten die erhaltenen Barrieren von $\Delta H^{\neq} > 100$ kJ·mol^{-1} eher auf langsamere Reaktionen hin, die erst bei Raumtemperatur ablaufen können. Auch die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien liegen bei geringeren Werten, wie bspw. die Addition von *n*-Butyllithium an Styrol in Benzol mit $\Delta H^{\neq} = 75$ kJ·mol^{-1}.[89] Dennoch sind die Barrieren deutlich niedriger als bereits der berechnete thermodynamische Energieunterschied zwischen einem Aggregat und dessen monomerer Spezies, wie ein Unterschied von $\Delta H = 451$ kJ·mol^{-1} für die Deaggregation eines *n*-Butyllithium-Hexamers in seine monomere Spezies, zeigt.[94] Ob die direkte Addition eines Lithiumalkyl-Aggregates an Styrol tatsächlich auch dem experimentellen Mechanismus entspricht, müssen weitere Studien zur Verknüpfung der theoretischen Rechnungen mit Experimenten zeigen. Hier könnten experimentell bestimmte Aktivierungsenergien einen Vergleich zu den berechneten Barrieren zulassen und somit den angenommenen mechanistischen Ablauf unterstützen. Auch die Bestimmung der Reaktionsteilordnungen der Initiation mit *tert*-Butyllithium könnte durchgeführt werden. Dabei ist jedoch zu klären, ob die Interpretation der Reaktionsteilordnungen richtig vorgenommen wurde. So könnte eine Reaktionsteilordnung von 0.25 bezüglich des Lithiumalkyls nicht nur auf die Deaggregation von einem tetrameren Aggregat zu Monomeren hindeuten, sondern auch auf die Addition an eine Seite eines tetrameren Aggregats. Auch bei der Untersuchung von Deprotonierungsreaktionen mit Lithiumalkylen in apolaren Lösungsmitteln fand *Rebecca Scheel* aus dem eigenen Arbeitskreis bereits, dass die Vorkoordination und Reaktion mit einer Seite eines Aggregats einen plausiblen Reaktionsmechanismus darstellt.[275] Weiterhin spricht für die Annahme dieses Reaktionsmechanismus, dass kein Monomer eines Lithiumalkyls in apolarer Umgebung bekannt ist. Außerdem zeigen die erhaltenen Übergangszustände (Schema 4.3.13), dass die Stabilisierung der negativen Ladung im Übergangszustand unter Teilnahme mehrerer Lithiumzentren abläuft, was weiterhin zu dessen Stabilisierung beträgt.

Auch bei den betrachteten Rechnungen in Tabelle 4.3.4 wurde trotz gleicher Aggregatgröße (Tetramer) ein sterischer Einfluss des Alkylrestes auf die Übergangszustandsbarriere festgestellt, da die Übergangszustandsenthalpie für die Addition des *tert*-Butyllithium-Aggregats größer ist als die für das Methyllithium-Aggregat. Dies ist jedoch nicht nur allein auf eine sterische Hinderung im Übergangszustand zurückzuführen. Bei genauer Betrachtung der Anordnungen der Übergangszustände fällt auf, dass die Verzerrung des Li_4-Tetraeders für $[MeLi]_4$ weniger stark ausgeprägt ist als für $[tert\text{-}BuLi]_4$ (Schema 4.3.13).

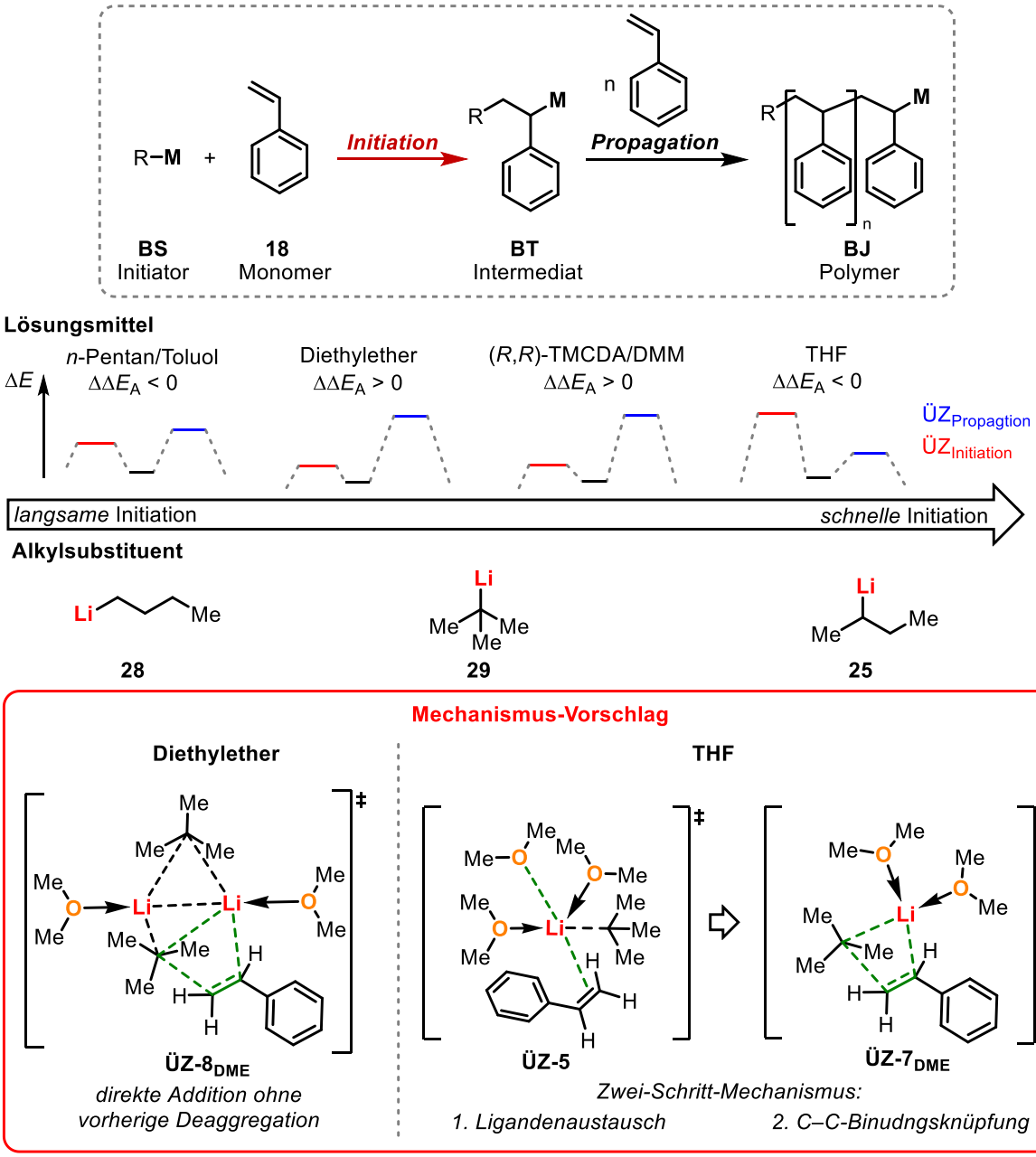


Schema 4.3.13: Addition von **2** und **30** an Styrol und *Molekel*-Plots der jeweiligen Übergangszustände.

Diese größere Abweichung von der thermodynamisch günstigen Anordnung des idealen Tetraeders muss auch mit einem zusätzlichen Energiebeitrag verbunden sein und trägt zur Erhöhung der Barriere für *tert*-Butyllithium bei.

Wie ist der mechanistische Ablauf der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln?

Die Untersuchung der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation ermöglichte die Analyse der relativen Barrieren zwischen Initiation und Propagation in Abhängigkeit verschiedener Einfluss-Faktoren. So folgt die Reaktivität der Lithiumalkyle in der Initiationsreaktion dem Trend zu höherer Reaktivität in stärker polaren Lösungsmitteln und korreliert in erster Näherung mit der Aggregatgröße des Lithiumalkyls. Ein alternativer Initiationsmechanismus in den polaren Lösungsmitteln THF und Diethylether wurde mittels DFT-Rechnungen vorgestellt, der sowohl die Vorkoordination des Monomers an das Lithiumalkyl vorsieht als auch die direkte Addition eines Lithiumalkyl-Aggregates an das Monomer ohne vorherige Deaggregation. Damit widerspricht der hier vorgeschlagene Mechanismus der Literatur-Vorstellung und könnte durch zusätzliche experimentelle Verifizierungen diesen unterstützen.



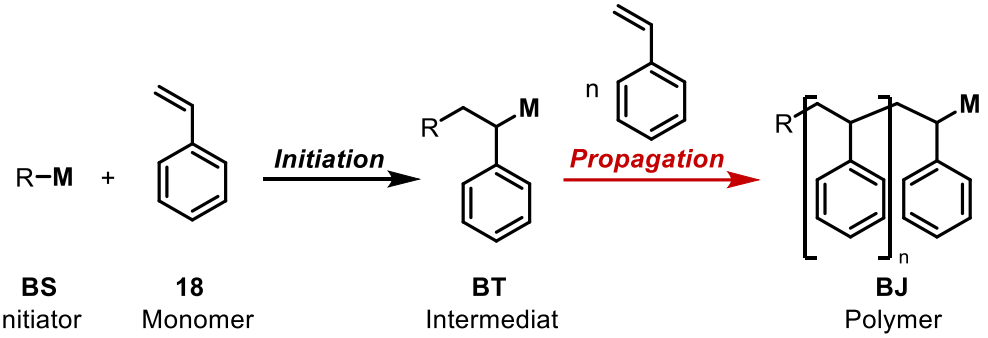
Schema 4.3.14: Fazit dieses Kapitels.

Tabelle 4.3.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **226**.

	226
Empirische Formel	$C_{26}H_{45}LiO_4$
Formelmasse [g/mol]	428.56
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	13.1482(18)
b [Å]	11.4417(12)
c [Å]	17.628(3)
α [°]	90
β [°]	93.303(7)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å^3]	2647.5(7)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.075
μ [mm^{-1}]	0.069
F(000)	944.0
Kristallgröße [mm^3]	0.986 × 0.34 × 0.244
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.246 to 72.678
Indexbereiche	–21 ≤ h ≤ 21, –19 ≤ *k* ≤ 19, –28 ≤ *l* ≤ 29
Gemessene Reflexe	192787
Unabhängige Reflexe	12798 [R_{int} = 0.0490, R_{sigma} = 0.0180]
Daten/Restraints/Parameter	12798/0/291
Goodness-of-fit an F^2	1.051
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.1099
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.1174
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.52/–0.18
Flack-Parameter	-

4.4. Untersuchungen zur Propagation der anionischen Styrol-Polymerisation

In diesem Kapitel wird die zweite Teilreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation, die Propagation, untersucht (Schema 4.4.1).



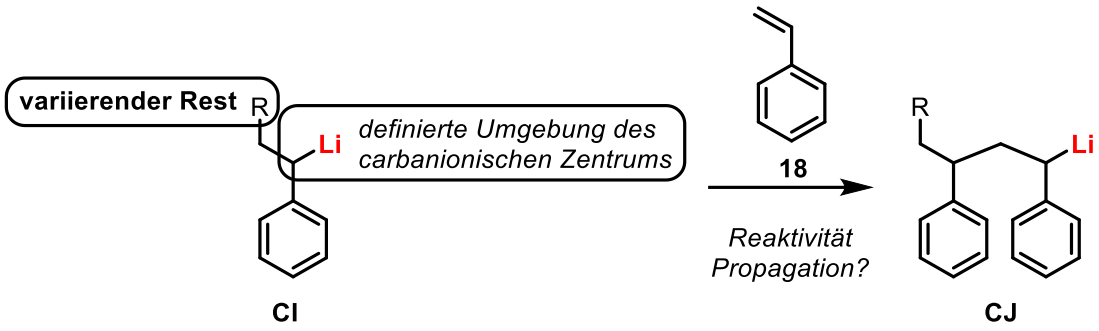
Schema 4.4.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Untersuchung der Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation. R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

Durch Addition der isolierten Intermediate aus Kapitel 4.1 oder ähnliche Strukturen an weitere Styrol-Monomere kommt es dabei in wiederkehrenden Teilschritten zum Aufbau der Polymerkette. In einem ersten Teil dieses Kapitels wird der Einfluss des organischen Restes (R in Schema 4.4.1) auf die Propagationsreaktion untersucht, um zu klären, ob die isolierten Intermediate tatsächlich eine Modell-Verbindung für jeden einzelnen Propagationsteilschritt darstellen können. Durch die Isolierung der Intermediate in Kapitel 4.1 kann hier nun erstmalig die Propagationsreaktion ohne eine nötige vorherige Initiationsreaktion untersucht werden. Daher werden die isolierten Intermediate im zweiten Teil dieses Kapitels direkt für die Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Propagationsgeschwindigkeit verwendet. Anschließend wird darauf aufbauend ein möglicher Mechanismus mittels DFT-Rechnungen vorgestellt, der darauffolgend experimentell bestätigt werden soll. Dabei wird die Stereochemie der entstehenden Propagationsprodukte als Sonde für den Lösungsmittel-abhängigen Mechanismus genutzt. Diese Untersuchungen sollen dabei die gestellte Leitfrage beantworten:

Wie ist der mechanistische Ablauf der Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen polaren Lösungsmitteln?

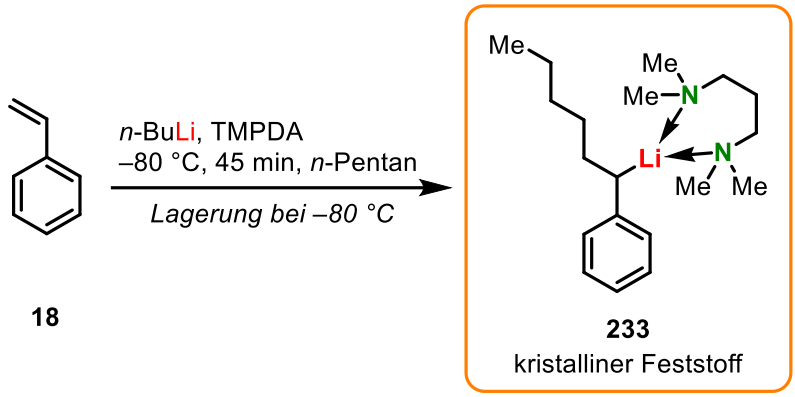
4.4.1. Einfluss der Polymerkette und des Alkylrestes

Um den Einfluss der Substituenten eines carbanionischen Kettenendes (Polymerkette oder Alkylrest des Initiators) auf die Reaktivität in der Propagationsreaktion zu bestimmen, sollte ein lithiiertes Intermediat hergestellt werden, dass eine analoge koordinative Umgebung des carbanionischen Zentrums und einen sterisch unterschiedlichen Alkylrest aufweist (Schema 4.4.2).



Schema 4.4.2: Suche nach Intermediaten **CI**, die eine definierte Umgebung am carbanionischen Zentrum und variierende Reste R aufweisen (R = org. Subst.).

In Kapitel 4.3.2 wurde bereits die Initiation unter Verwendung von *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium untersucht, sodass diese sterisch unterschiedlichen Alkylreste auch hier als Modell verwendet werden sollen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten bereits verschiedene *tert*-Butyl-substituierte Intermediate der anionischen Styrol-Polymerisation isoliert werden (siehe Kapitel 4.1). Dies gelang bisher noch nicht für ein *n*-Butyl-substituiertes Intermediat nach der Addition an Styrol. Jedoch wurde in Kooperation mit *Mara Schöler* aus dem eigenen Arbeitskreis beobachtet, dass sich nach Addition von *n*-Butyllithium an Styrol in Gegenwart von TMPDA und Lagerung bei –80 °C ein orange-farbener kristalliner Feststoff bildete (Schema 4.4.3).[294]



Schema 4.4.3: Reaktionsgleichung zur Synthese von **233**.

Die erhaltenen Kristalle entsprachen jedoch nicht der Qualität, die für eine Bestimmung der Festkörperstruktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nötig wäre. Da das Gaschromatogramm der Reaktion keine selektive Bildung des Monoadditionsprodukts zeigte, wurde die Analyse der erhaltenen Spezies mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt (Abbildung 4.4.1). Das ^{1}H-NMR-Spektrum klassifiziert die erhaltene Verbindung als Monoadditionsprodukt von *n*-Butyllithium an Styrol. Der Vergleich der Integrale des Liganden und des carbanionischen Restes bestätigt außerdem das bereits vermutete Verhältnis dieser Komponenten von 1:1. Aufgrund von Überlagerungen der Protonensignale der Alkylkette mit dem Liganden TMPDA und dem zum Waschen der Kristalle verwendeten *n*-Pentan, konnte einer Zuordnung der Protonensignale erst durch aufgenommene 2D-Spektren durchgeführt werden. Dabei konnte beobachtet werden, dass alle CH_2-Protonen der Alkylkette eine diastereotope Aufspaltung zeigen. Außerdem wird eine Hochfeldverschiebung eines der *ortho*-Protonen und eine Tieffeldverschiebung des *para*-Protons beobachtet, sodass sich die relative Reihenfolge der aromatischen Protonen im Vergleich zu den *tert*-Butyl-substituierten Intermediaten ändert. Aufgrund der Breite der aromatischen Signale kann erneut von einem

dynamischen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies in Lösung ausgegangen werden.

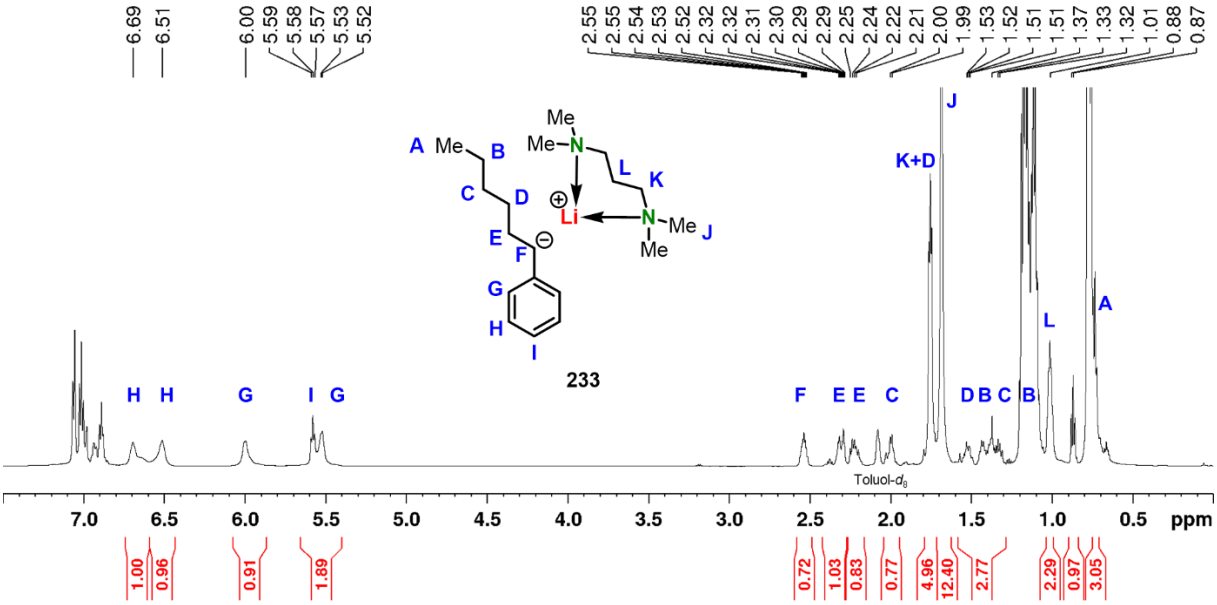


Abbildung 4.4.1: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **233** mit Zuordnung der Signale; Raumtemperatur.

Die Verschiebung des carbanionischen Kohlenstoffs im ^{13}C-NMR-Spektrum ist mit 48.8 ppm vergleichsweise Hochfeld-verschoben. Jedoch soll aufgrund des Fehlens weiterer Referenzsysteme mit einer *n*-Butyl-Seitenkette hier eine Deutung für die elektronische Situation des carbanionischen Restes geschlussfolgert werden. Die aromatischen Kohlenstoffzentren zeigen bereits diskrete Signale für jedes aromatische Proton, was als ein Hinweis auf ein desymmetrisiertes System in Lösung gedeutet wird.

Die Diffusionskoeffizienten im ^{1}H-DOSY-NMR stimmen mit dem im ^{7}Li-DOSY-NMR überein, sodass erneut von einem Kontakt-Ionenpaar ausgegangen werden kann. Der Vergleich zu dem ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrum von **139** legt die Vermutung eines monomeren Aggregats nahe, jedoch kann hier erneut aufgrund des unterschiedlichen Alkylrestes kein definitiver Vergleich gezogen werden. Im ^{7}Li-^{1}H-HOESY-NMR-Spektrum wird ein Kontakt des Lithiumzentrums zu den *ortho*-Protonen, jedoch nicht zum Proton des carbanionischen Kohlenstoffs gefunden.

Verbindung **233** kann demnach nach Kristallisation selektiv als molekulare Verbindung hergestellt werden. Mit dem Liganden TMPDA konnte bereits ein Intermediat mit *tert*-Butylrest (**157**) synthetisiert werden (siehe Kapitel 4.1.4), sodass mit Hilfe dieses bidentaten Amin-Liganden zwei Intermediate mit unterschiedlichem Alkylrest zugänglich sind. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die chemische Umgebung des carbanionischen Zentrums, induziert durch den gleichen Liganden (TMPDA) ähnlich ist (Abbildung 4.4.2). Auch in den Festkörperstrukturen der Additionsprodukte von *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen **45** und **46** aus der eigenen Masterarbeit wurde eine vergleichbare chemische Umgebung des carbanionischen Zentrum mit gleichem Liganden aber unterschiedlichem Alkylrest erhalten.[121]

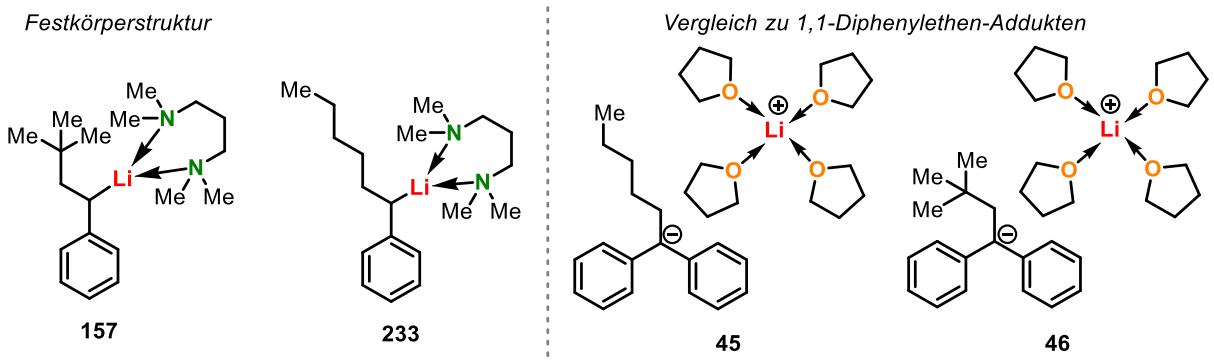
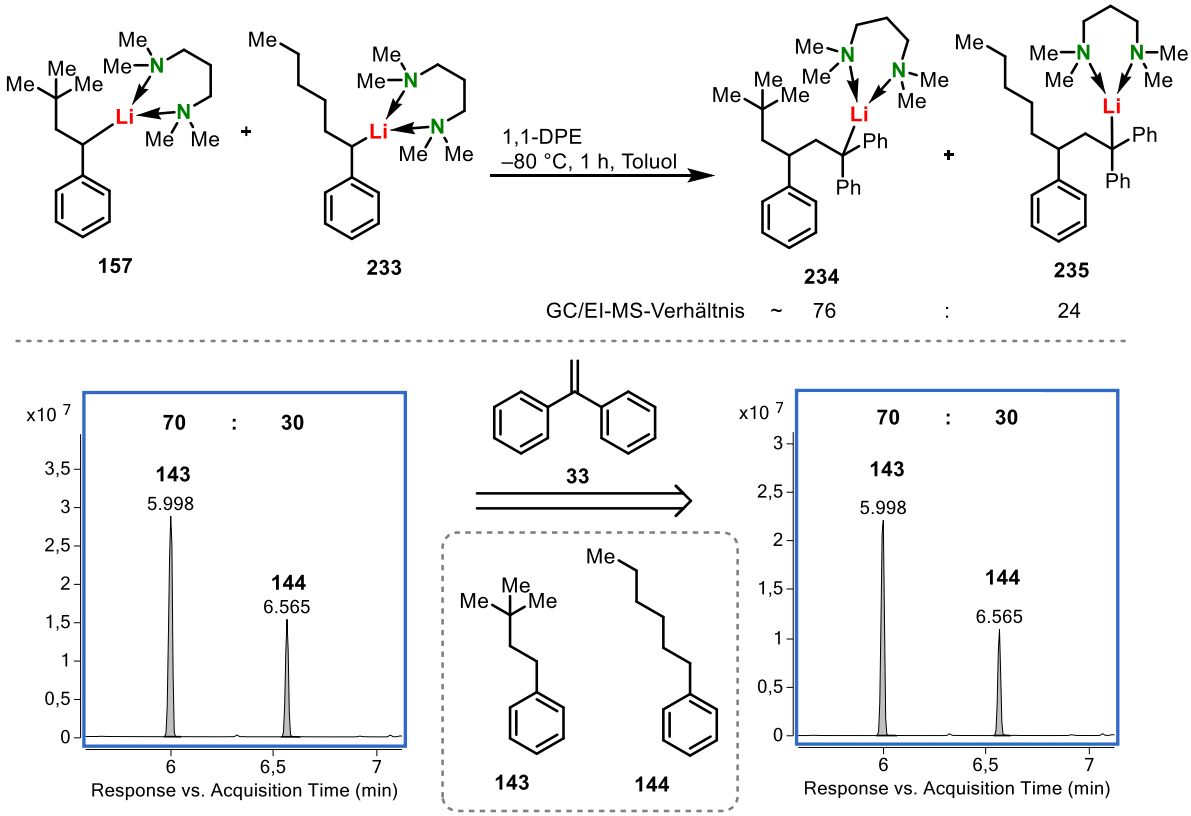


Abbildung 4.4.2: Strukturen der Styryl-Intermediate **157** und **233** und Vergleich zu 1,1-Diphenylethen-Addukten **45** und **46**.

Anschließend sollte nun die Carbolithiierungsreaktivität der beiden lithiierten Intermediate untersucht werden. Dazu wurden beide Intermediate **157** und **233** in Toluol gelöst und die Lösungen vereinigt. Eine GC/EI-MS-Probe wurde der Lösung entnommen und so das ungefähre Verhältnis der beiden Intermediate auf 70:30 bestimmt (Schema 4.4.4). Anschließend wurde 1,1-Diphenylethen im Unterschuss hinzugegeben und nach einer Reaktionszeit von einer Stunde erneut ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS untersucht.

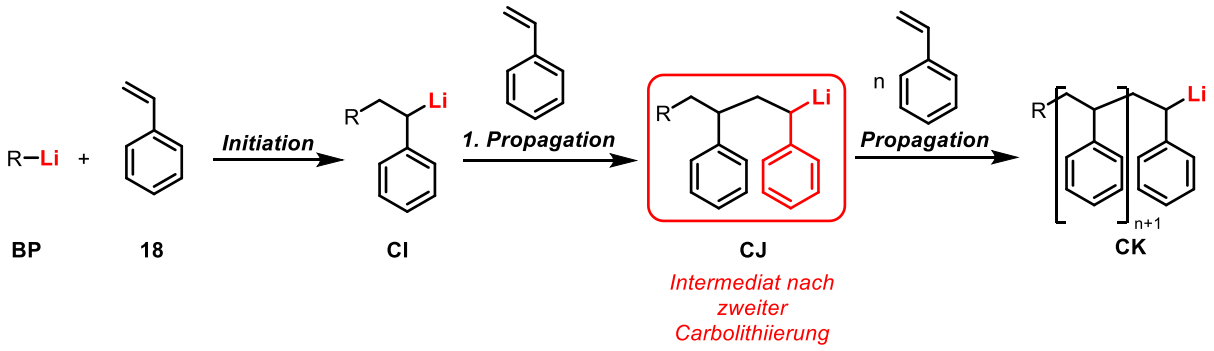


Schema 4.4.4: Reaktionsgleichung der Addition eines Gemisches aus **157** und **233** an 1,1-Diphenylethen (oben) und Ausschnitt des Gaschromatogramms der Reaktion vor Zugabe von 1,1-Diphenylethen (unten, links) und nach Zugabe von 1,1-Diphenylethen (unten, rechts). Die Signale der protonierten Additionsprodukte **143** und **144** sind abgebildet. Die Verhältnisse geben keine absoluten Werte an, sondern bilden lediglich einen beobachtbaren Trend ab.

Das Verhältnis der Monoadditionsprodukte **143** und **144** wurde erneut auf einen Wert von 70:30 bestimmt. Demnach reagieren beide Intermediate **157** und **233** gleich schnell in der Carbolithiierungsreaktion an das Modell-Monomer 1,1-Diphenylethen, da sich das Verhältnis

der beiden Verbindungen zueinander nicht ändert. Auch das Verhältnis der gebildeten Additionsprodukte an 1,1-Diphenylethen wurde zu 76:24 (*tert*-Butyl:*n*-Butyl) bestimmt. Das ähnliche Verhältnis bestätigt die vergleichbare Reaktivität des *n*-Butyl- und *tert*-Butyl-substituierten Intermediats. Die geringfüge Abweichung von Verhältnis der Monoadditionsprodukte kann auf eine unterschiedlich ausgeprägte Ionisierbarkeit der Diadditionsprodukte unter den GC/EI-MS-Bedingungen zurückgeführt werden. Aus diesen Beobachtungen folgend kann also auch von einem geringen Effekt des Alkylrestes bzw. der Polymerkette auf die Propagationsgeschwindigkeit der anionischen Styrol-Polymerisation ausgegangen werden.

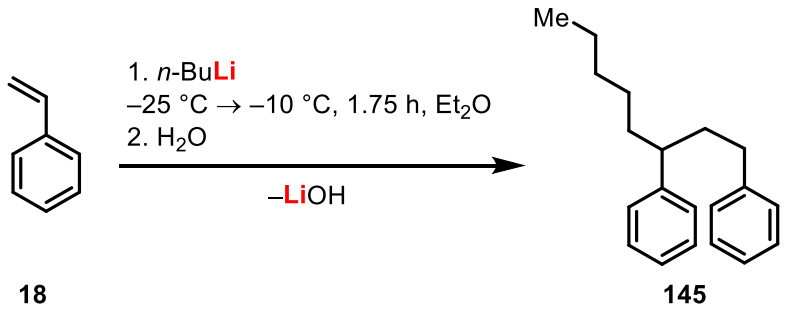
Weitere Klarheit über die relevanten reaktivitätsbestimmenden Faktoren der Propagation könnte die Isolierung eines lithiierten Diadditionsproduktes bringen. Dieses stellt das Produkt des ersten Propagationsschrittes dar (Schema 4.4.5).



Schema 4.4.5: Das Additionsprodukt der ersten Propagationsreaktion könnte weitere Klarheit über den Mechanismus der anionischen Styrol-Polymerisation bringen.

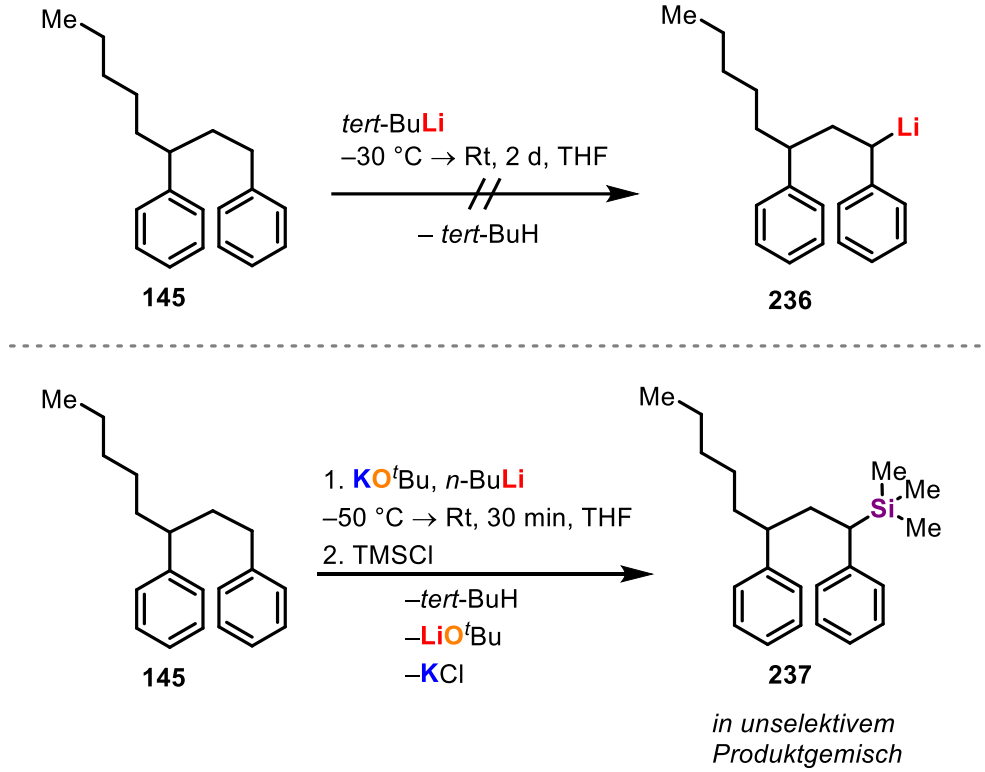
Die bisherigen Untersuchungen zum Einfluss des Alkylrestes zeigen, dass der erste (Alkylrest = Initiator-Substituent) und die weiteren Propagationsschritte (Alkylrest = wachsende Polymerkette) eine vergleichbare Barriere aufweisen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein Anhalten der Propagationsreaktion nach dem ersten Propgationsschritt nicht möglich ist. Die Synthese eines Diadditionsproduktes kann daher nur über dessen Anreicherung in den Produktverhältnissen der Polymerisation erfolgen. Da die Bildung eines Produkt-Gemisches unvermeidlich scheint, ist die selektive Kristallisation des Diadditionsproduktes aus einem solchen Gemisch unwahrscheinlich. Daher sollte hier zunächst ein protoniertes Diadditionsprodukt synthetisiert werden, das anschließend entsprechend der in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Methoden deprotoniert werden sollte.

In Kapitel 4.3.2 wurden bereits Bedingungen gefunden, unter denen die Addition von *n*-Butyllithium an Styrol in hoher Selektivität bezüglich des Diadditionsproduktes abläuft. Daher wurde *n*-Butyllithium in Diethylether bei –25 °C vorgelegt und anschließend tropfenweise Styrol hinzugegeben (Schema 4.4.6). Die Reaktionslösung wurde für weitere 30 Minuten bei –10 °C gerührt und anschließend wurde Wasser hinzugegeben. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde das Rohprodukt bei 200 °C mittels einer Kugelrohrdestillation (10^{-1} mbar) destilliert und **145** als farbloses Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literatur-Angaben überein.[111]



Schema 4.4.6: Reaktionsgleichung zur Synthese von **145**.

Zur anschließenden Deprotonierung von **145** wurden zwei Methoden verwendet. Die direkte Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium in THF und die Deprotonierung mittels *Schlosser*-Base (Schema 4.4.7). In Analogie zur Deprotonierung des Monoadditionsprodukts (siehe Kapitel 4.1.2) konnte auch hier unter Verwendung von *tert*-Butyllithium keine Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, sodass nicht von der Bildung eines Benzylanions ausgegangen werden kann.



Schema 4.4.7: Deprotonierung von **145** mit *tert*-Butyllithium (oben) und mit *Schlosser*-Base (unten).

Durch Verwendung eines *Schlosser*-Basen-Gemisches aus KO^{t}Bu und *n*-BuLi entsprechend der in Kapitel 4.1.2 optimierten Bedingungen konnten nach Umsetzen der Reaktionslösung mit den Elektrophil TMSCl mindestens drei Signale im Gaschromatogram gefunden werden, die durch Vergleich mit dem Massenspektrum dem gewünschten Produkts **237** entsprechen können. Zusätzlich werden Signale weiterer unidentifizierbarer Verbindungen beobachtet, denen zumindest im Fragmentmuster des Massenspektrums eine TMS- und eine Phenyl-Gruppe zugeordnet werden kann. Diese unselektive Reaktion kann in erster Instanz auf das Vorhandensein von mehreren deprotonierbaren Positionen (10 aromatische Positionen und 2 Benzyl-Positionen) zurückgeführt werden. Jedoch müssen weitere Nebenreaktionen stattfinden, die die Bildung der zusätzlichen Nebenprodukte erklären. Da dieser Ansatz als

nicht vielversprechend optimierbar eingestuft wurde, wurden keine weiteren Variationen der Reaktionsbedingungen durchgeführt.

4.4.2. Einfluss des Lösungsmittels

Im vorherigen Kapitel konnte festgestellt werden, dass der Einfluss des Alkylrestes auf die Reaktivität in der Propagationsreaktion gering ist. Somit sind die in Kapitel 4.1 isolierten Intermediate Modellverbindungen für jede weitere Propagationsreaktion, da die Reaktivität eines jeden Kettenendes hauptsächlich durch das carbanionische Zentrum und nicht durch einen sterischen Einfluss der Alkyl-/Polymerkette bestimmt wird.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität dieses carbanionischen Zentrums in weiteren Carbolithiierungsreaktionen (Propagationen) zu untersuchen, konnten hier erstmalig die isolierten Intermediate direkt eingesetzt werden. Damit wird die vorangehende Initiationsreaktion „übersprungen“ und die Propagationsreaktion kann unabhängig davon untersucht werden.

Die Lösungsmittel-abhängige Reaktivität des Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation wurde hier mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie durchgeführt. Exemplarisch wurden hier die Intermediate mit Diethylether (**139**), THF (**159**) und (*R*,*R*)-TMCDA (**166**) gewählt, da diese Verbindungen auch in Lösung charakterisiert wurden und mit hoher Wahrscheinlichkeit in Lösung den Strukturen im Festkörper entsprechen. Dazu wurden die kristallinen Feststoffe jeweils von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und die IR-Sonde in die Reaktionslösungen eingeführt, sodass die beobachteten Schwingungen dem jeweiligen Intermediat zugeordnet werden können. Anschließend wurde 1,1-Diphenylethen hinzugegeben und der zeitliche Verlauf der Schwingungen aufgezeichnet. In Abbildung 4.4.3 ist exemplarisch ein Ausschnitt der *in situ* FT-IR-spektroskopischen Oberfläche der Addition von **139** an 1,1-Diphenylethen gezeigt. Hier und in den Versuchen mit **159** und **166** wurde stets eine Schwingung bei ca. 1580–1600 cm^{-1} beobachtet, die den Intermediaten **171** entspricht. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Intensität dieser Bande ab während eine neue Bande bei ca. 1560–1575 cm^{-1} entsteht, die den Additionsprodukten **238** entspricht. Der zeitliche Verlauf dieser Banden wurde aufgetragen und lässt einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Additionen der Intermediate an 1,1-Diphenylethen zu.

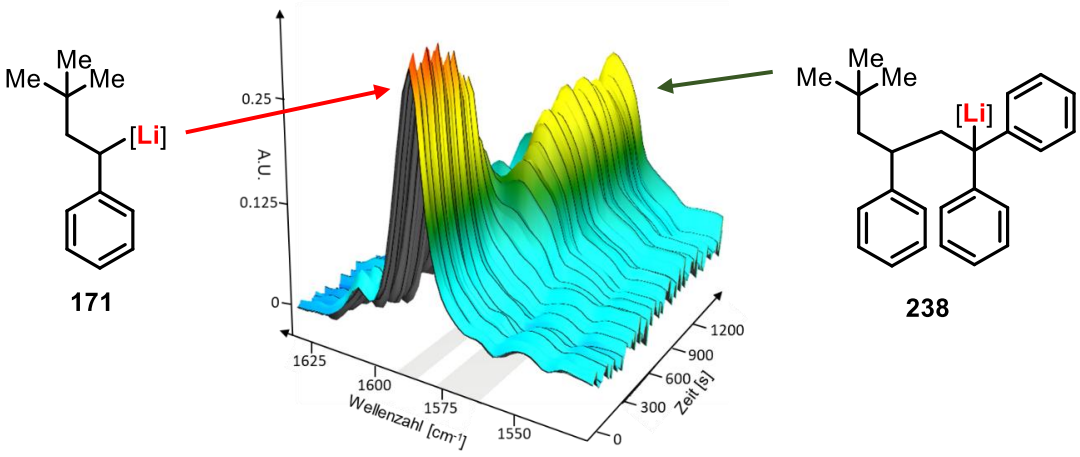
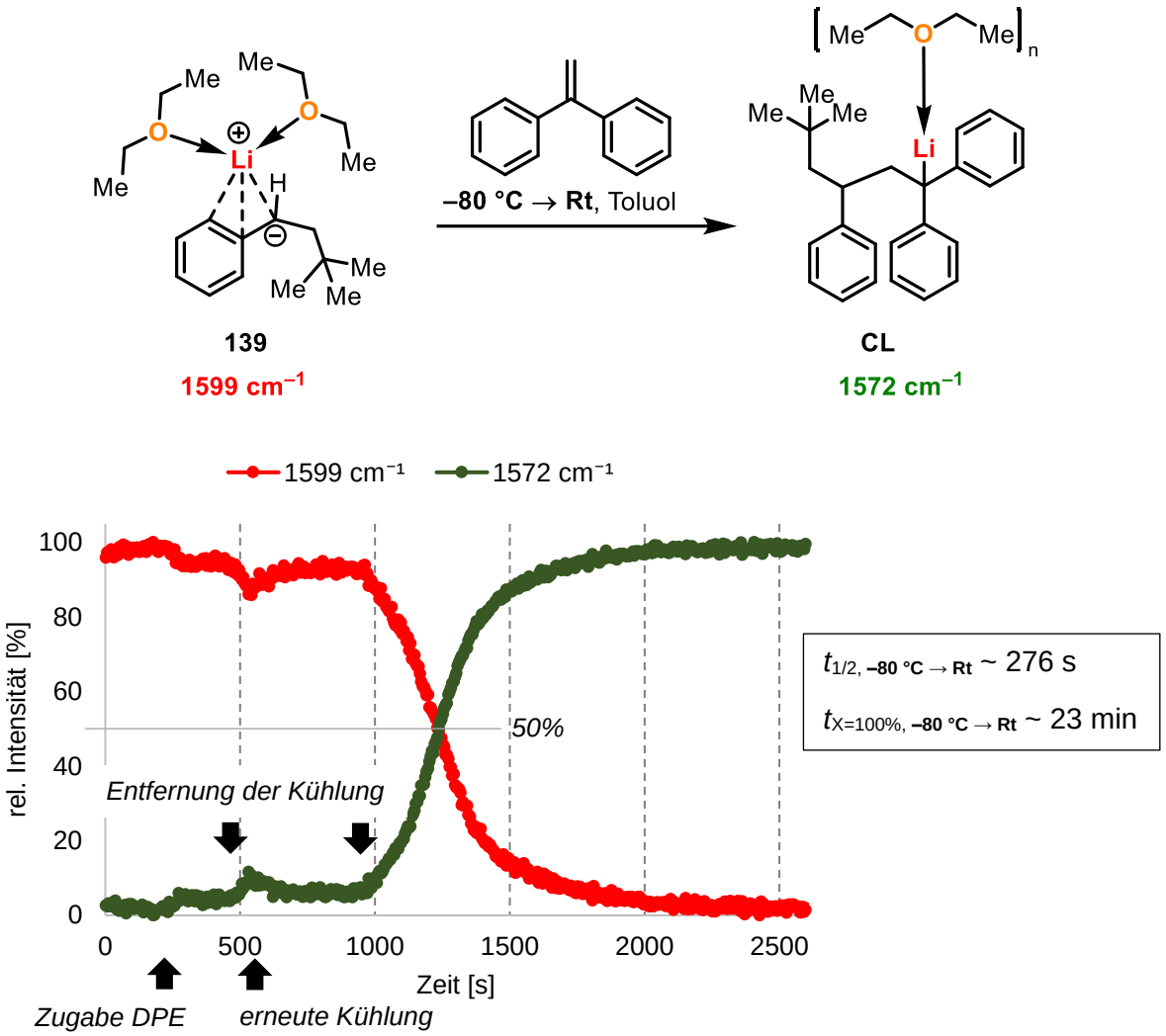


Abbildung 4.4.3: Ausschnitt der Oberfläche des Verlaufs zweier Banden im Rahmen der Addition der Intermediate **139**, **159** und **166** an 1,1-Diphenylethen. Hier exemplarisch am Verlauf des Intermediats **139** gezeigt.

Zunächst wurde die Addition des Intermediats **139** an 1,1-Diphenylethen untersucht. In Schema 4.4.8 ist der Verlauf der Banden bei 1599 cm^{-1} und 1572 cm^{-1} aufgetragen, die dem Edukt bzw. Produkt zugeordnet werden können.



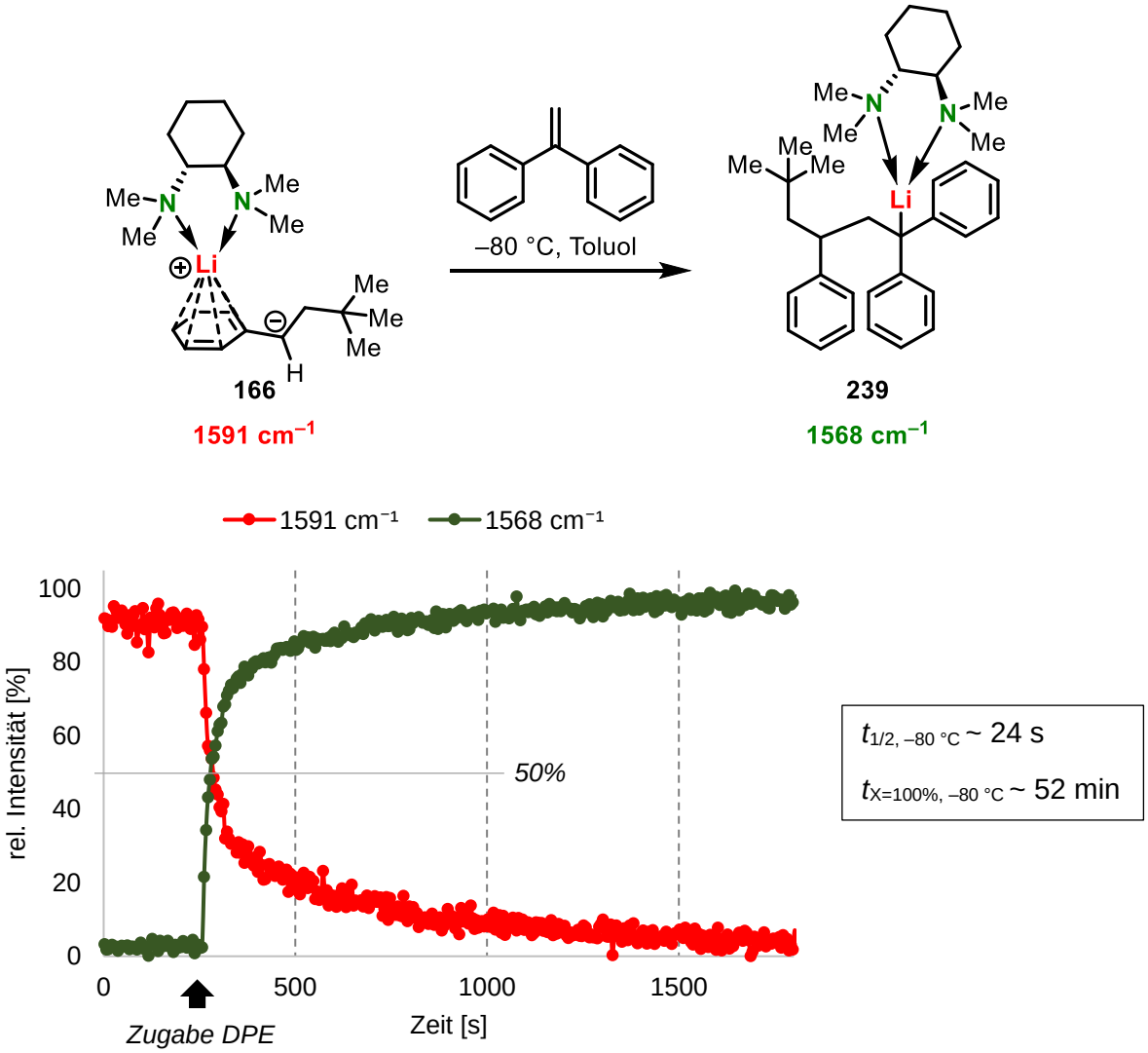
Schema 4.4.8: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von **139** an Styrol in Toluol bei –80 °C→Rt und relativer Verlauf der IR-Banden. Es wurde kein „*smoothing*" verwendet. Aufgrund eines defekten Temperatursensors konnte kein Temperaturverlauf während der Reaktion aufgezeichnet werden.

Nach der Zugabe von 1,1-Diphenylethen ist lediglich eine geringe Abnahme der Bande bei 1599 cm^{-1} zu beobachten, die nach kurzer Zeit wieder einen konstanten Intensitätswert annimmt. Die beobachtete Abnahme kann also nur zum Teil der Addition an 1,1-Diphenylethen zugeordnet werden und ist zusätzlich auf eine geringfügige Verdünnung der Lösung nach Zugabe des Volumens 1,1-Diphenylethen zurückzuführen. Nach ca. 500 s wurde die Kühlung (–80 °C) entfernt, woraufhin eine Abnahme der Schwingungsbande bei 1599 cm^{-1} unter gleichzeitiger Zunahme der Schwingungsbande bei 1572 cm^{-1} zu beobachten ist. Kurz darauf wurde die Kühlung (–80 °C) wieder hinzugefügt, woraufhin sich erneut eine konstante Intensität der beiden beobachteten Schwingungen einstellt. Hier ist anzumerken, dass die scheinbare Abnahme der Produkt-Schwingungsbande bei 1572 cm^{-1} und Zunahme der Edukt-Schwingungsbande bei 1599 cm^{-1} nicht durch Änderungen im Verhältnis der beiden Verbindungen, sondern auf den Temperatureinfluss auf die IR-Schwingungen zurückgeführt werden kann. Die Abnahme bzw. Zunahme der Schwingungsbanden wird durch die veränderte Temperatur zusätzlich beeinflusst. Anschließend (nach ca. 1000 s) wurde die Kühlung endgültig entfernt und die Reaktion während des Aufwärmens auf Raumtemperatur

verfolgt. Eine Halbwertszeit von 276 s konnte beobachtet werden, wobei vollständiger Umsatz nach ca. 23 min erreicht wurde. Die Abnahme der Edukt-Schwingung entspricht direkt der Zunahme der Produkt-Schwingung, sodass die Bildung eines Intermediats während der Reaktion ausgeschlossen werden kann.

Es kann also festgehalten werden, dass **139** nicht bzw. nur sehr langsam bei –80 °C an 1,1-Diphenylethen addiert. Ein ähnliches Verhalten kann auch für die Addition an Styrol angenommen werden. Diese Beobachtung stimmt mit der Tatsache überein, dass die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether möglich ist.

Die *in situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von **166** an 1,1-Diphenylethen ist in Schema 4.4.9 abgebildet.

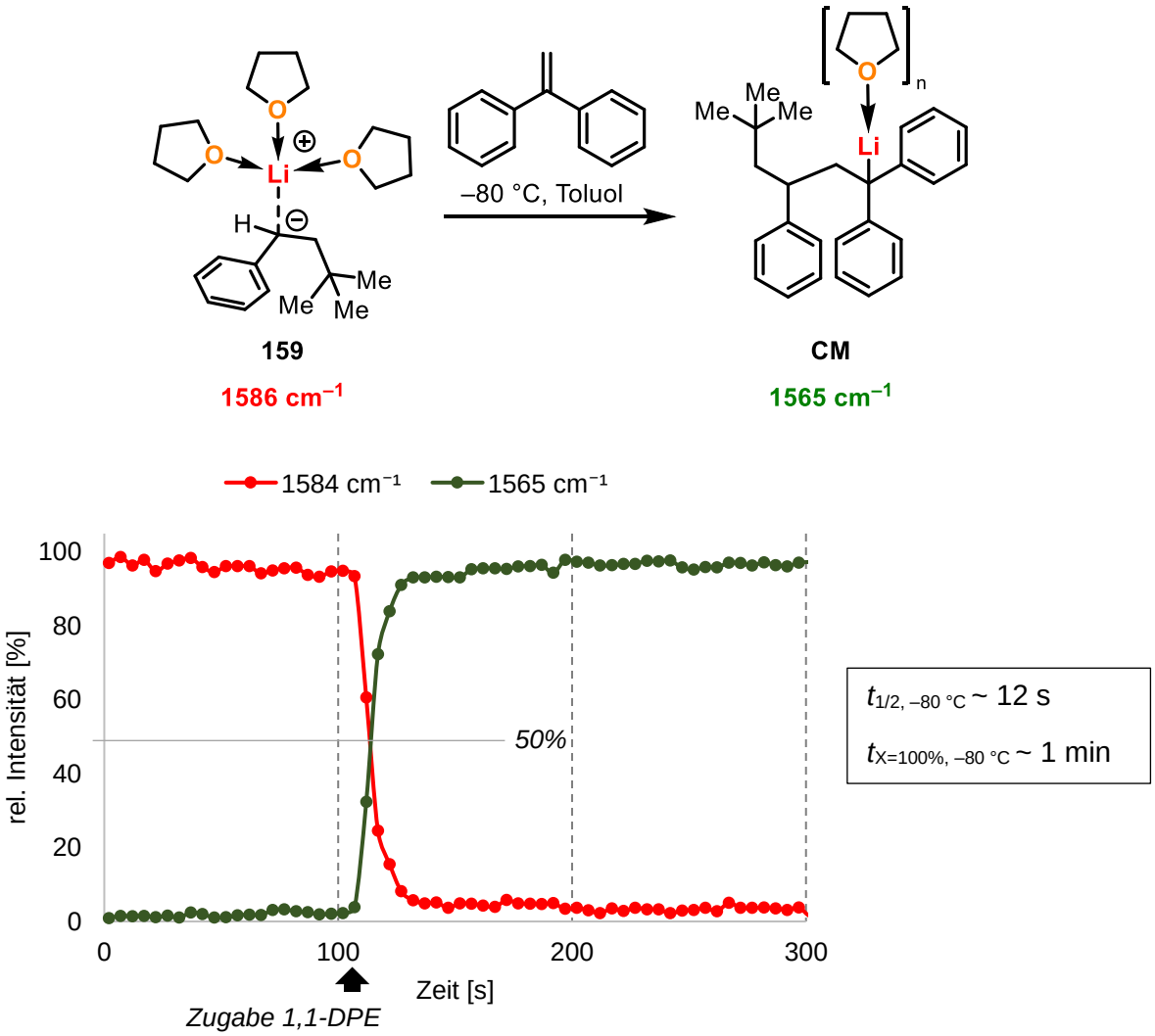


Schema 4.4.9: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von **166** an Styrol in Toluol bei –80 °C und relativer Verlauf der IR-Banden. Es wurde kein „*smoothing*“ verwendet.

Hier wurde nach Zugabe von 1,1-Diphenylethen zum Produktgemisch direkt ein steiler Anstieg der Bande bei 1568 cm^{-1} beobachtet, die dem Produkt **239** zugeordnet werden kann. In gleichem Maße nimmt die Schwingungsbande bei 1591 cm^{-1} ab, die dem Intermediat **166** entspricht. Bereits nach nur 24 Sekunden wird die Halbwertszeit der Schwingung erreicht. Aufgrund des direkten Zusammenhangs der Edukt- und Produkt-Schwingungen, kann auch hier die Bildung eines Intermediats ausgeschlossen werden. Nach der schnellen Reaktion zu

Beginn wird eine starke Abflachung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet und ein vollständiger Umsatz erst bei ca. 52 Minuten festgestellt. Die langsame Abflachung der Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf einer Reaktion stellt einen typischen Effekt dar, der z.B. auf die Entfernung aktiver Substrate aus dem Reaktionsgemisch durch die Produktbildung zurückgeführt werden kann. Die hier jedoch besonders ausgeprägte Abflachung der Reaktionsgeschwindigkeit könnte auch auf andere Effekte zurückzuführen sein. Als besonders realistisch sind Änderungen des Aggregats von **166** anzusehen. Hier könnte bspw. die Bildung eines unreaktiveren η_3-Intermediats, analog zur Reaktion von **139** eine Rolle spielen. In weiterer Forschung könnte diese Reaktion und die zugrundliegenden Effekte für die Reaktivitätserniedrigung im Verlauf der Reaktion weiter untersucht werden.

Die Addition von **159** an 1,1-Diphenylethen ist in Schema 4.4.10 dargestellt.



Schema 4.4.10: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von **159** an Styrol in Toluol bei –80 °C und relativer Verlauf der IR-Banden. Es wurde kein „*smoothing*“ verwendet.

Die bereits sehr schnelle Addition von **166** an 1,1-Diphenylethen wird durch Verwendung von **159** noch gesteigert. Nach nur ca. 12 s wird die Halbwertszeit erreicht und auch hier kann die Bildung eines Intermediats ausgeschlossen werden. Insbesondere ist die Reaktion jedoch auch bereits nach ca. einer Minute vollständig abgeschlossen. Diese instantane Reaktion bei tiefen Temperaturen von –80 °C lässt auf eine besonders hohe Reaktivität und schnelle Propagation von **159** schließen und stimmt damit sowohl mit der in Kapitel 4.3.1 gemachten Beobachtung überein, dass die Polymerisation in THF nicht gestoppt werden kann, als auch

mit der Beobachtung einer schnellen Styrol-Polymerisation in THF in zahlreichen Literatur-Quellen.[16,17,80,124,125] Besonders die kurzen Reaktionszeiten bei tiefen Temperaturen können auf eine Limitierung der Reaktion durch Mischeffekte deuten. Dabei wäre die tatsächliche Reaktion noch schneller und wird durch die Mischung der Substrate (trotz einer homogenen Lösung) limitiert. In weiteren Studien könnte die Rührgeschwindigkeit variiert werden, um festzustellen, hier Mischungseffekte bereits auftreten.

Die Reaktivitäts-Unterschiede der einzelnen Intermediate **139**, **159** und **166** sind stark ausgeprägt und lassen eine Analyse der relativen Propagationsgeschwindigkeiten außerhalb eines möglicherweise methodischen Fehlers (leicht variierende Konzentrationen, Temperaturen, Rührgeschwindigkeiten) zu:

Diethylether-Intermediat **139** < (*R*,*R*)-TMCDA-Intermediat **166** < THF-Intermediat **159**

In Analogie zu Kapitel 4.3.1 können die relativen Barrieren der Initiation und Propagation für die einzelnen hier untersuchten Additive nun ergänzt werden (Abbildung 4.4.4).

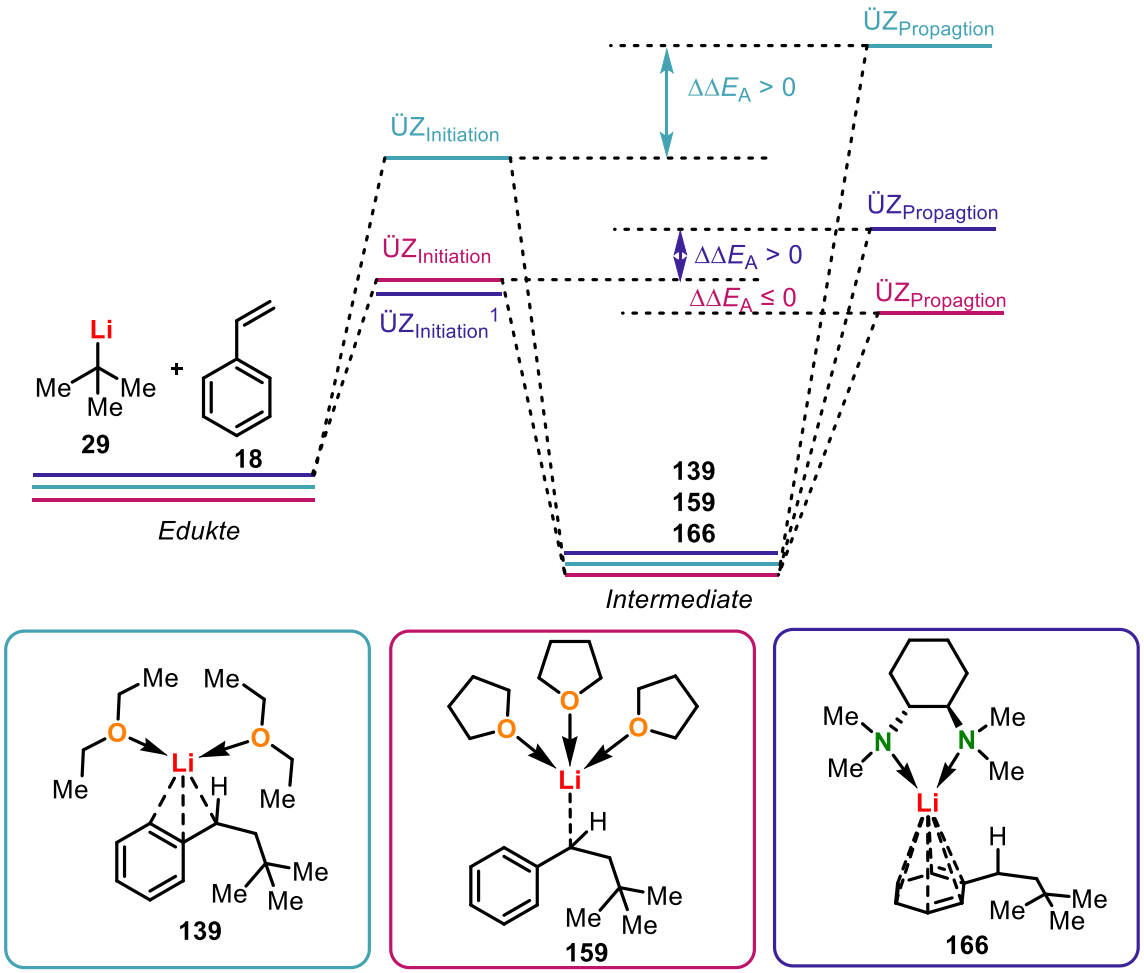


Abbildung 4.4.4: Übersicht über relative Barrieren der anionischen Styrol-Polymerisation initiiert durch *tert*-Butyllithium mit/in Diethylether, THF und (*R*,*R*)-TMCDA. [1] Die Barriere der Initiation von mit (*R*,*R*)-TMCDA wurde nicht bestimmt, sondern wird hier nur angenommen.

In Kapitel 4.3.1 wurde bereits festgestellt, dass die Initiationsbarriere in Diethylether über der in THF liegt.

Eine Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol bei –80 °C war möglich und zeigte eine Halbwertszeit von ca. 35 s. Da in diesem Kapitel beobachtet wurde, dass die Addition des

Intermediats **139** an 1,1-Diphenylethen nicht oder nur sehr langsam bei –80 °C abläuft, muss die Barriere der Propagation relativ zur Initiation erhöht liegen.

Auch in Kapitel 4.3.1 wurde eine schnelle Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in THF mit einer Halbwertszeit von ca. 8 s und einem vollständigem Umsatz nach ca. 1 min beobachtet. Die hier erhaltenen Reaktionszeiten von $t_{1/2}$ ~ 12 s und $t_{X=100\%}$ ~ 1 min liegen im gleichen Bereich. Da bei beiden Reaktionen Mischlimitierungen auftreten können, die Polymerisation in THF jedoch nach der Initiation nicht angehalten werden konnte, müssen die Barrieren der Initiationsreaktion und Propagationsreaktion vergleichbar sein bzw. die Propagationsbarriere leicht verringert.

Die Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA wurde in Kapitel 4.3.1 nicht untersucht. Aufgrund des monomeren Aggregats des *tert*-Butyllithiums kann von einer ähnlichen schnellen Initiation wie in THF ausgegangen werden. In diesem Kapitel wurde beobachtet, dass die Addition des Intermediats **166** an 1,1-Diphenylethen langsamer abläuft als in THF und nach einer schnellen initialen Reaktionsgeschwindigkeit eine Abflachung der Geschwindigkeit beobachtet wird. Daher wird hier geschlossen, dass die Propagationsbarriere im Vergleich zur Reaktion in THF leicht erhöht ist, was somit die Möglichkeit zur Monoaddition in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA erklärt (Kapitel 4.3.1).

In zukünftiger Forschung könnten weitere der erhaltenen Intermediate aus Kapitel 4.1.4 bezüglich der Reaktivität in der Propagation untersucht werden, um das Bild der Struktur-Reaktivität-Beziehung der Intermediate zu vervollständigen.

Bei der erhaltenen Reaktivitätsreihenfolge der Intermediate fällt in erster Näherung auf, dass die Reaktivitätsreihenfolge nicht mit der Reihenfolge der steigenden oder fallenden Delokalisierung der negativen Ladung in den aromatischen Ring übereinstimmt. Ein weiterer Effekt, der die Reaktivität neben der elektronischen Situation des Intermediats bestimmt, erscheint wahrscheinlich. Im folgenden Kapitel 4.4.3 wird dazu die elektronische Situation der Intermediate untersucht und ein auf DFT-Rechnungen basierender Mechanismus-Vorschlag aufgestellt.

4.4.3. Untersuchung der Lösungsmittel-Abhängigkeit der Propagation mittels DFT-Rechnungen

Um die Reaktivität der Intermediate **139**, **159** und **166** zu verstehen, sollte zunächst die Struktur der Intermediate weiter analysiert werden. Dazu wurden NBO-Ladungen sowie die Grenzorbitale der Strukturen berechnet. Da im Benchmark der Strukturen in Kapitel 4.1.3 die Methode M062X/6–311+G(d) unter Zunahme eines Lösungsmittelmodells (pcm=Wasser) als optimal für die Reproduktion der Geometrie-Parameter von Verbindung **139** identifiziert wurde, wurden die wurden die Festkörperstrukturen der Intermediate **139**, **159** und **166** zunächst mit dieser Methode Geometrie-optimiert und die NBO-Ladungen anschließend mit der Methode M062X/6–31+G(d) berechnet. In Tabelle 4.4.1 sind relevante Ladungen zusammengefasst.

Tabelle 4.4.1: NBO-Ladungen für **139**, **159** und **166**. Geometrie-Optimierung [M062X/6–311+G(d)/pcm=Wasser)]; NBO-Berechnung [M062X/6–31+G(d)].

	NBO-Ladungen						
Verbindung	$C_{carb.}$	C_{ipso}	C_{ortho}	C_{meta}	C_{para}	**Li**	**O/N (Ligand)**
139	–0.617	–0.093	–0.317 –0.399	–0.230 –0.232	–0.382	0.884	–0.693 –0.685
159	–0.633	–0.067	–0.318 –0.346	–0.247 –0.236	–0.387	0.878	–0.684 –0.684 –0.691
166	–0.427	–0.096	–0.346 –0.393	–0.287 –0.278	–0.477	0.883	–0.641 –0.645

Die NBO-Ladungen werden im Folgenden vergleichend diskutiert. Die Ladungen der carbanionischen Kohlenstoffe folgen dem Trend der zunehmenden Delokalisierung entsprechend der Reihe **159**, **139** und **166**. Die vergleichsweise hohe negative Ladung am carbanionischen Kohlenstoff in **159** entspricht daher der geringen Delokalisierung der negativen Ladung. Jedoch wird nur eine geringfügig geringere negative Ladung am carbanionischen Kohlenstoff in **139** gefunden. Auch die NBO-Ladungen an den C_{ortho}-Zentren folgen in erster Näherung diesem Trend. Die gemittelten Ladungen sind für Verbindung **166** im Vergleich zu **139** und **159** stärker negativ. Jedoch fällt für Verbindung **139** eine größere Differenz für die NBO-Ladungen an beiden *ortho*-Kohlenstoffzentren auf. Dies ist auf die unsymmetrische η_3-Lokalisierung des Lithiumkations zurückzuführen. Das stärker negativ geladenen *ortho*-Kohlenstoffzentrum ist näher am Lithiumkation lokalisiert. Der Vergleich der Ladungen des *para*-Kohlenstoffzentrums von **166** mit denen von **139** und **159** deutet aufgrund der größeren negativen Ladung erneut auf eine stärkere Delokalisierung der negativen Ladung. Ein Unterschied der Ladungen der *para*-Kohlenstoffzentren zwischen **139** und **159** ist nicht vorhanden. Die NBO-Ladungen der Li-, N- bzw. O-Zentren sind vergleichbar.

Die berechneten NBO-Ladungen zeigen also eine geringere Lokalisierung der negativen Ladung am carbanionischen Kohlenstoffzentrum für **166**, wie bereits aus der Analyse der Festkörperstrukturen in Kapitel 4.1.4 geschlossen. Im Vergleich dazu deuten die NBO-Ladungen für die Strukturen **139** und **159** nur geringe Unterschiede bezüglich der Verteilung der Elektronendichte an. Nach der Analyse der Bindungslängen bzw. NMR-Verschiebungen (siehe Kapitel 4.1.4) wären deutlichere Unterschiede erwartet worden. Jedoch wird kein Hinweis auf eine gesteigerte Reaktivität von **159** im Besonderen im Vergleich zu **139** erhalten.

Daher wurden in einem nächsten Schritt die Grenzorbitale der Verbindungen **139**, **159** und **166** berechnet. Nach der bereits beschriebenen Geometrie-Optimierung wurden die Orbitale mittels der Methode M062X/6–31+G(d) berechnet. In Abbildung 4.4.5 sind die berechneten HOMOs dargestellt. Die HOMOs der Intermediate **139**, **159** und **166** sind am formal carbanionischen Kohlenstoffzentrum, sowie an den *ortho*- und *para*-Kohlenstoffzentren lokalisiert. Die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dabei am carbanionischen Kohlenstoffzentrum lokalisiert, sodass auch die Position der Carbolithiierung (durch das carbanionische Kohlenstoffatom) somit begründet wird. Die HOMOs der einzelnen Intermediate **139**, **159** und **166** unterscheiden sich jedoch nur geringfügig. Während die Lokalisation des HOMO am carbanionischen Kohlenstoff in **159** symmetrisch ist, wird dieser Beitrag in **139** leicht verzerrt, was auf die asymmetrische Koordination des Lithiumkations zurückzuführen ist. In **166** wird dieser Beitrag entlang der C_{carb}–C_{ipso}-Bindungsachse verzerrt, was auf die höhere Delokalisation der negativen Ladung in den Phenylring zurückzuführen ist. Die geringen Unterschiede im Besonderen zwischen **139** und **159** können erneut nicht die großen beobachteten Reaktivitätsunterschiede erklären.

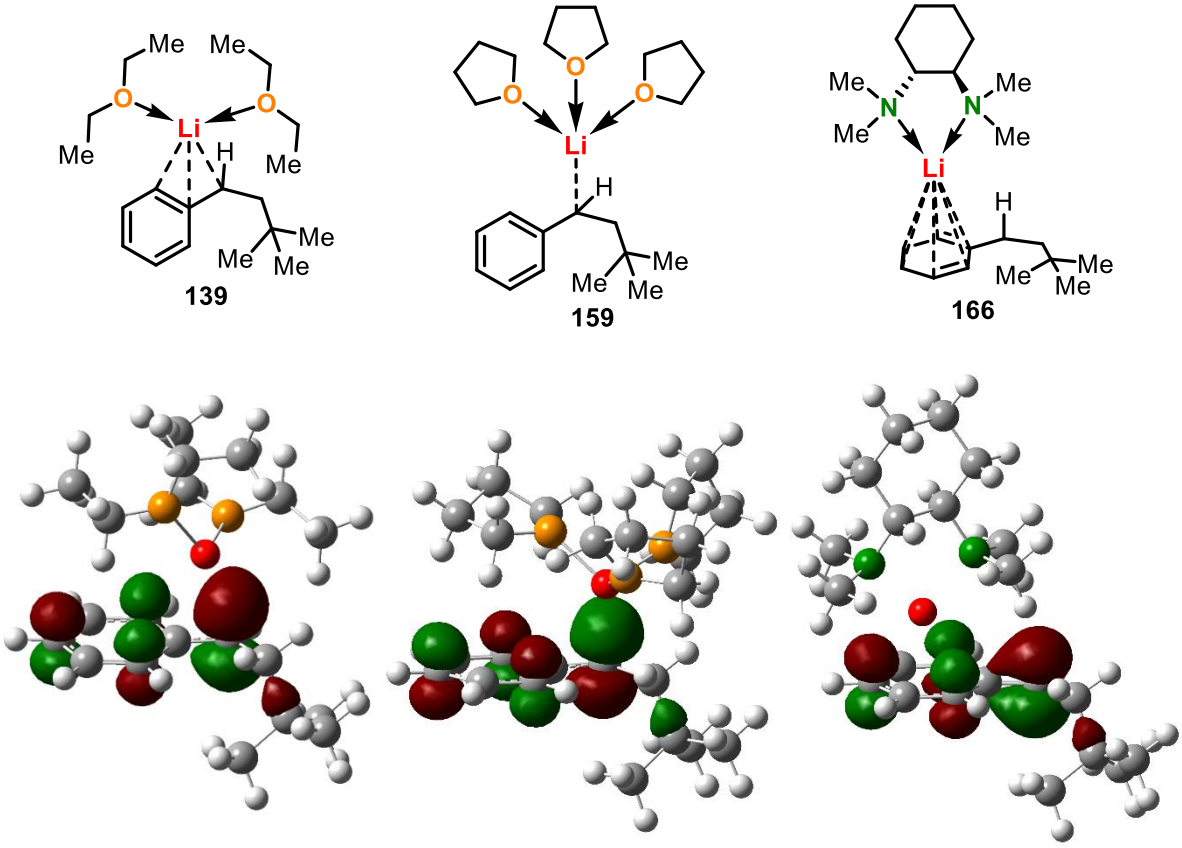
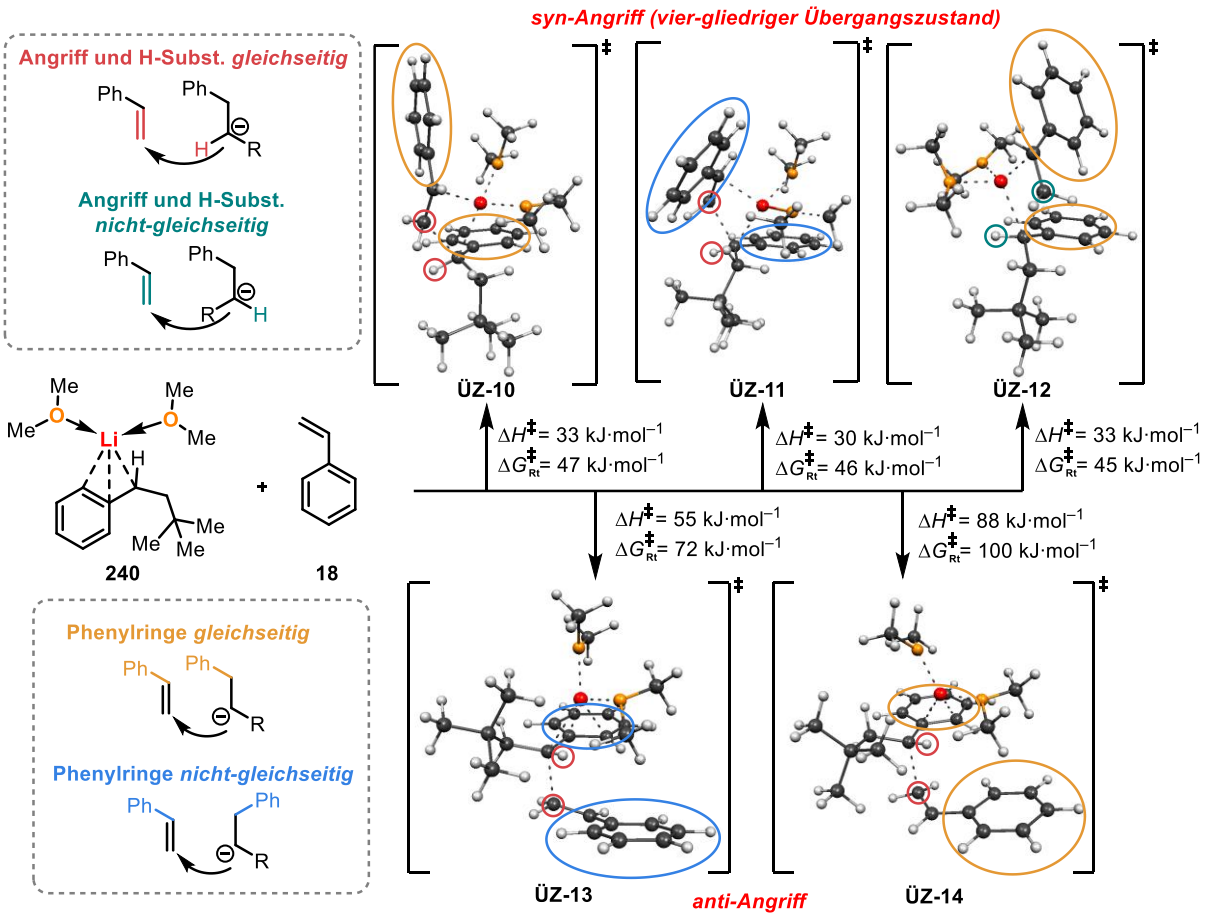


Abbildung 4.4.5: Berechnete HOMOs der Intermediate **139** (links), **159** (Mitte) und **166** (rechts); *isovalue* = 0.05; Vorzeichen geben keine Information. Geometrie-Optimierung [M062X/6–311+G(d)/pcm=Wasser)]; Populationsanalyse [M062X/6–31+G(d)].

Da die Analyse der thermodynamischen Eigenschaften der Intermediate **139**, **159** und **166** keine Erklärung für die beachtete Reaktivitätsreihenfolge in der Propagationsreaktion lieferte, sollten in einem nächsten Schritt Übergangszustandsbarrieren für die Addition von **139** und **159** an 1,1-Diphenylethen berechnet werden. Das η_6-koordinierende Strukturmotiv des Intermediats **166** wird im Rahmen des Einflusses des Alkalimetalls in Kapitel 4.5 näher untersucht und bezüglich dessen Reaktivität analysiert.

In Analogie zur Untersuchung der Initiationsreaktion (Addition Lithiumalkyle an C=C-Doppelbindungen) in Kapitel 4.3.3.1 wurden Übergangszustände der direkten Addition von **139** und **159** an die C=C-Bindung des Styrols modelliert. Dazu wurden zunächst verschiedene Übergangszustandssymmetrien am Beispiel eines Modellsystems (Dimethylether-Liganden statt Diethylether-Liganden) des η_3-koordierenden Intermediats **240** untersucht (Schema 4.4.11). Auf die Verwendung von Dimethylether als Modell für DFT-Rechnungen wird in Kapitel 4.8 näher eingegangen. Die Legitimität dieser Annäherung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels durch die Rechnungen gezeigt. Die betrachteten Variationen sehen zum einen die Seite des Angriffs bezüglich des Benzylanions vor (4-gliedriger Übergangszustand *vs*. *anti*-Angriff in Schema 4.4.11). Außerdem wurde betrachtet ob das Benzylanion Styrol von der gleichen oder unterschiedlichen Seite angreift auf der der H-Substituent lokalisiert ist (Angriff und H-Subst. gleichseitig *vs*. nicht-gleichseitig in Schema 4.4.11) und ob die Phenylringe des Benzylanions und des Styrols gleichseitig sind bzw. nicht gleichseitig sind (Phenylringe gleichseitig *vs*. nicht-gleichseitig in Schema 4.4.11).

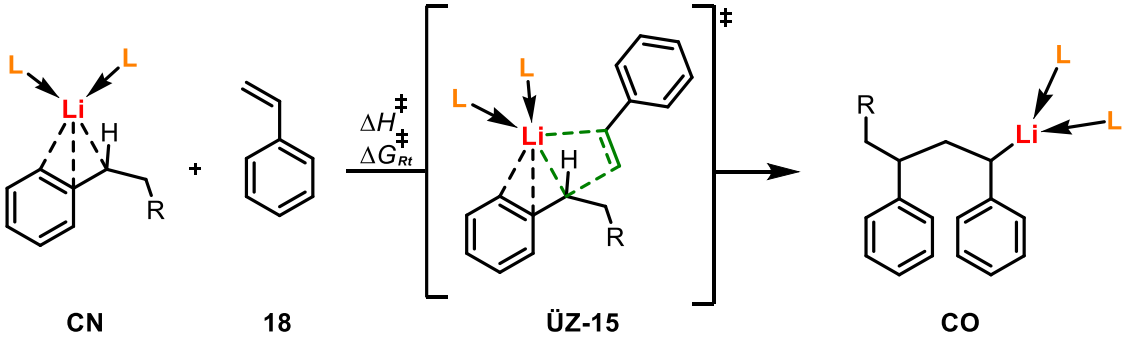


Schema 4.4.11: Übersicht über mögliche Übergangszustandssymmetrien der Addition von **240** an **18** [M062X/6–311+G(d)]. Die Referenzierung der Übergangszustände wurde jeweils auf Geometrie-optimierte Minima-Strukturen ähnlicher Anordnung (im Vergleich zum Übergangszustand) bezogen, um mögliche Effekte von Vorkoordinationen miteinzubeziehen. Unterschiede bei der Referenzierung auf eine gleiche Edukt-Struktur für alle Übergangszustände belaufen sich auf ±1 kJ·mol^{-1}. Lediglich für **ÜZ-11** wird durch Referenzierung auf eine gleiche Edukt-Struktur für alle Übergangszustände eine variierende Übergangszustandsbarriere von $\Delta H^{\neq}$ = 36 kJ·mol^{-1} erhalten.

Die auffälligsten Differenzen der Übergangszustande wurde beobachtet, wenn der Angriff von unterschiedlichen Seiten des Benzylanions erfolgt (*syn*- und *anti*-Angriff in Schema 4.4.11). Während alle betrachteten vier-gliedrigen Übergangszustände geringe Barrieren von $\Delta H^{\neq}$ = 30–33 kJ·mol^{-1} aufweisen, müssen für die *anti*-Angriffe höhere Barrieren überwunden werden. Dies wird auf die Verteilung der Ladung im Übergangszustand zurückgeführt. In den vier-gliedrigen Übergangszuständen wird die entstehende negative Ladung bereits durch das Lithiumkation stabilisiert, während dieser Effekt in den *anti*-Angriffen nicht möglich ist. Aus diesem Grund werden für die weiteren DFT-Rechnungen in diesem Kapitel stets vier-gliedrige Übergangszustände betrachtet. Die Ausrichtung des angegriffenen Styrols scheint für die Übergangszustandsbarriere eine untergeordnete Rolle zu spielen, da vergleichbare Übergangszustandsbarrieren für **ÜZ-10** und **ÜZ-11** erhalten wurden. Der Energie-Unterschied der Übergangszustände der durch die Ausrichtung der Phenylringe zueinander hervorgerufen wird, liegt für die vier-gliedrigen Übergangszustände mit $\Delta\Delta H^{\neq}$ = 3 kJ·mol^{-1} im Bereich des Fehlers der quantenchemischen Rechnung. Für die *anti*-Angriffs-Übergangszustände hingegen kann eine Stabilisierung des Übergangszustands durch größeren Abstand der Phenylringe zueinander beobachtet werden. Es kann daher von einer sterischen Hinderung im Übergangszustand ausgegangen werden, wenn der Angriff des Benzylanions an Styrol gleichseitig bezüglich der Phenylringe abläuft.

Im nächsten Schritt wurde der Übergangszustand **ÜZ-10** mit verschiedenen Variationen bezüglich des Substituenten R, des Liganden und des Lösungsmittelmodell untersucht (Tabelle 4.4.2).

Tabelle 4.4.2: Übersicht über Übergangszustandsbarrieren der Additionsreaktion von **CN** an Styrol; Variationen der DFT-Bedingungen sind angegeben [M062X/6–311+G(d)].



CN **18** **ÜZ-15** **CO**

Ligand L	R	Lösungsmittelmodell (pcm)		ÜZ-15	CO
DME	*tert*-Bu	Wasser	ΔH [kJ·mol^{-1}]	43	–115
			ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	59	–119
DME	*tert*-Bu	Et_2O	ΔH [kJ·mol^{-1}]	38	–110
			ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	53	–118
DME	*tert*-Bu	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	33	–105
			ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	47	–115
DME	*n*-Bu	Wasser	ΔH [kJ·mol^{-1}]	41	–116
			ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	57	–126
DME	*n*-Bu	-	ΔH [kJ·mol^{-1}]	29	–111
			ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	44	–119
Et_2O	*tert*-Bu	Wasser	ΔH [kJ·mol^{-1}]	55	–120
			ΔG_{Rt} [kJ·mol^{-1}]	75	–119

Die Übergangszustandsbarriere der Addition von einem Intermediat mit η_3-Koordination zum Lithiumkation (mit Dimethylether-Liganden), wie Verbindung **CN**, zeigt geringe Barrieren von $\Delta H^{\neq}$ = 33–43 kJ·mol^{-1} je nach verwendetem Lösungsmittelmodell. Dabei wird der Übergangszustand mit polaren Umgebungen destabilisiert. Dies könnte erneut auf die Polarität des Übergangszustandes zurückzuführen sein. Der viergliedrige Übergangszustand zeigt eine Stabilisierung der Ladung durch das Lithiumkation bereits am neu gebildeten carbanionsichen Kohlenstoff. Durch eine polare Lösungsmittelumgebung könnte dieser so durch apolare Substituenten abgeschirmte Übergangszustand destabilisiert werden. Weitere Einblicke in die Polarität von Übergangszuständen von Carbolithiierungsreaktionen werden in Kapitel 4.6 diskutiert. Der Effekte des Alkysubstituenten (*tert*-Butyl *vs*. *n*-Butyl) ist gering und zeigt sowohl mit als auch ohne Lösungsmittelmodell Unterschiede der Übergangszustandsbarrieren von $\Delta\Delta H^{\neq}$ = 2–4 kJ·mol^{-1}. Diese Unterschiede liegen im Fehlerbereich der DFT-Rechnungen und spiegeln somit den auch experimentell beobachteten geringen Einfluss des Alkylrestes auf die Propagationsgeschwindigkeit wider (Kapitel 4.4.1). Die Berechnung des Übergangszustands mit einem sterisch anspruchsvolleren Liganden, wie Diethylether führt zur Erhöhung der Barriere, was vermutlich auf sterische Hinderung zurückgeführt werden kann.

In Kombination mit dem Mechanismus-Vorschlag aus Kapitel 4.3.3.1 lässt sich nun ein vollständiges Bild der anionischen Polymerisation in Diethylether zeichnen. Die experimentelle Beobachtung der relativen Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion (siehe Abbildung 4.4.4) kann nun mittels der durchgeführten DFT-Rechnungen bestätigt und mechanistisch fundiert ergänzt werden. Für den Vergleich der relativen Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion wird wieder der Dimethylether-Ligand als Modell verwendet, da die verschiedenen Konformationen des Diethylethers zu energetischen Unterschieden von bis zu 10 kJ·mol^{-1} führen können (Schema 4.1.9). Im Vergleich zu den geringen berechneten Unterschieden der Initiations- und Propagationsbarrieren (Tabelle 4.3.3 und Tabelle 4.4.2) können diese geringen Energie-Beträge jedoch bereits die mechanistische Deutung invertieren. Als sinnvollster Vergleich wurde daher der Vergleich der relativen Barrieren der Modellsysteme mit Dimethylether-Liganden und dem pcm-Modell Diethylether gewählt (Abbildung 4.4.6).

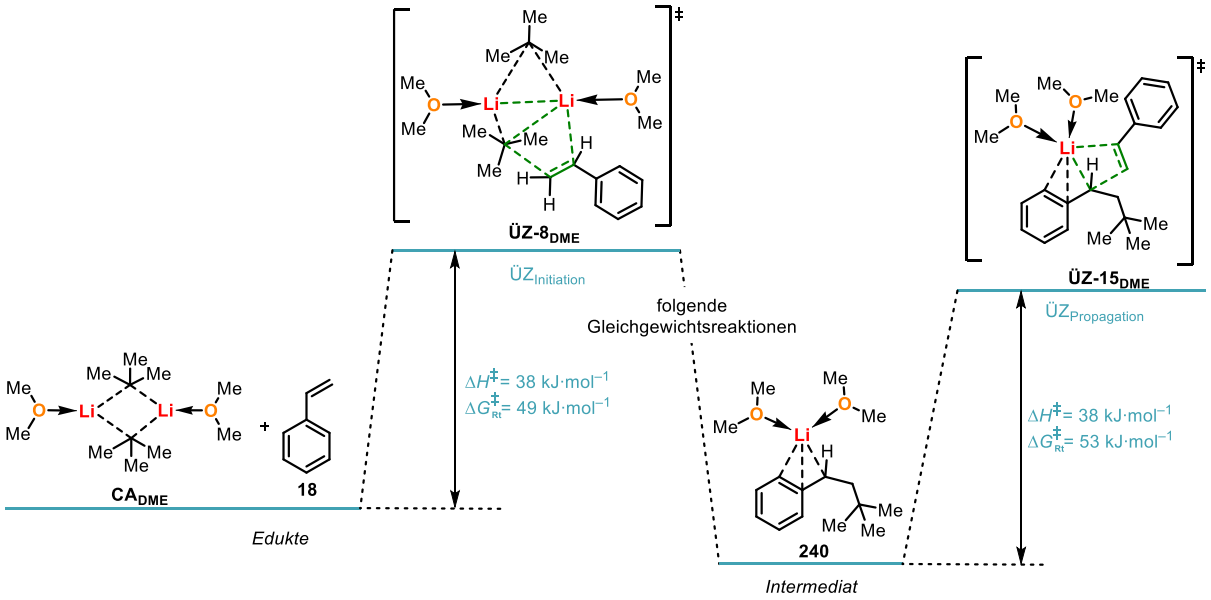


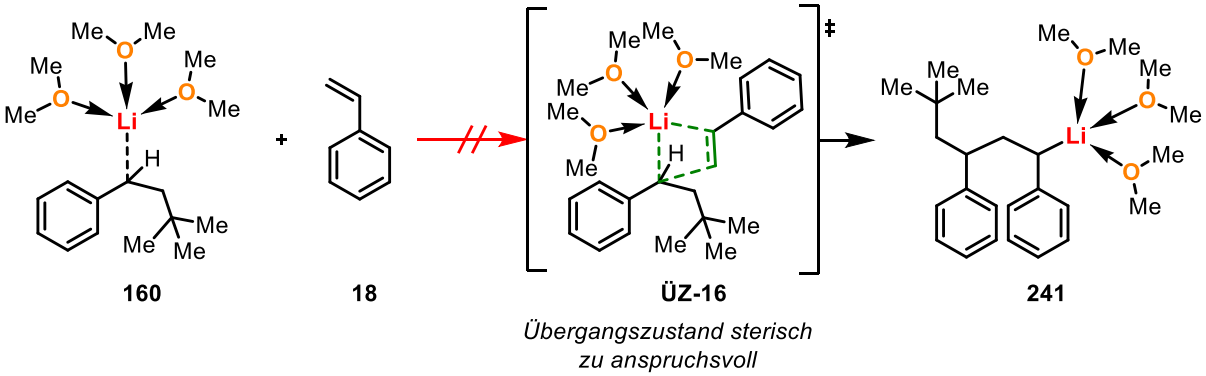
Abbildung 4.4.6: Vollständiger Mechanismus-Vorschlag der anionischen Styrol-Polymerisation in Diethylether (mit Dimethylether als Modell-Ligand) [M062X/6–311+G(d)/pcm=Et$_2$O]. Zur Übersichtlichkeit wurde hier die vorherige Nomenklatur wiederholt und die Auswahl des DME-Liganden durch die Tiefstellung im Namen angegeben.

Unter diesen Bedingungen ist die Barriere der Initiationsreaktion vergleichbar mit der der Propagationsreaktion mit Übergangszustandsbarrieren von jeweils $\Delta H^{\neq}$ = 38 kJ·mol^{-1}. Es wird davon ausgegangen, dass nach der ersten Carbolithiierung im Initiationsschritt folgende Gleichgewichtsreaktionen das isolierte Intermediat **139** bilden und diese Gleichgewichtsreaktionen weniger Aktivierungsenergie als die C–C-Bindungsbildung benötigen. Nach der Bildung des Intermediats **139** reagiert dieses in weiteren Propagationsschritten entsprechend des berechneten Übergangszustands **ÜZ-15** mit einer vergleichbaren Barriere. Die geringen Übergangszustandsbarrieren spiegeln die Reaktion bereits bei tiefen Temperaturen wider. Auch die vergleichbare Höhe der Barrieren kann erklären, dass die Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether angehalten werden kann.

Hierbei ist jedoch anzumerken, dass in den Untersuchungen mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie keine Propagationsreaktion bei –80 °C, jedoch eine Initiationsreaktion in Diethylether unter diesen Bedingungen beobachtet wurde. Es wäre also von einem größeren energetischen Unterschied der Aktivierungsenergien beiden Teilreaktionen ausgegangen worden. Außerdem wurde eine invertierte Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels

für die Initiations- und Propagationsreaktion festgestellt. Während polare Lösungsmittelumgebungen die Initiationsbarriere herabsenken, erhöhen sie die Barriere in der Propagation. In zukünftigen Studien sollte dieser Effekt experimentell untersucht werden, um die Relevanz dieser Mechanismus-Hypothese zu bestätigen oder zu widerlegen. Dazu könnten *in situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchungen der Initiation und Propagation in Abhängigkeit des Diethylether-Verhältnisses durchgeführt werden. Auch die experimentelle Bestimmung der Reaktionsteilordnungen und Aktivierungsbarrieren könnte die hier berechneten Übergangszustände unterstützen.

Trotz verschiedener Versuche konnte kein analoger Übergangszustand für die Addition eines η_1-koordinierenden Intermediats **160**, als Modell für das Intermediat mit THF (**159**), an Styrol berechnet werden. Auch hier kommt es im Übergangszustand zum Verlust eines Dimethylether-Liganden, sodass erneut angenommen werden muss, dass die sterische Hinderung im Übergangszustand zu groß ist, um ein fünf-fach koordiniertes Lithiumkation zu bilden (Schema 4.4.12).



Schema 4.4.12: Ein Übergangszustand zur direkten Addition von **160** an Styrol wurde nicht gefunden.

Es erscheint daher wahrscheinlich, dass die η_1-koordinierenden Intermediate nicht die reagierenden Spezies darstellen. Als Alternative könnte analog zur Initiationsreaktion in Kapitel 4.3.3.1 der Verlust eines etherischen Liganden bzw. Austausch zu Styrol angenommen werden. Jedoch entspricht die daraufhin gebildete Spezies dem eben diskutierten η_3-koordinierendem Intermediat **240**. Der große experimentell beobachtete Reaktivitätsunterschied des Intermediats **139** mit Diethylether und **159** mit THF kann so also nicht erklärt werden. Außerdem zeigen die Rechnungen unter Verwendung der Lösungsmittelmodelle in Tabelle 4.4.2, dass polarere Umgebungen eher zu einer Erhöhung der Übergangszustandsbarriere führen. Zudem wurde das *in situ* FT-IR-spektroskopische Experimente mit dem Intermediat **159** in Toluol durchgeführt, sodass kein Überschuss des Lösungsmittels THF zu erwarten ist. Daher muss das gebildete Aggregat bereits zu einem hohen Anteil die Reaktivität bestimmen und nicht die Polarität des Lösungsmittels selbst.

Als wahrscheinlichere Alternative erscheint daher die Propagation über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare (Abbildung 4.4.7). Mit gut donierenden Liganden, wie der Me_6TREN/THF-Kombination konnte in dieser Arbeit bereits ein Intermediat (**167**) isoliert werden, das ein solches Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar darstellt. Auch wurden bereits die Festkörperstrukturen **45**, **46** und **226** erhalten, die zeigen, dass stark polare Liganden wie THF oder DME Lösungsmittel-separierte Ionenpaare bei gut stabilisierten Benzylanionen bilden können. Auch in der Literatur zur anionischen Styrol-Polymerisation in polaren Lösungsmitteln wird die Propagation über Lösungsmitte-separierte Ionenpaare angenommen

(Kapitel 2.2.3). Jedoch konnte innerhalb dieser Arbeit kein struktureller Hinweis auf ein Lösungsmittel-separiertes Benzylanion in Lösung erhalten werden.

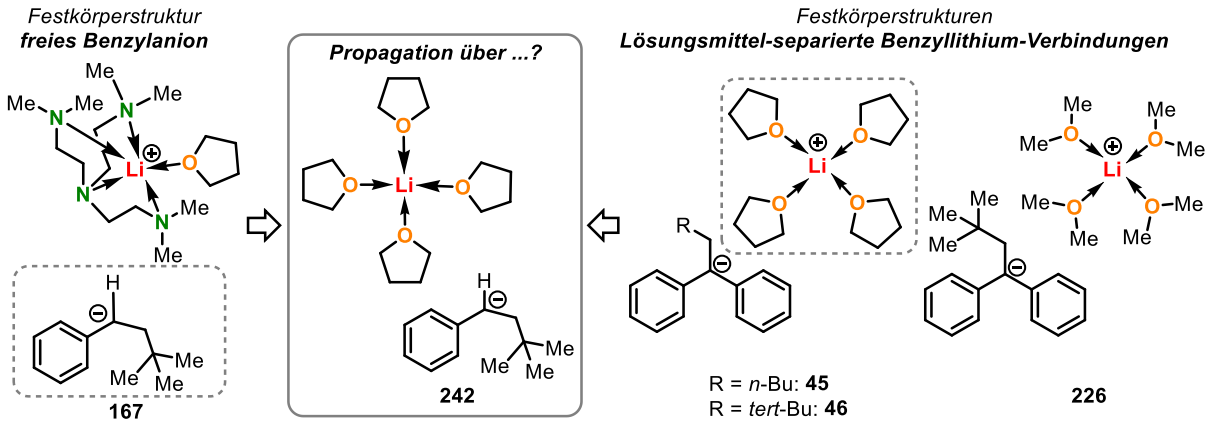
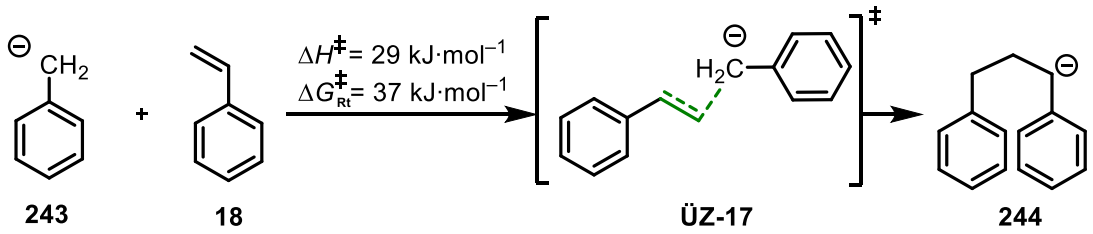


Abbildung 4.4.7: Die Festkörperstrukturen **167**, **45**, **46** und **226** lassen vermuten, dass die Propagation in THF über ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar ablaufen könnte.

Zur Abschätzung der Barriere eines solchen Lösungsmittel-separierten Ionenpaares wurde in einem Modell die Addition eines freien Benzylanions an Styrol berechnet (Schema 4.4.13). Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Berechnung von freien Anionen oft fehlerbehaftet ist und die erhaltenen Daten der Übergangszustandsbarriere mit Vorsicht betrachtet werden sollen.



Schema 4.4.13: Addition eines freien Benzylanions an Styrol [M062X/6–311+g(d)/pcm=Wasser].

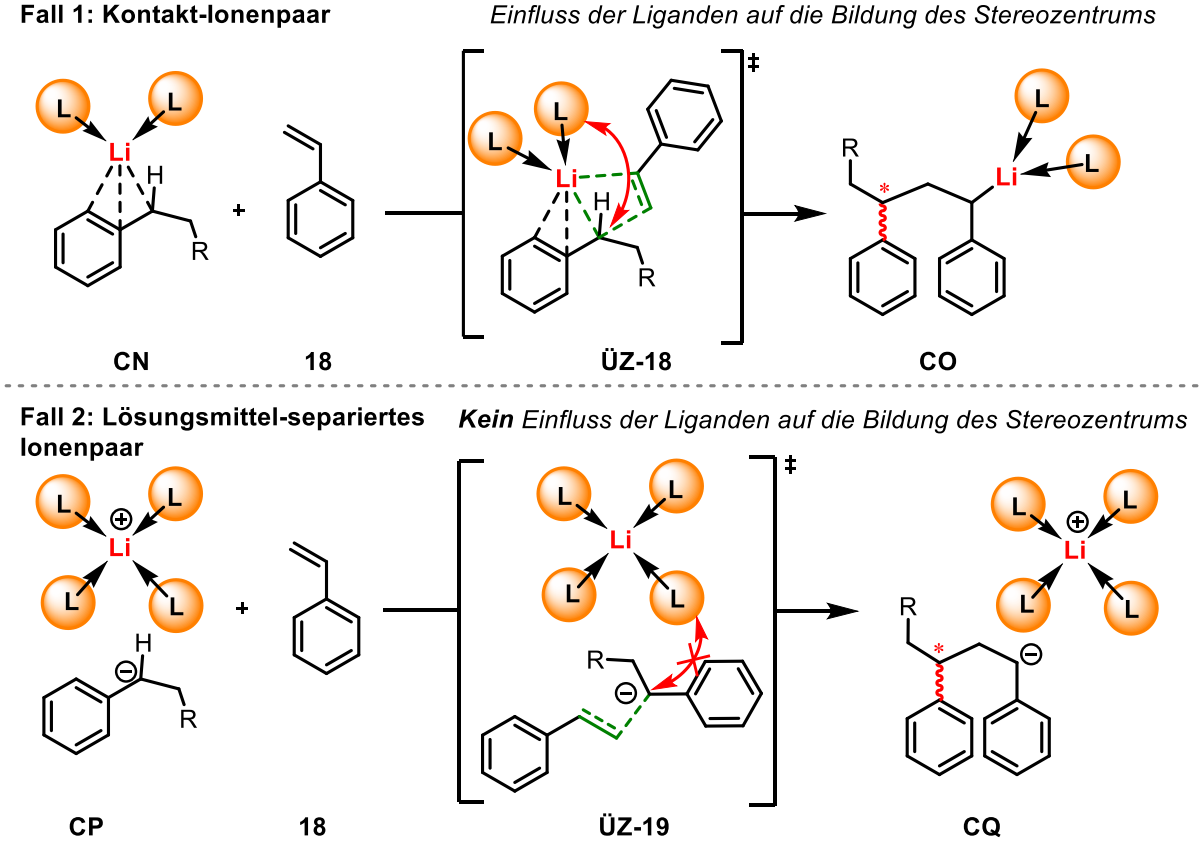
Für die Addition des freien Benzylanions **243** an Styrol wurde eine geringere Barriere von $\Delta H^{\neq}$ = 29 kJ·mol^{-1} erhalten. Dieser Betrag soll nicht als Absolutwert gelten, zeigt jedoch, dass die Carbolithiierung eines freien Anions bevorzugt sein könnte.

Um die Mechanismus-Hypothese des freien Anions bzw. Lösungsmittel-separierten Ionenpaars experimentell zu begründen, wird im nächsten Kapitel 4.4.4 die Bildung von stereogenen Zentren in der Polymerkette als Sonde verwendet.

Hier soll abschließend noch angemerkt werden, dass aufgrund des Fehlens einer definierten Struktur eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation ohne polare Lösungsmittel hier kein Propagationsmechanismus in apolarer Lösung vorgestellt werden soll. Sofern es in zukünftiger Forschung möglich ist ein solches Intermediat zu isolieren, sollten die hier vorgestellten Überlegungen zum Mechanismus der Propagation auch auf dieses System ausgeweitet werden. Im Besonderen die Realisierung einer direkten Addition eines aggregierten (vermutlich dimeren) Intermediats ohne vorheriges Deaggregieren in eine monomere Spezies sollte mittels DFT-Berechnungen untersucht werden. Auch der Einfluss der Ladungsverteilung im potenziell delokalisierten Intermediat könnte, zum Beispiel im Vergleich zum (*R*,*R*)-TMCDA-koordinierendem Intermediat **166**, untersucht werden

4.4.4. Stereochemie als Sonde

Der folgenden Untersuchung liegt die im vorherigen Kapitel 4.4.3 erarbeitete Vermutung zugrunde, dass die Propagation in Diethylether über eine direkte Addition des isolierten Intermediats **139** abläuft, während in polareren Lösungsmitteln wie THF die Propagation über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare stattfindet. Wenn diese Annahme stimmt, könnte der sterische Anspruch der Liganden im ersten Fall (Kontakt-Ionenpaare) einen Einfluss auf die Bildung des Stereozentrums in der sich bildenden Polymerkette haben, während in polareren Lösungsmitteln (Lösungsmittel-separierte Ionenpaare) die Bildung des stereogenen Zentrums unbeeinflusst vom sterischen Anspruch des Liganden sein sollte (Schema 4.4.14). Dazu wird in diesem Kapitel die Diastereoselektivität bei der Bildung von stereogenen Zentren im Triadditionsprodukt der anionischen Styrol-Polymerisation untersucht. Weitere Details zu dieser Annahme werden im Verlauf des Kapitels diskutiert.



Schema 4.4.14: Überlegungen zum Einfluss der Liganden auf die Bildung des Stereozentrums in Abhängigkeit des Propagationsmechanismus.

Die Bildung von stereogenen Zentren im Rahmen von Polymerisationen führt zu unterschiedlichen Arten von sogenannter „Taktizität“ der Polymere. Der Begriff der Taktizität beschreibt dabei die Anordnung der Seitenketten relativ zueinander entlang der Polymerkette. Dabei wird zwischen drei Anordnungen unterschieden: isotaktisch, syndiotaktisch und ataktisch.[296] Bei isotaktischen Polymeren bzw. Polymerbereichen sind die Seitenketten stets in die gleiche Richtung ausgerichtet, bei syndiotaktischen Polymeren wechseln jeweils zwei aufeinanderfolgende Seitenketten die Konfiguration, während bei ataktischen Polymeren die Konfiguration der Seitenketten zufällig ist (Abbildung 4.4.8). Die Taktizität hat dabei einen großen Einfluss auf die makroskopischen Materialeigenschaften des Polymers.[296]

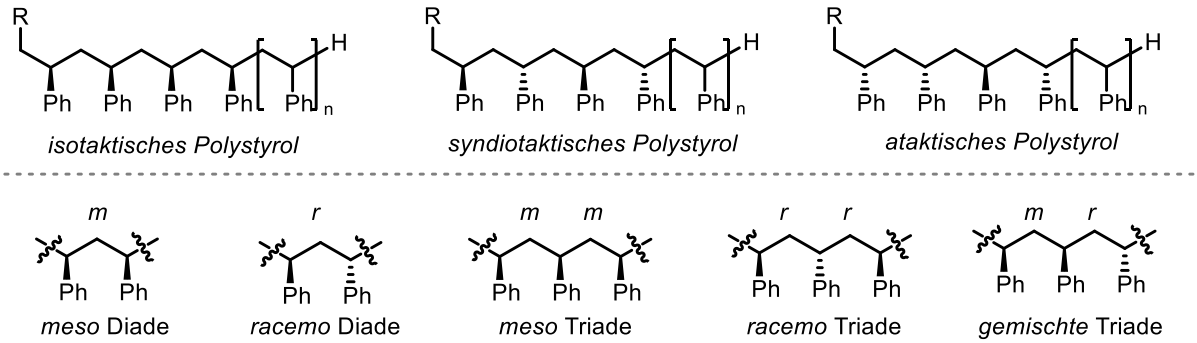
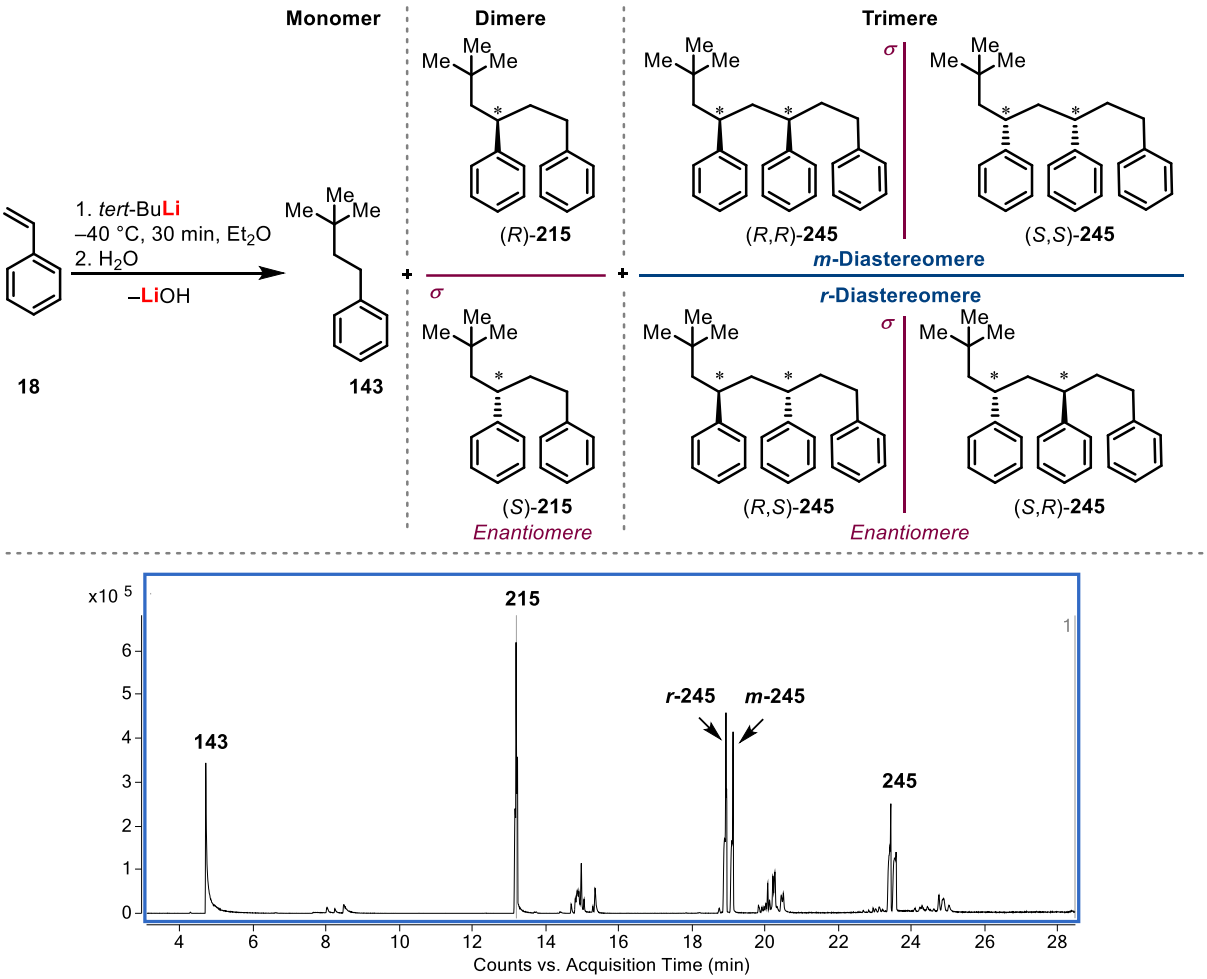


Abbildung 4.4.8: Übersicht über verschiedene Taktizitätsformen am Beispiel Polystyrol (R = org. Subst.).

Die Analytik der Taktizität der Polymere ist nicht trivial, jedoch zeigen verschiedene stereochemische Sequenzen der Seitenketten unterschiedliche NMR-Verschiebungen.[296] Dabei werden die Sequenzen bspw. in Diaden oder Triaden eingeteilt, die *meso* oder *racemo*-Konfiguration aufweisen (Abbildung 4.4.8). Die Stereochemie von anionisch polymerisierten Polystyrolen ist ataktisch bis syndiotaktisch (Anteil *r* = 0.53–0.74), wobei in apolaren Kohlenwasserstoffen eher ataktische Mikrostrukturen erhalten werden.[17] In moderat-polaren Lösungsmitteln werden mit großen Gegenionen eher iosotaktisch-angereicherte Polystyrole erhalten.[114] In α-Methylstyrol-Polymerisationen in THF bei –78 °C hingegen werden fast identische Mikrostrukturen für alle Gegenionen Li^+-Cs^+ beobachtet, was auf die Propagation über freie Ionenpaare für alle Gegenionen hindeuten könnte.[80]

Da sowohl die Analytik als auch das Verständnis und Zusammenwirken der vielen einzelnen Propagationsschritte das mechanistische Verständnis eines einzelnen Propagationsschritts verkomplizieren, wurde hier erneut ein molekulares Modell verwendet, das die Untersuchung der „Taktizität" der Polymerisation vereinfacht. Dazu wurde das Triadditionsprodukt **245** der anionischen Styrol-Polymerisation initiiert durch *tert*-Butyllithium verwendet. Verbindung **245** stellt das kleinste Diastereomer der Polystyrolkette dar, sodass die Bestimmung des diastereomeren Verhältnisses dieser Verbindung über klassische molekularchemische Analysemethoden zugänglich ist.

In einem ersten Schritt wurde dieses Triadditionsprodukt synthetisiert (Schema 4.4.15). Dazu wurde *tert*-Butyllithium bei –40 °C zu einer Lösung von Styrol in Diethylether gegeben. Das Gaschromatogramm nach Abschluss der Reaktion zeigt ein Reaktionsgemisch aus Monomer **143**, Dimer **215**, Trimer **245** und Tetramer **246**. Während das Diadditionsprodukt als Enantiomeren-Gemisch vorliegt und somit nicht im Gaschromatogramm unterschieden werden kann, können für die *m*- und *r*-Diastereomere des Triadditionsproduktes **245** getrennte Signale beobachtet werden. Die *m*- und *r*-Diastereomere bestehen jeweils aus einem Enantiomerenpaar (Schema 4.4.15).



Schema 4.4.15: Reaktionsgleichung zur Bildung des Triadditionsproduktes **245** und Gaschromatogramm nach Abschluss der Reaktion. Die nicht zugeordneten Signale sind auf Quenchungsprodukte mit Sauerstoff durch Zugabe von Wasser zurückzuführen.

Um die beobachteten Signale im Gaschromatogramm den jeweiligen Diastereomeren zuzuordnen, wurden diese aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Dazu wurde in einem ersten Schritt das erhaltene ölige Rohprodukt mittels einer Kugelrohdestillation (10^{-1} mbar) in verschiedene Fraktionen aufgetrennt. Nur die Destillation des Monoadditionsproduktes **143** gelang als reine Fraktion bei 100 °C. Eine weitere Fraktion bestehend aus Di- und Triadditionsprodukt **215** und **245** wurde anschließend säulenchromatograpisch (SiO_2, Laufmittel: *n*-Pentan) aufgereinigt. Das Triadditionsprodukt **245** wurde sowohl als Diastereomerengemisch (*d.r.* = 32:68), als auch durch die Anreicherung mittels Säulenchromatographie in analytischer Ausbeute mit einem angereicherten Diastereomerenverhältnis von 91:9 erhalten. Daraufhin konnten die einzelnen Diastereomere mittels NMR-Spektroskopie analysiert und zugeordnet werden. In Abbildung 4.4.9 sind die HSQC-Spektren der stereochemisch-angereicherten Fraktion (links) und eines Diastereomeren-Gemisches (rechts) gezeigt.

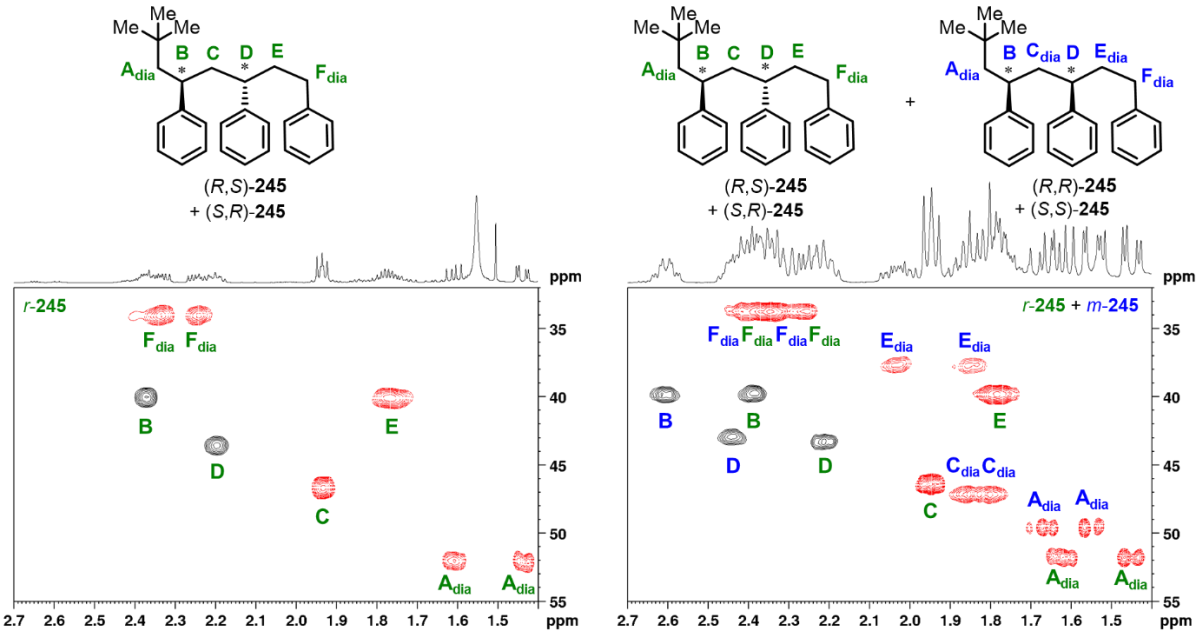


Abbildung 4.4.9: Ausschnitt aus den HSQC-Spektren für *r*-**245** (links) und einem Gemisch aus *r*-**245** und *m*-**245** (rechts). Zur Zuordnung der Spektren ist beispielhaft Verbindung (*R*,*S*)-**245** und (*R*,*R*)-**245** gezeigt, das Äquivalente Enantiomer (*S*,*R*)-**245** bzw. (*S*,*S*)-**245** ist ebenfalls vorhanden und nur zur Vereinfachung nicht abgebildet; rote Peaks = CH_2-Gruppen, schwarze Peaks = CH-Gruppen.

Die Anreicherung des Diastereomerengemisches bezüglich eines der Diastereomere erlaubte die Zuordnung der im Gemisch beobachteten Signale zu einer der beiden Verbindungen. Durch die Analyse des Peakmusters konnten die angereicherten Diastereomere als *r*-Diastereomere identifiziert werden. Im Vergleich zum anderen *m*-Diastereomer zeigen die Protonen an den Kohlenstoffzentren C_C und C_E keine diastereotope Aufspaltung. Unter Betrachtung der näheren chemischen Umgebung der C_C- und C_E-Zentren, also unter Vernachlässigung der endständigen *tert*-Butyl- und Benzylgruppe, kann eine Spiegelebene durch diese Zentren gelegt werden, sodass die Protonen dieser Kohlenstoffe diastereotop sind. Durch die unterschiedliche Konfiguration der beiden stereogenen Zentren in den *r*-Diastereomeren werden hier keine diastereotopen Protonen an C_C und C_E gebildet. Der Vergleich der Retentionszeiten der Verbindungen im Gaschromatogramm ermöglichte schließlich die Zuordnung der einzelnen Signale (Schema 4.4.15).

Da es in einem Gemisch aus Monomer **143**, Dimer **215**, Trimer **245** und Tetramer **246** im ^{1}H-NMR-Spektrum zur Überlagerung der Signale der verschiedenen Verbindungen kommt, eignet sich diese Methode nicht zur Analyse eines Reaktionsgemisches. Jedoch wurde eine Unterscheidung der Diastereomere auch im Gaschromatogramm beobachtet, sodass die GC/EI-MS-Analytik als Methode gewählt wurde. Zunächst wurde daher die Genauigkeit dieser Methode analysiert. Hierbei ist anzumerken, dass die Signale im Gaschromatogramm nach einer Detektion mittels eines EI-Massendetektors nicht quantitativen Anteilen der Verbindungen im Gemisch entsprechen. Die Flächen sind zusätzlich abhängig von der Fragmentierung eines Moleküls unter den GC/EI-MS-Bedingungen. Da es sich bei den *m*- und *r*-Diastereomeren von **245** um Isomere (also gleiche molare Masse und Heteroatom-Anteil des Moleküls) kann in erster Näherung von einer vergleichbaren Fragmentierung der beiden Diastereomere ausgegangen werden. Um diese Annahme zu überprüfen und weitere Einflussfaktoren zu untersuchen, wurde eine Reihe an Test-Messungen durchgeführt (Abbildung 4.4.10).

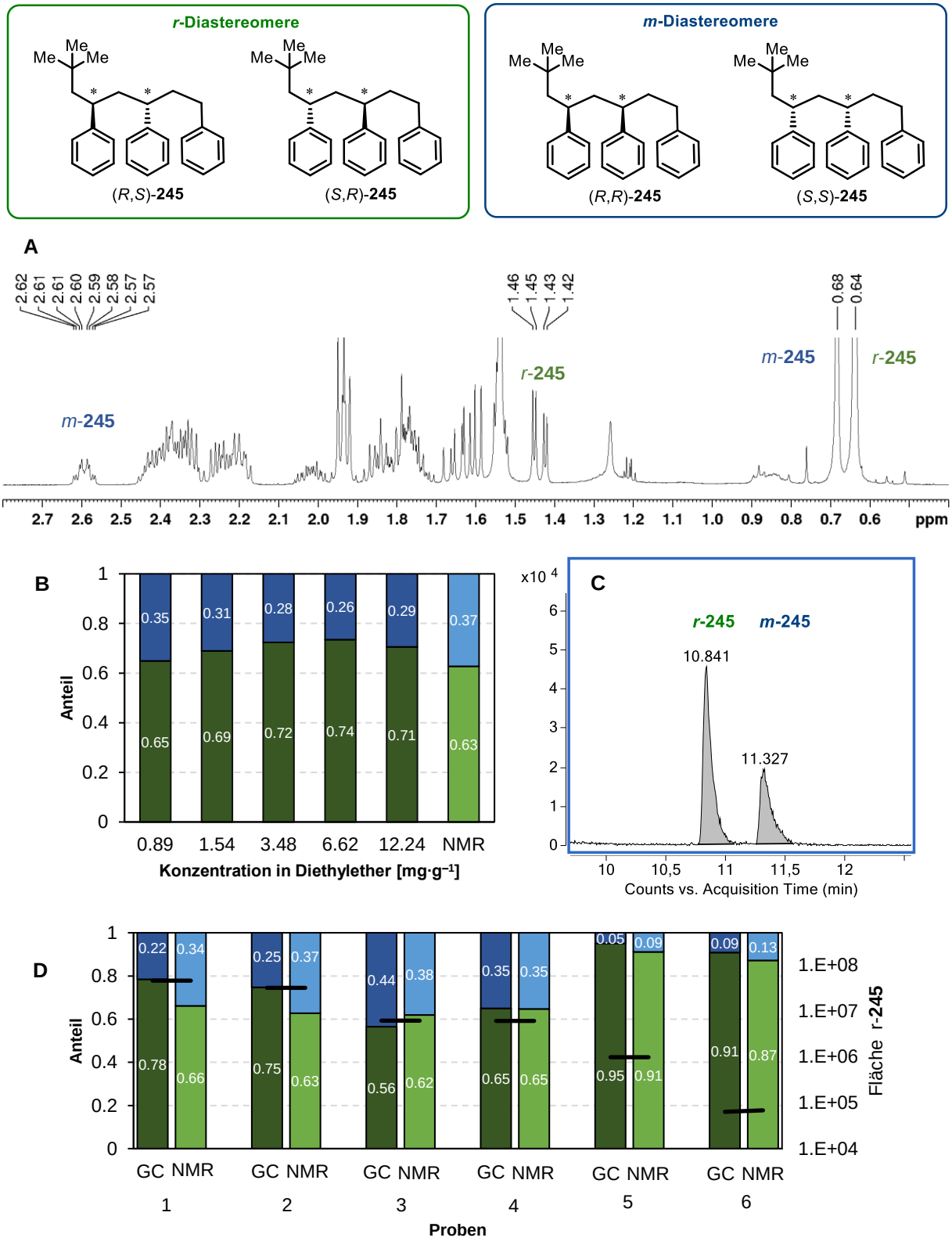


Abbildung 4.4.10: Auswertung der Bestimmung verschiedener *d.r.* mittels GC/EI-MS und Vergleich zu ^{1}H-NMR-Spektroskopie. **A**: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums eines Gemisches von *r*-**245** und *m*-**245** in $CDCl_3$. **B**: Bestimmung des *d.r.* einer Probe von **245** mittels Integration der Flächen im Gaschromatogramm (GC/EI-MS) in unterschiedlichen Konzentrationen der GC-Probe und Vergleich zu mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmtem Verhältnis. **C**: Gaschromatogramm von einem Gemisch von *r*-**245** und *m*-**245** (basisliniengetrennt). **D**: Bestimmung des *d.r.* verschiedener Proben mittels GC/EI-MS und ^{1}H-NMR-Spektrokopie und Vergleich zur integrierten Fläche des *r*-**245**-Diastereomers im Gaschromatogramm. Schwarze Balken geben die absolute Fläche im Gaschromatogramm an und beziehen sich auf die Sekundärachse.

In einem ersten Schritt wurde ein Diastereomerengemisch mit bekanntem *d.r.* (aus ^{1}H-NMR-Messung) in verschiedenen Konzentrationen mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht (B in Abbildung 4.4.10). Die Bestimmung des *d.r.* im ^{1}H-NMR-Spektrum erfolgte dabei durch Vergleich der Integrale der Signale bei 2.60 ppm (C*H* von *r*-**245**) und 1.44 ppm (CH_2 von *m*-**245**). Die konstante Linie im Diagramm B in Abbildung 4.4.10 entspricht dem mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verhältnis. Die Bestimmung des *d.r.* im Gaschromatogramm erfolgte durch Integration der Signale bei 10.841 min (*r*-**245**) und 11.327 min (*m*-**245**), die basisliniengetrennt vorlagen (C in Abbildung 4.4.10). Mit steigender Konzentration der Verbindung **245** im GC-Vial ist dabei eine steigende Abweichung des Diastereomeren-Verhältnisses zu beobachten. Der Anteil der *r*-Diastereomere wird auf Kosten der *m*-Diastereomere überschätzt.

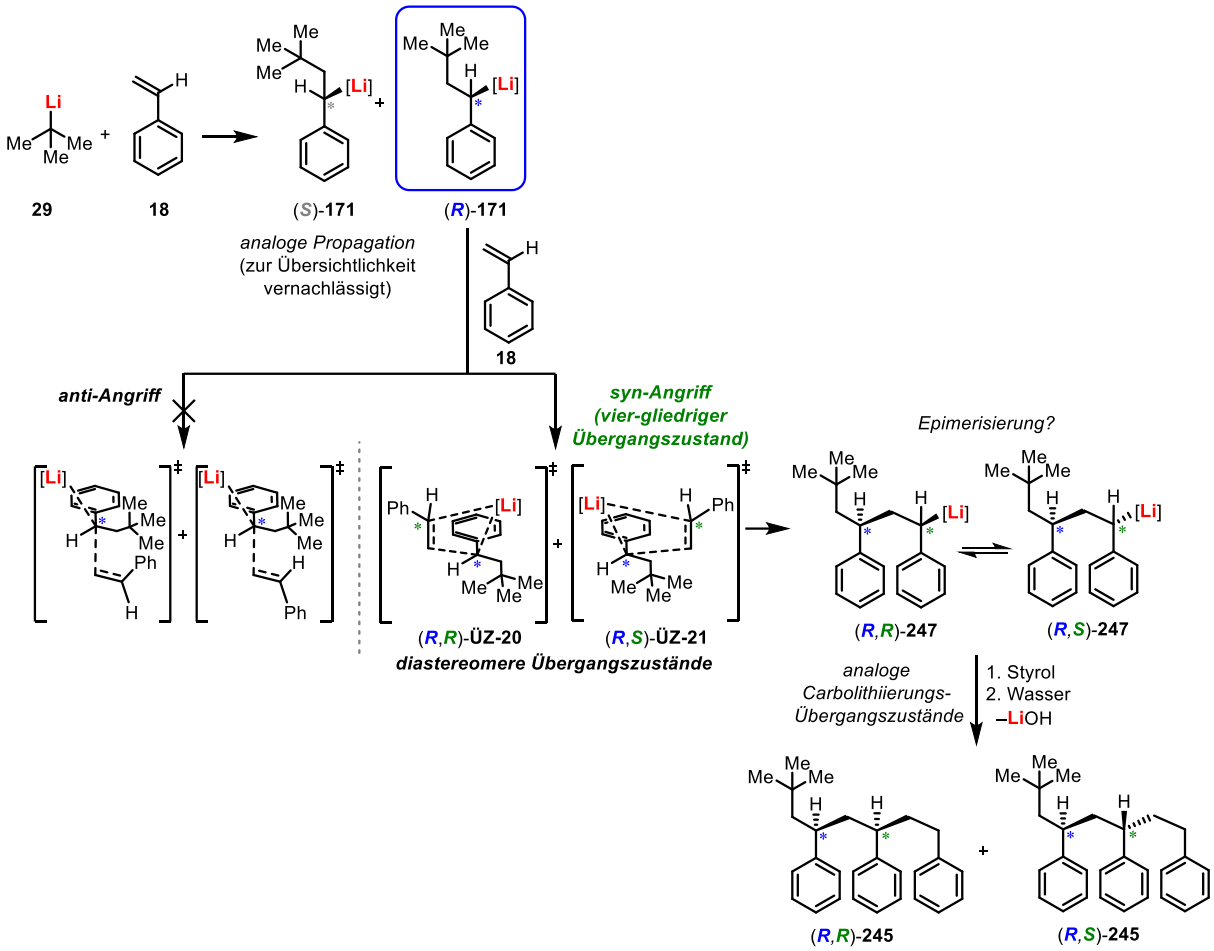
Anschließend wurden weitere Proben mit unterschiedlichen *d.r.* untersucht (D in Abbildung 4.4.10). Auch hier zeigte sich eine Abhängigkeit des mittels GC/EI-MS bestimmten *d.r.* von der Konzentration der Probe. Die im Gaschromatogramm bestimmten Flächen des *r*-**245** sind im Diagramm D in Abbildung 4.4.10 zusätzlich auf der logarithmischen Sekundärachse aufgetragen. Für Größenordnungen der integrierten Flächen von bis zu ca. 10^7 treten vergleichsweise uniforme Abweichungen von den mittels NMR-Spektroskopie bestimmten *d.r.* von ca. ±5 auf. Bei höheren Flächen im Bereich 10^8 werden die Abweichungen zur mittels NMR-Spektroskopie bestimmten *d.r.* größer mit Unterschieden von bis zu +12. Diese Beobachtungen stimmen auch mit der konzentrationsabhängigen Untersuchung des *d.r.* in Diagramm B überein.

Der Einfluss des Verhältnisses der Diastereomere selbst scheint keinen ausgeprägten Einfluss auf das mittels GC/EI-MS bestimmte *d.r.* zu haben, da sowohl hoch angereicherte Proben (Probe 5 und 6) als auch gering angereicherte Proben (Probe 3 und 4) gute Übereinstimmungen mit den NMR-spektroskopisch-ermittelten *d.r.* geben.

Schließlich ist anzumerken, dass auch die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten *d.r.* experimentelle Abweichungen zulassen, die bspw. durch unterschiedliche Basislinien oder überlagernde Signale bei nicht vollständig sauberen Gemischen entstehen können. Besonders hoch angereicherte Proben können die Bestimmung des niedriger vorhandenen Diastereomers erschweren.

Zusammenfassend soll hier geschlussfolgert werden, dass für festgelegte Konzentrationsbereiche die Bestimmung des *d.r.* von Verbindung **245** über GC/EI-MS verlässliche Werte liefern kann. Die integrierten Flächen sollen dabei jedoch nicht die Größenordnung 10^7 übersteigen und Abweichungen des *d.r.* mit Werten kleiner ±5 müssen mit Vorsicht interpretiert werden.

Um den Einfluss von Reaktionsparametern, wie bspw. den verwendeten Liganden, auf die Bildung der Diastereomere von **245** zu verstehen, gibt das folgende Schema 4.4.16 eine Übersicht.



Schema 4.4.16: Übersicht der Bildung der Diastereomere von Verbindung **245**. Die Bildung von (*S*,*X*)-Diastereomeren (X = *S*, *R*) wurde hier zur Übersichtlichkeit vernachlässigt. Die Umgebung des Lithiumkations wird nicht genauer definiert.

Nach der in Kapitel 4.3 untersuchten Initiationsreaktion eines Lithiumalkys [wie *tert*-Butyllithium (**29**)] an Styrol (**18**) bilden sich zwei enantiomere Monoadditionsprodukte (*S*)-**171** und (*R*)-**171**. Zur Übersichtlichkeit wird der folgende Prozess nur mit dem Enantiomer (*R*)-**171** nachvollzogen, läuft aber in analoger Weise auch für (*S*)-**171** ab. Der Propagationsschritt von (*R*)-**171** in der Anordnung eines η_3-koordinierenden Intermediats an ein weiteres Styrol wurde bereits in Schema 4.4.11 für mögliche Anordnungen berechnet. Dabei wurde gefunden, dass der *syn*-Angriff unter Einbeziehung eines viergliedrigen Übergangszustands unter den gewählten quantenchemischen Methoden [M062X/6–311+G(d)] je nach Anordnung mindestens um $\Delta\Delta H^{\neq}$ = 22 kJ·mol^{-1} stabiler ist. Daher ist davon auszugehen, dass der *anti*-Angriff nicht abläuft, sobald ein Lithiumkation am Übergangszustand teilnehmen kann. Aufgrund dieser energetischen Differenz findet nur der *syn*-Angriff statt, sodass die stereochemische Information des Intermediats (*R*)-**171** für das sich durch die C–C-Bindungsknüpfung bildende Stereozentrum (blau in Schema 4.4.16) unter Retention beibehalten wird. Durch die relative Annäherung des Styrols kommt es jedoch zu zwei diastereomeren Übergangszuständen, die die Bildung des „neuen“ Stereozentrums am formal carbanionischen Kohlenstoffs (grün in Schema 4.4.16) definieren. In diesem Schritt könnten Liganden am Lithiumkation die Annäherung von einer oder der anderen Seite bevorzugen, sodass es zur stereochemischen Differenzierung von (*R*,*R*)-**ÜZ-20** und (*R*,*S*)-**ÜZ-21** in unterschiedlichen Verhältnissen kommt. Nach einem weiteren analog ablaufenden Carbolithierungsschritt wird das Triadditionsprodukt **245** gebildet, das schließlich vergleichsweise einfach mit molekularchemischen Analysemethoden wie NMR-Spektroskopie

oder GC/EI-MS bezüglich seines *d.r.* analysiert werden kann. Der Annahme folgend, dass auch in diesem nächsten Carbolithiierungsschritt erneut unter Einbeziehung des Lithiumkations kein *anti*-Angriff möglich ist, wird die stereochemische Information des zweiten Stereozentrums bereits in den diastereomeren Übergangszuständen (*R*,*R*)-**ÜZ-20** und (*R*,*S*)-**ÜZ-21** festgelegt.

Die bisher angeführten Überlegungen gelten jedoch nur unter der Annahme eines stereostabilen carbanionischen Kohlenstoffzentrums. Da die hier betrachteten Benzylanionen durch die bereits diskutierte Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring einen hohen sp^2-Charakter des carbanionischen Kohlenstoffs aufweisen, sind sie oft inversionslabil. Jedoch wurde gezeigt, dass Benzylanionen, deren Lithiumkation bspw. durch Substituenten am carbanionischen Kohlenstoff fixiert sind, hohe Epimerisierungsbarrieren aufweisen (Abbildung 4.4.11).[297] Daher ist anzunehmen, dass ein Kontakt-Ionenpaar, das einen festen Li–C-Kontakt aufweist, bei den tiefen Temperaturen bei denen die Polymerisation in polaren Lösungsmitteln ablaufen, stereostabil ist. Falls dies nicht der Fall ist, könnte der Ligand dennoch einen Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Epimerisierung der Carbolithiierungsprodukte (*R*,*R*)-**247** und (*R*,*S*)-**247** oder deren Übergangszustände haben. Auch hierfür wäre ein Kontakt von carbanionischem Kohlenstoff und Lithiumkation nötig. Außerdem wäre fraglich, ob die Einstellung des Gleichgewichts vor der schnellen Carbolithiierung bereits vollständig abgelaufen ist. So könnte eine Stereoanreicherung zumindest zum Teil noch einen Einfluss im nächsten Additionsprodukt zeigen.

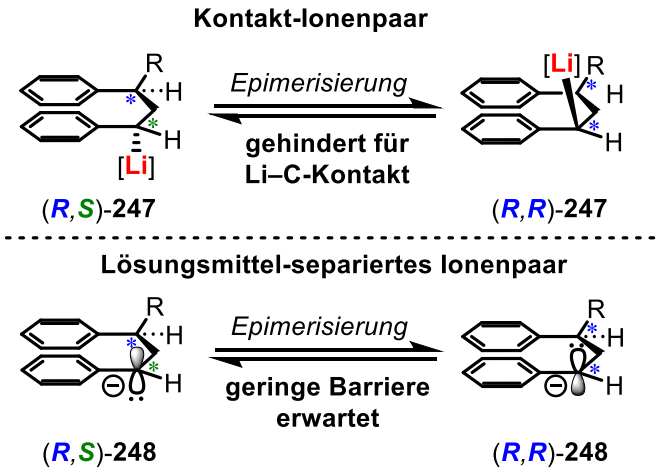
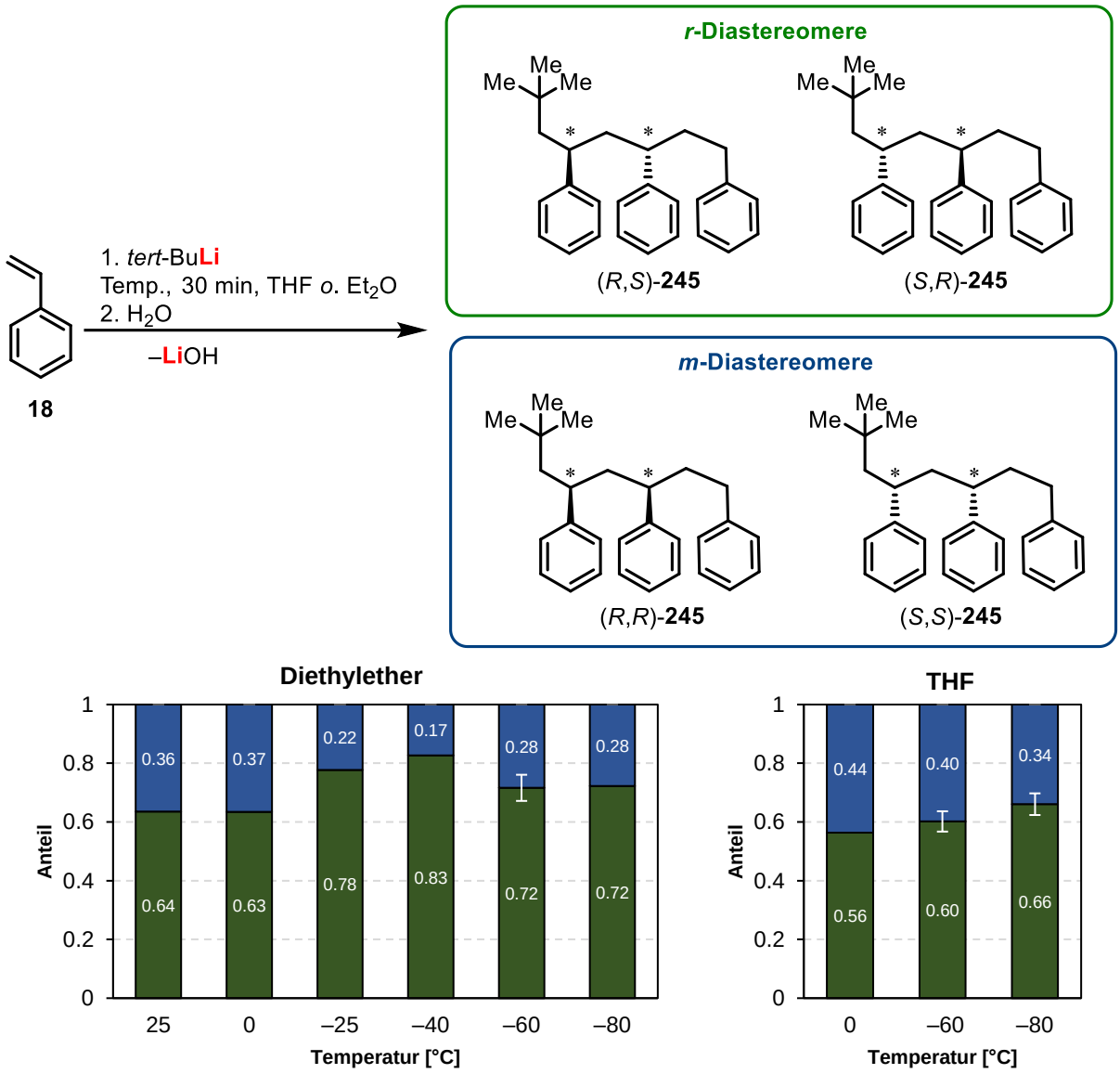


Abbildung 4.4.11: Überlegungen zu erwarteten Epimerisierungsbarrieren für **247** und **248** (R = *tert*-Bu).

Falls ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar vorliegt, ist anzunehmen, dass das gebildete Benzylanion inversionslabil ist. Daher kann eine Epimerisierung von (*R*,*R*)-**248** und (*R*,*S*)-**248** stattfinden.

Aus diesen angestellten Überlegungen kann gefolgert werden, dass eine stereochemische Anreicherung eines der beiden Diastereomere von **245** ein guter Hinweis auf das Vorliegen von Kontakt-Ionenpaaren im Propagationsmechanismus sind. Entweder durch einen Liganden-Einfluss im Übergangszustand oder durch Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichts von (*R*,*R*)-**247** und (*R*,*S*)-**247** kommt es bei vorliegenden Kontakt-Ionenpaaren zur Stereodifferenzierung von (*R*,*R*)-**245** und (*R*,*S*)-**245**. Im Falle von vorliegenden Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren, ist von einer Inversionsinstabilität des carbanionischen Kohlenstoffzentrums und *syn*- und *anti*-Angriffs-Übergangszuständen auszugehen, die zu einem nicht bzw. gering angereichertem Diastereomerenpaar von **245** führen.

Zur Validierung der Methodik und dieser Hypothese wurde in einem ersten Experiment der Einfluss der Temperatur auf das Diastereomeren-Verhältnis von **245** in THF und Diethylether untersucht (Schema 4.4.17). Dazu wurde *tert*-Butyllithium bei ausgewählten Temperaturen zu einer Lösung von Styrol in Diethylether oder THF gegeben. Nach einer Rührzeit von 30 Minuten wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert.



Schema 4.4.17: Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf das Diastereomeren-Verhältnis von **245** in Diethylether (links) und THF (rechts). Bestimmung der *d.r.* durch Integration der Flächen im Gaschromatogramm. Angegebene Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung. Die zugrundliegenden Daten wurden doppelt bestimmt.

Dabei sind temperaturabhängige Trends außerhalb der Fehlergrenze von ±5 zu beobachten, sodass die Analyse des *d.r.* von **245** mittels GC/EI-MS verlässliche vergleichbare Ergebnisse liefert. In beiden Lösungsmitteln werden über den beobachteten Temperaturverlauf bevorzugt *r*-Diastereomere gebildet. Besonders in THF wird bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 0 °C ein geringes Diastereomeren-Verhältnis von 56:44 beobachtet, das bei tieferen Temperaturen auf bis zu 66:34 (±3:3) ansteigt. Innerhalb der Fehlergrenze ist also nur ein geringer Einfluss auf das Diastereomeren-Verhältnis zu beobachten. In Diethylether werden

bei „hohen“ Temperaturen (25 °C bzw. 0 °C) vergleichbare Diastereomeren-Verhältnisse wie in THF bei −80 °C erhalten. Diese steigen bei Abkühlung auf –40 °C auf ein vergleichsweise hohes Diastereomeren-Verhältnis von 83:17 an, wobei bei –80 °C wieder eine Abnahme auf 72:28 zu beobachten ist. Hier ist jedoch anzumerken, dass in Diethylether bei tiefen Temperaturen nur eine langsame Propagation abläuft und daher nur wenig Triadditionsprodukt gebildet wurde. Zur Validierung des beobachteten Verlaufs sollten Mehrfachbestimmungen der experimentellen Daten in zukünftiger Forschung durchgeführt werden. Auch die Tatsache der langsamen Propagation in Diethylether könnte auf das geringe Vorliegen einer anderen Spezies bei –80 °C hindeuten, die für die verringerten *d.r.* verantwortlich ist.

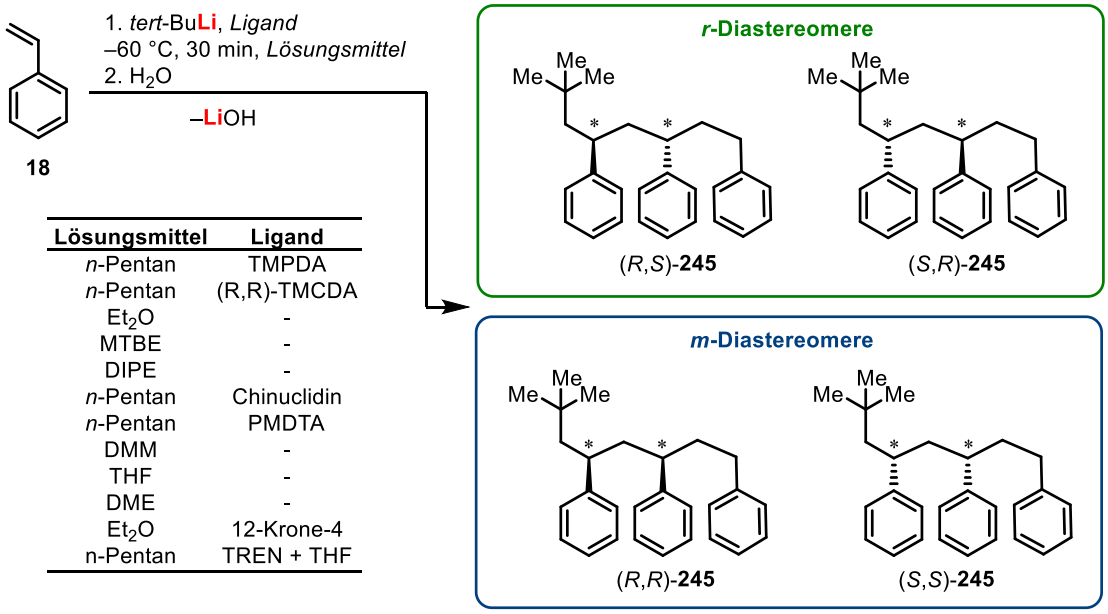
Die beobachtete Temperatur-Abhängigkeit des Diastereomeren-Verhältnisses von **245** deutet jedoch auf kinetische Effekte oder thermodynamische Gleichgewichte während der Reaktion hin. So könnten entweder die jeweiligen Barrieren der Übergangszustände (*R*,*R*)-**ÜZ-20** und (*R*,*S*)-**ÜZ-21** durch die Änderung der Temperatur beeinflusst werden oder die Gleichgewichtslage zwischen (*R*,*R*)-**247** und (*R*,*S*)-**247** temperaturabhängig sein. Diese Beobachtung legt eine vielversprechende Basis für weitere Einblicke in den Mechanismus mittels Liganden-abhängiger Untersuchungen des *d.r.* von **245**.

Auch hier wird bereits innerhalb des Temperaturverlaufs im Lösungsmittel THF eine geringere Anreicherung des *r*-Diastereomers im Vergleich zum Lösungsmittel Diethylether beobachtet. Zur weiteren Analyse dieser Beobachtung wurde die Bildung des Triadditionsproduktes **245** im Folgenden in weiteren Lösungsmitteln bzw. in Gegenwart weiterer polarer Liganden untersucht (Schema 4.4.18).

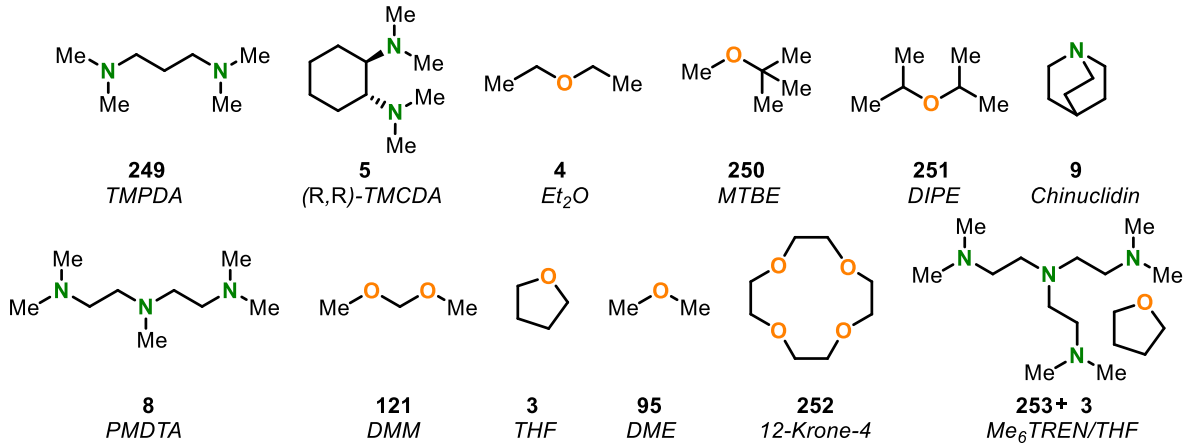
Nach einem analogen Vorgehen wurde *tert*-Butyllithium bei –60 °C zu einer Lösung aus Styrol (1.00 Äq. bzw. 3.00 Äq.) in einem Lösungsmittel bzw. Liganden/Lösungsmittel-Gemisch gegeben. Die gewählte Temperatur von –60 °C stellt dabei die optimale Temperatur dar, um eine vergleichsweise hohe Diastereomeren-Anreicherung zu gewährleisten bei gleichzeitig hohen (aber nicht zu hohen) Reaktionsgeschwindigkeiten für die ausgewählten Lösungsmittel/Liganden-Kombinationen. Die gewählten Liganden entsprechen vor allem denen, die in Kapitel 4.1 zu Festkörperstrukturen des Intermediats **31** führten.

Die in Schema 4.4.18 erhaltenen Diastereomeren-Verhältnisse wurden teilweise bereits doppelt bzw. dreifach bestimmt und zeigen erneut Trends, die außerhalb der Fehlergrenze von ±5 diskutiert werden dürfen. In Gegenwart der hier untersuchten Liganden-Kombinationen wird erneut stets das *r*-**245** Diastereomer bevorzugt, was mit der bevorzugten Bildung von syndiotaktischen bzw. ataktischen Polystyrolen übereinstimmt.[17]

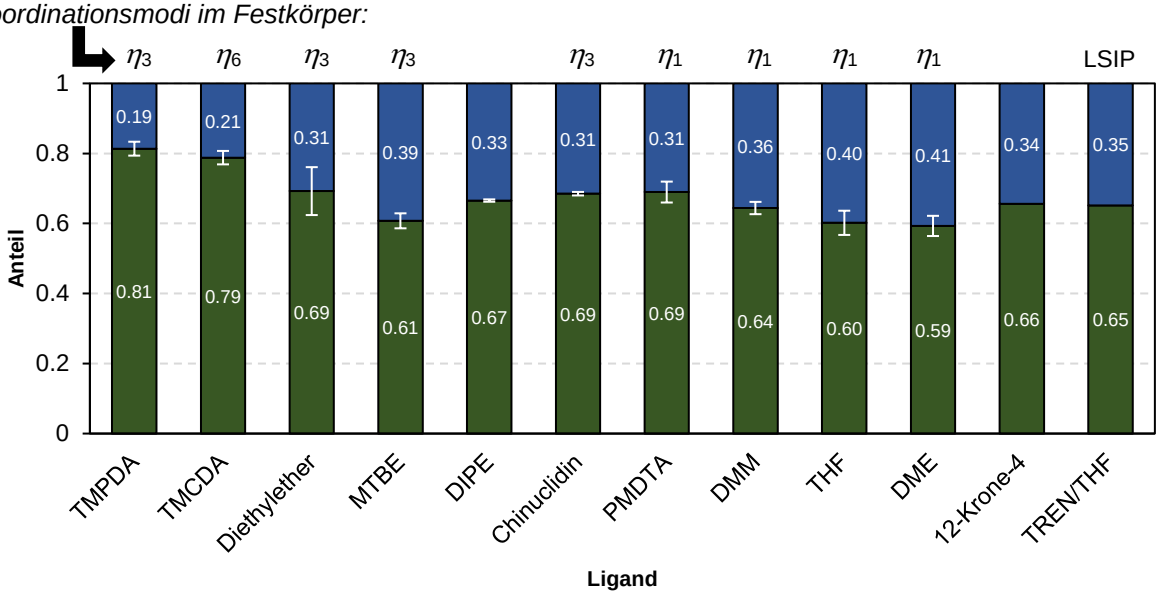
Eine besonders hohe Anreicherung von *r*-**245** mit bis zu 80% konnte mit TMPDA und (*R*,*R*)-TMCDA erhalten werden. Diese Werte konnten zusätzlich mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Aufgrund überlagernder Signale musste hier jedoch das Signal bei 1.44 ppm (*r*-**245**) mit dem Signal bei 0.68 ppm (*m*-**245**) verglichen werden. So wurde ein *d.r.* von 80:20 für **245** in Gegenwart von TMPDA und ein *d.r.* von 86:14 in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA erhalten. Bei diesen Liganden handelt es sich um bidentate Amin-Liganden, die stark an das Lithiumkation binden. Es ist also wahrscheinlich, dass für diese Liganden ein Kontakt-Ionenpaar vorliegt. Diese Beobachtungen folgen Überlegungen aus Schema 4.4.16, nachdem Kontakt-Ionenpaare im Propagationsprozess der anionischen Styrol-Polymerisation zu angereicherten Diastereomeren-Verhältnissen führen sollten.



Lösungsmittel	Ligand
n-Pentan	TMPDA
n-Pentan	(R,R)-TMCDA
Et_2O	-
MTBE	-
DIPE	-
n-Pentan	Chinuclidin
n-Pentan	PMDTA
DMM	-
THF	-
DME	-
Et_2O	12-Krone-4
n-Pentan	TREN + THF



Koordinationsmodi im Festkörper:



Schema 4.4.18: Untersuchung des Einflusses verschiedener Liganden auf das Diastereomerenverhältnis von **245**. Die Variationen der Liganden und Lösungsmittel sind in der Tabelle angegeben. Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung. Bestimmung der *d.r.* durch Integration der Flächen im Gaschromatogramm. Einfach bestimmte *d.r.*: Diethylether, 12-Krone-4, TREN/THF; zweifach bestimmte *d.r.*: (*R*,*R*)-TMCDA, Chinuclidin, PMDTA, DMM, THF, DME; dreifach bestimmte *d.r.*: TMPDA, MTBE, DIPE.

Dabei kann zu diesem Zeitpunkt nicht festgestellt werden, ob dies auf eine Differenzierung der Übergangszustände (*R*,*R*)-**ÜZ-20** und (*R*,*S*)-**ÜZ-21** zurückzuführen ist oder ob die Liganden zu einer thermodynamischen Bevorzugung eines der Additionsprodukte (*R*,*R*)-**247** und (*R*,*S*)-**247** führen. Um diese Frage zu klären, könnte in zukünftiger Forschung ein solches lithiiertes Diadditionsprodukt **247** synthetisiert werden und dessen stereochemische Stabilität mit den Liganden TMPDA bzw. (*R*,*R*)-TMCDA mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Die monodentaten Liganden Diethylether, DIPE und Chinuclidin führen zu weniger angereicherten *d.r.* von **245**. Hier soll zuerst auf den vergleichsweise großen Fehler bei der Bestimmung des *d.r.* von **245** in Gegenwart von Diethylether eingegangen werden. Zum saubereren Vergleich sollten hier in zukünftiger Forschung weitere Bestimmungen des *d.r.* unter analogen experimentellen Bedingungen durchgeführt werden. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte das *d.r.* jedoch auch auf 69:31 bestimmt werden. Die Fehler bei der zweifach bzw. dreifach Bestimmung des *d.r.* von **245** in Gegenwart von DIPE bzw. Chinuclidin sind gering und auch das mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmte *d.r.* in Gegenwart von Chinuclidin stimmt mit 69:31 mit dem mittels GC/EI-MS bestimmten *d.r.* überein. Für diese Liganden kann daher auch von einem Vorliegen als Kontakt-Ionenpaar während des Propagationsprozesses ausgegangen werden, sodass der Ligand eine Auswirkung auf die Bildung des stereogenen Zentrums haben könnte. Die im Vergleich zu TMPDA und (*R*,*R*)-TMCDA geringere Diastereomeren-Anreicherung kann entweder auf einen geringeren sterischen Anspruch im Übergangszustand oder thermodynamische Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen (*R*,*R*)-**247** und (*R*,*S*)-**247** zurückgeführt werden. Auch ein flexibleres System aufgrund dieser monodentanten Liganden ist denkbar.

Für die Reaktion in MTBE würde aufgrund vergleichbarer Ligandenstärke zu Diethylether ein vergleichbares *d.r.* von **245** erwartet werden. Quantenchemische Rechnungen, die im Detail in Kapitel 4.5 besprochen werden, zeigten, dass der sterische Anspruch des MTBE-Liganden im Übergangszustand vermutlich zu groß ist, um eine direkte Addition an das Intermediat mit zwei MTBE-Liganden zu ermöglichen. Erst unter Verlust eines sterisch anspruchsvollen MTBE-Liganden konnten Übergangszustände gefunden werden. Daher wird hier die geringe Diastereomeren-Anreicherung in Gegenwart dieses Liganden auf einen geringen sterischen Anspruch im Übergangszustand durch nur einen vorhandenen Liganden begründet.

Alle bisherigen Liganden für die eine Festkörperstruktur des Monoadditionsprodukts erhalten werden konnte, zeigten eine η_3- bzw. η_6-Koordiniation des carbanionischen Restes an das Lithiumkation. Dies zeigt die vergleichsweise schlechtere Donationsfähigkeit dieser Liganden und ist ein zusätzlicher Hinweis für das Vorliegen eines Kontakt-Ionenpaares im Propagationsprozess.

Der tridentate Ligand PMDTA zeigt eine geringere Diastereomeren-Anreicherung von **245** im Vergleich zu den bidentaten Liganden TMPDA und (*R*,*R*)-TMCDA, was im ersten Augenblick kontraintuitiv erscheint. Auch das *d.r.* konnte nicht mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden, da es zur Polymerisation unter den Reaktionsbedingungen kam. Diese Beobachtungen lassen den Schluss eines anderen Propagationsmechanismus zu. Besonders im Vergleich der Festkörper-Strukturen wird mit dem Liganden PMDTA eine η_1-Koordination des carbanionischen Restes an das Lithiumkation beobachtet. Diese Beobachtungen könnten auf das Vorhandensein von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren während des Propagationsprozesses hindeuten. Im Besonderen muss das hier erhaltene *d.r.* mit Vorsicht betrachtet werden. Da es bereits zur Polymerisation kam, kann das *d.r.* künstlich verzerrt sein, da mit der hier gewählten Analyse-Methode nur die „langsamer“ propagierenden Ketten

untersucht werden. Diese werden mit hoher Wahrscheinlichkeit eher über langsamere Kontakt-Ionenpaare gebildet worden sein, die wiederum zu höher angereicherten *d.r.* führen, als die Polymerkette selbst.

Die Liganden THF und DME führen innerhalb der betrachten Fehlergrenze zu den geringsten *d.r.* von 60:40. Die Bestimmung des *d.r.* mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigte diesen Wert für DME, für THF konnte aufgrund einer beobachteten Polymerisation über diese Methode kein *d.r.* bestimmt werden. Auch mit THF und DME wurde ein η_1-koordinierendes Intermediat gebildet. Wie bereits gezeigt wurde, ist eine direkte Addition an dieses Intermediat unwahrscheinlich. Mit den hier beobachteten geringen *d.r.* und der bereits beschriebenen hohen Reaktivität ist die Annahme der Propagation über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare am wahrscheinlichsten.

Der Ligand DMM führt zu einem intermediären *d.r.* von 64:36 (bzw. 66:34 im ^{1}H-NMR-Spektrum). Dieser Wert könnte auf eine verringerte Donorstärke des Liganden im Vergleich zu THF und DME zurückgeführt werden, sodass eine Propagation über eine Mischung aus Kontakt-Ionenpaaren und Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren ablaufen könnte. Während das gebildete η_1-koordinierende Intermediat für eine Propagation über freie Ionenpaare spricht, deutet die Beobachtung der selektiven Monoaddition in diesem Lösungsmittel eher auf eine Propagation über Kontakt-Ionenpaare hin. Innerhalb der Fehlergrenze von ±5 bezüglich des *d.r.* soll hier jedoch keine genaue Zuordnung zu einem der beiden Propagationsmechanismen vorgenommen werden.

Abschließend wurde das Triadditionsprodukt **245** jeweils in Gegenwart von 12-Krone-4 bzw. TREN/THF dargestellt, um ein freies Ionenpaar zu simulieren. Da jedoch keine Festkörperstruktur mit 12-Krone-4 erhalten werden konnte und das Vorliegen von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren für die Kombination TREN/THF bisher nicht in Lösung bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 4.1.4), kann nicht mit Sicherheit von einem freien Ionenpaar unter diesen Bedingungen ausgegangen werden. Dennoch konnten geringe *d.r.* von ca. 65:35 erhalten werden. Diese sollten in zukünftiger Forschung mittels Mehrfachbestimmungen validiert werden und können die Hypothese der Propagation über freie Ionen in polaren Lösungsmitteln weiter unterstützen.

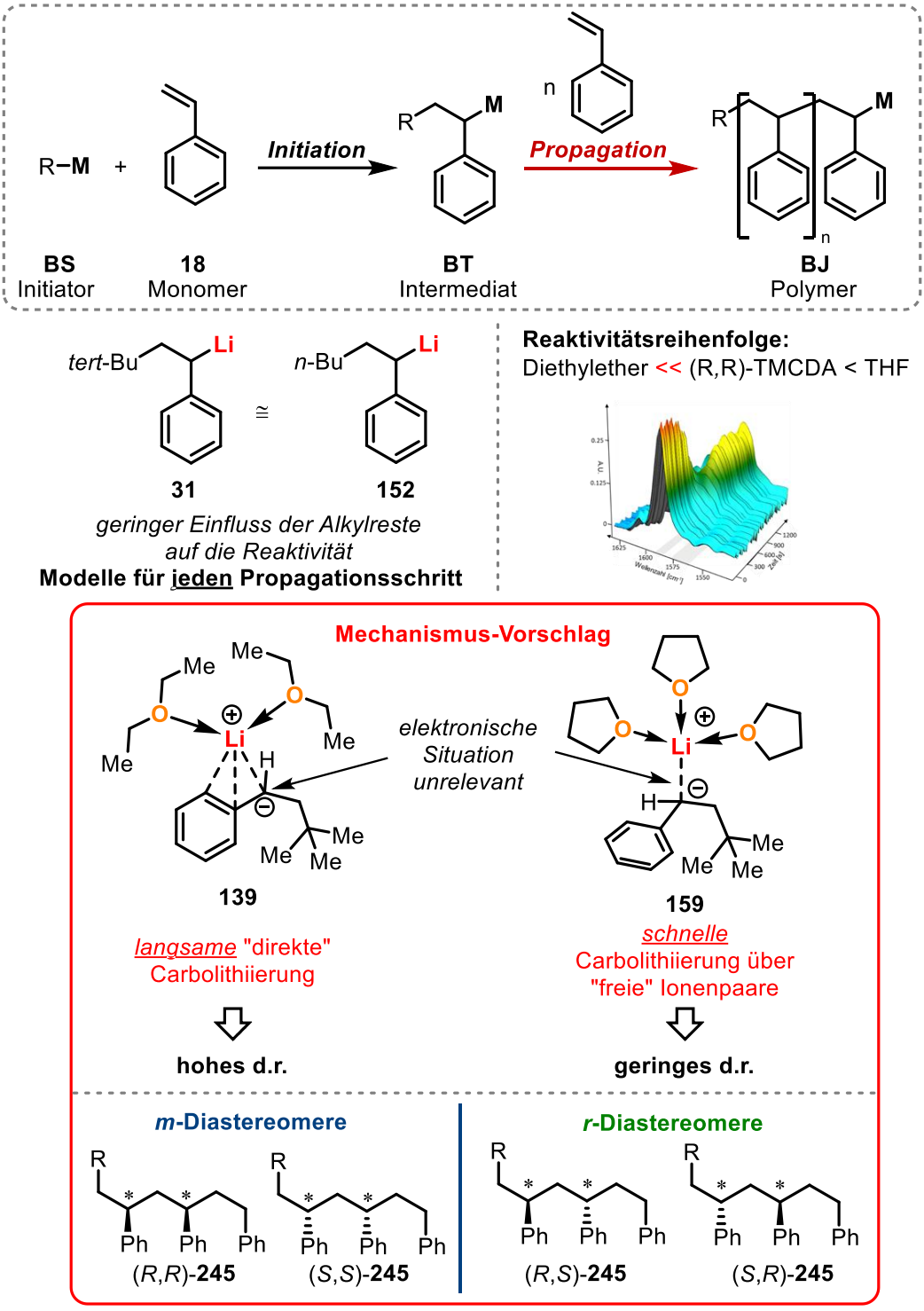
Auch sollte in zukünftiger Forschung der Einfluss des Fortschritts der Polymerisation auf das Diastereomeren-Verhältnis untersucht werden. Unter den hier gewählten Bedingungen sollte sichergestellt werden, dass mit allen gewählten Liganden Triadditionsprodukt gebildet wurde. Während jedoch beispielsweise in Diethylether kein Tetraadditionsprodukt gebildet wurde, kam es mit PMDTA oder in THF bereits zur Polymerisation. Falls die Propagation über gemischte Mechanismen (Kontakt-Ionenpaare und Lösungsmittel-separierte Ionenpaare) abläuft, werden mit der hier gewählten Methode jeweils nur die schnellen bzw. langsamen Propagationsschritte analysiert.

Außerdem kommt es bei den Reaktionen in *n*-Pentan in Anwesenheit der Amine zur Feststoffbildung. Zur Untersuchung, ob diese einen Einfluss auf das gebildete *d.r.* von **245** hat, wurde bereits eine weitere Reaktion in Anwesenheit von TMPDA in höherer Verdünnung (*n*-Pentan 5.00 mL statt 1.00 mL) durchgeführt. Es wurde ein vergleichbares *d.r.* von 84:16 mittels GC/EI-MS bestimmt. Dennoch sollte der Effekt der Feststoffbildung in zukünftiger Forschung untersucht werden.

Auch weitere Ligandensysteme, wie bspw. der sterisch anspruchsvolle tridentate chirale Ligand **163** könnten verwendet werden.

Wie ist der mechanistische Ablauf der Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen polaren Lösungsmitteln?

In diesem Kapitel konnten ergänzende Einblicke in den Mechanismus der Propagation der anionischen Styrol-Polymerisation erarbeitet werden. Der Vergleich der Carbolithiierungsreaktivität von zwei isolierten Intermediaten der anionischen Styrol-Polymerisation initiiert mit unterschiedlichen Lithiumalkyl-Initiatoren zeigte, dass das Kettenende (Lithiumalkyl-Substituent bzw. Polymerkette) einen geringen Einfluss auf die Propagationsgeschwindigkeit hat.

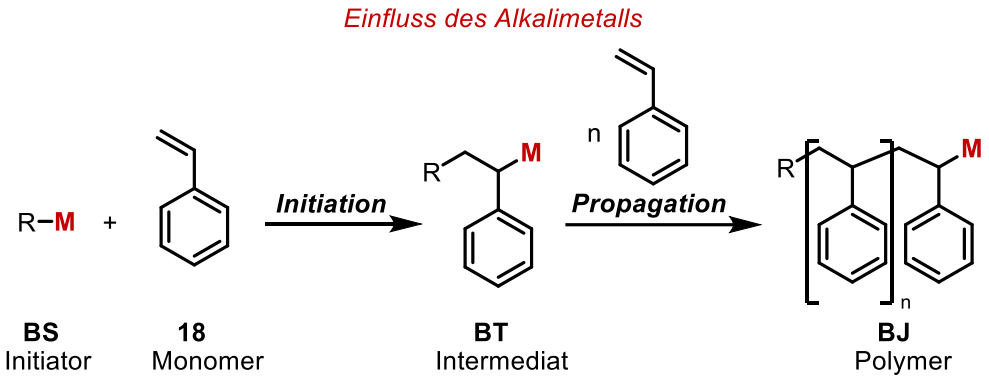


Schema 4.4.19: Fazit dieses Kapitels.

Daher können die in dieser Arbeit isolierten Intermediate als Modell für jede Propagationsreaktion entlang der Polymerkette dienen. Die Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Propagationsgeschwindigkeit mittels in situ *FT-IR-Spektroskopie ermöglichte die Vervollständigung der relativen Barrieren der Initiations- und Propagationsreaktion in ausgewählten Lösungsmitteln. Dabei wurde gefunden, dass die Monoaddition in Diethylether nicht auf eine schnelle Initiation, sondern im Besonderen auf eine langsame Propagationsreaktion zurückzuführen ist. Die Ergänzung dieser Beobachtungen mittels DFT-Rechnungen begründete die Hypothese, dass nicht die elektronische Situation der isolierten Intermediate verantwortlich für die beobachtete Reaktivität ist. Vielmehr entscheidet der jeweilige Übergangszustand über die Reaktivität. Dabei wurde gefunden, dass die direkte Addition an ein* η_3*-koordinierendes Intermediat eine realistische Mechanismus-Hypothese für moderat-polare Lösungsmittel ist. In polareren Lösungsmitteln müssen andere Effekte zum Tragen kommen, wobei die Propagation über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare hier als wahrscheinlichste Hypothese identifiziert wurde. In einem finalen Schritt wurde diese Hypothese mittels der Verwendung der stereochemischen Analyse des Triadditionsprodukts* ***245*** *bestätigt. Nach Isolierung und Analyse der verschiedenen Diastereomere dieser Verbindung konnte der Einfluss verschiedener Liganden auf dessen* d.r. *untersucht werden. Ein geringes* d.r. *wird hier als Hinweis auf das Vorliegen von freien Ionenpaaren während des Propagationsprozesses gedeutet.*

4.5. Isolierung der Monoadditionsprodukte der anionischen Polymerisation mit schweren Alkalimetallhomologen

In diesem Kapitel sollen die bisherigen Studien zum Mechanismus der anionischen Styrol-Polymerisation initiiert durch Lithiumalkyle nun auf andere Alkalimetalle ausgeweitet werden (Schema 4.5.1).



Schema 4.5.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Der Einfluss schwerer Alkalimetallhomologe auf die anionische Styrol-Polymerisation. R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

Auch hier stellt erneut die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation eine zentrale Schlüssel-Rolle dar, auf deren Basis die Reaktivität der aktiven Kette verstanden werden soll. Insbesondere die Reaktivität der Propagationsreaktion in Abhängigkeit von den verschiedenen Alkalimetallkationen Lithium, Natrium und Kalium wird hier untersucht. Dieses Kapitel widmet sich also der Frage:

Welchen Einfluss haben verschiedene Alkalimetalle auf die Propagation der anionischen Polymerisation?

4.5.1. Synthese und Charakterisierung von Monoadditionsprodukten mit schweren Alkalimetallen

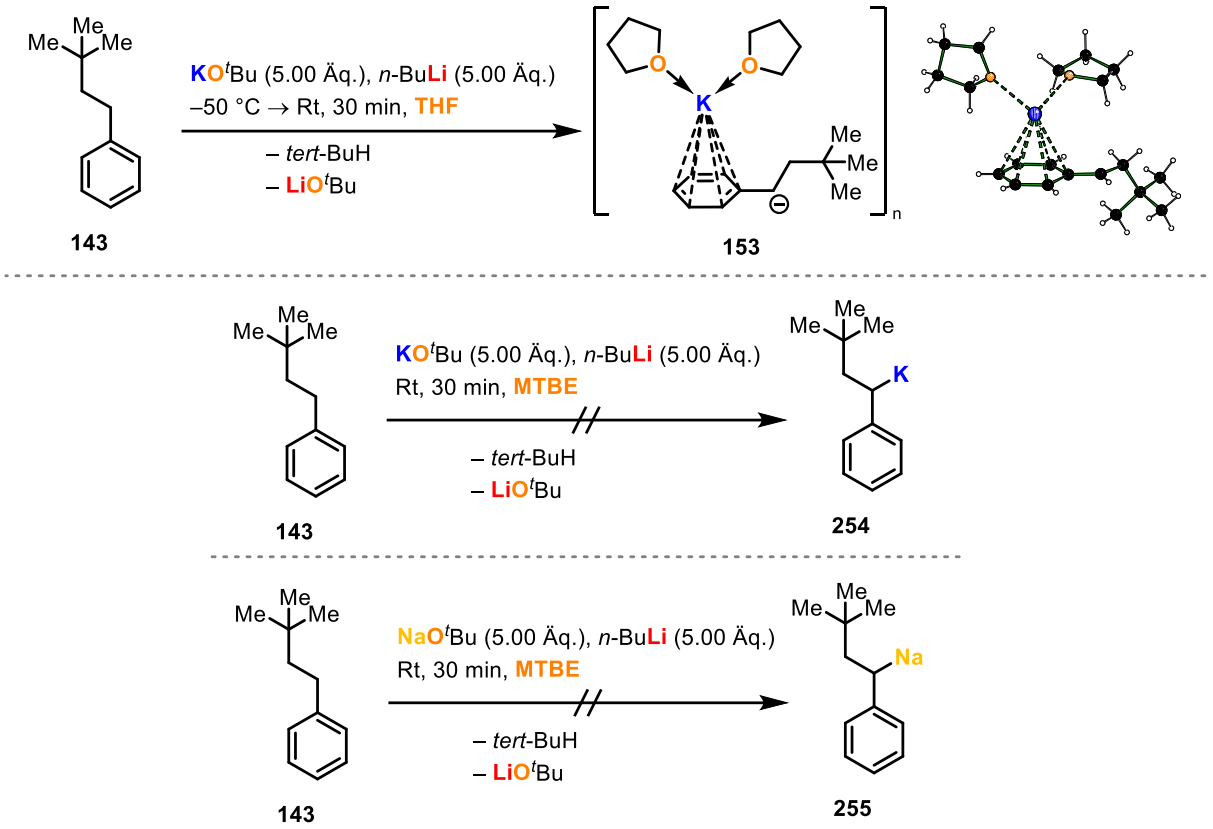
Um ein Intermediat der anionischen Styrol-Polymerisation mit einem anderen Alkalimetall herzustellen, muss ein Natrium- bzw. Kaliumkation eingeführt werden. Die Einführung von schweren Alkalimetallen verläuft klassischerweise über einen der drei Wege:[298]

A) Direkte Metallierung durch Deprotonierung mit Kalium- oder Natrium-Amiden[299] oder *Lochmann-Schlosser*-Basen,[258,260,261,300]

B) Direkte Metallierung mit Natrium- oder Kalium-Metall,[298,301]

C) Transmetallierung von Organolithiumverbindungen mit Natrium- oder Kalium-Alkoxiden.[261,302]

Da in Kapitel 4.1.2 das Monoadditionsprodukt **143** bereits erfolgreich mit einem *Lochmann-Schlosser*-Basen-System metalliert werden konnte, sollte diese Reaktion zunächst auf andere etherische Lösungsmittel ausgeweitet werden (Schema 4.5.2). Entsprechend der in Kapitel 4.1.2 erarbeiteten optimierten Bedingungen wurde die Metallierung von **143** mit einem *Lochmann-Schlosser*-Basen-Gemisch aufbauend auf KO^{t}Bu und NaO^{t}Bu in MTBE durchgeführt. Jedoch konnte bei keiner der Reaktionslösungen eine Rotfärbung beobachtet werden, sodass die Bildung eines Benzylanions ausgeschlossen werden kann. Es wird daher angenommen, dass sich in MTBE aus den Kombinationen KO^{t}Bu/NaO^{t}Bu und *n*-BuLi keine Superbase bildet.

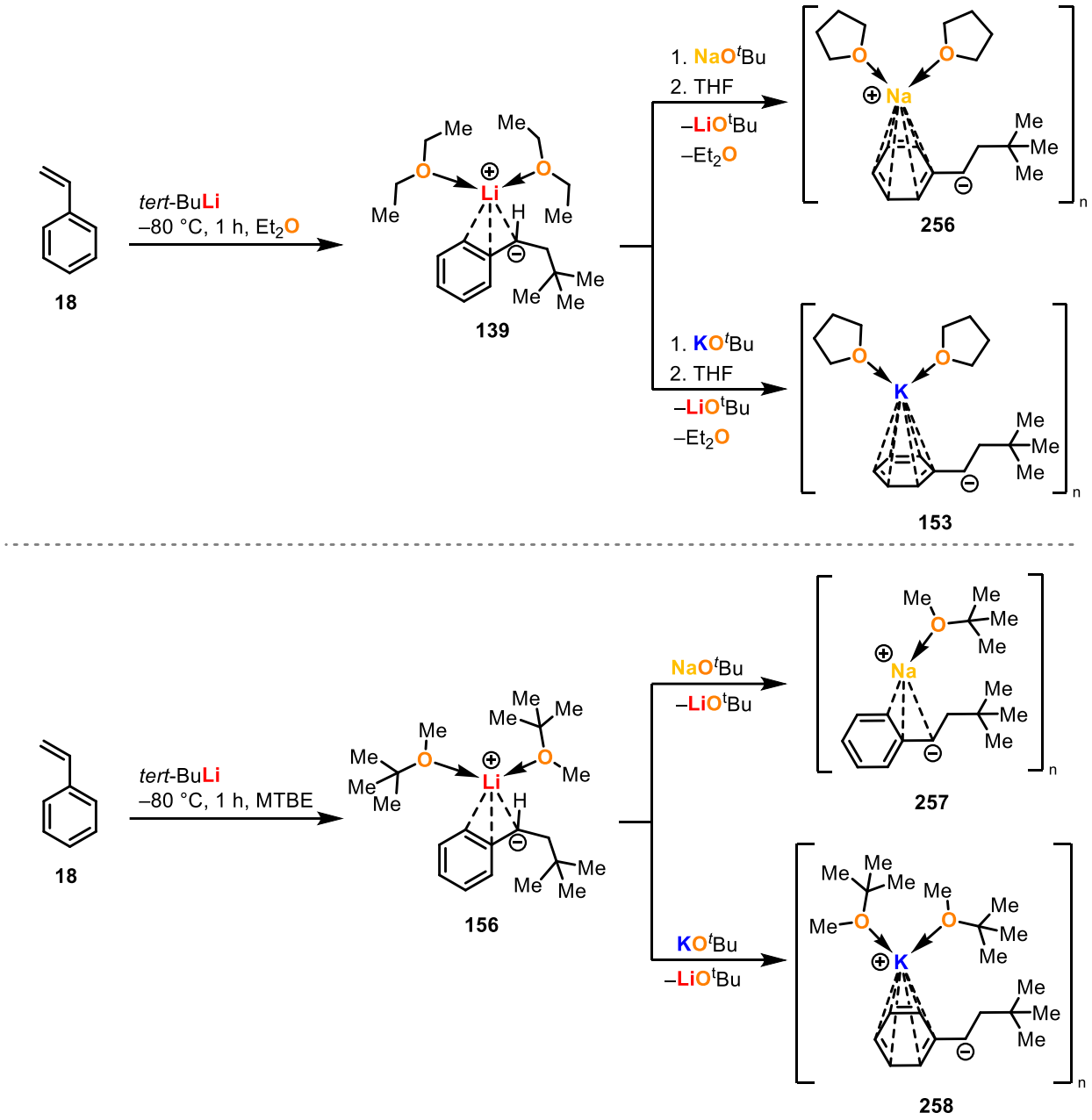


Schema 4.5.2: Erfolgreiche Metallierung von **143** mit *Lochmann-Schlosser*-Base in THF (oben, siehe Kapitel 4.1.2) und unerfolgreiche Metallierungen in MTBE (unten).

Da die Übertragung der Metallierung von **143** nicht ohne Weiteres auf andere etherische Lösungsmittel übertragen werden kann, wurde ein anderer Ansatz zur Einführung der schweren Alkalimetallhomologe in das Intermediat der anionischen Styrol-Polymerisation gewählt.

Wie in Kapitel 4.1 und 4.3.1 beschrieben wurde, lässt sich die Styrol-Polymerisation in ausgewählten etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether und MTBE nach der Initiationsreaktion stoppen, sodass ein reaktives lithiiertes Intermediat erhalten wird. Diese Verbindung eröffnet die Möglichkeit der Transmetallierung des Lithiumkations zu einem Natrium- bzw. Kaliumkation mittels KO^{t}Bu und NaO^{t}Bu entsprechend Ansatz C). Da auch bereits gezeigt wurde (Kapitel 4.1.4), dass Liganden-Austausch-Reaktionen startend vom Intermediat **139** möglich sind, können durch Zugabe stärker donierender Liganden ebenfalls Intermediate mit schweren Alkalimetallen in Abhängigkeit verschiedener Additive hergestellt werden.

Daher wurde entsprechend der beschriebenen Vorschrift das Monoadditionsprodukt in Diethylether bzw. MTBE hergestellt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde anschließend bei –80 °C zu KO^{t}Bu und NaO^{t}Bu gegeben und ggfs. THF zugegeben (Schema 4.5.3). Experimentelle Details können Kapitel 6.2.7.3 entnommen werden.



Schema 4.5.3: Reaktionsgleichungen zur Synthese von **256**, **153**, **257** und **258**. Nur *Lewis*-Formeln der asymmetrischen Einheiten sind angegeben. Verbindung **256** wurde in Zusammenarbeit mit *Tamara Binnenbrinkmann* aus dem eigenen Arbeitskreis erhalten.[303,304]

Nach Lagerung bei –80 °C konnten so die Verbindungen **256**, **153**, **257** und **258** als rote Kristalle erhalten werden, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Abbildung 4.5.1). Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle konnte für Verbindung **256** nur die Atomkonnektivität ermittelt werden. Die Daten lassen keine Diskussion der Bindungslängen zu. Verbindung **153** stellt dabei die bereits mittels *Lochmann-Schlosser*-Basen-Metallierung erhaltene Verbindung dar und ist ebenfalls auf dem Weg der Transmetallierung zugänglich.

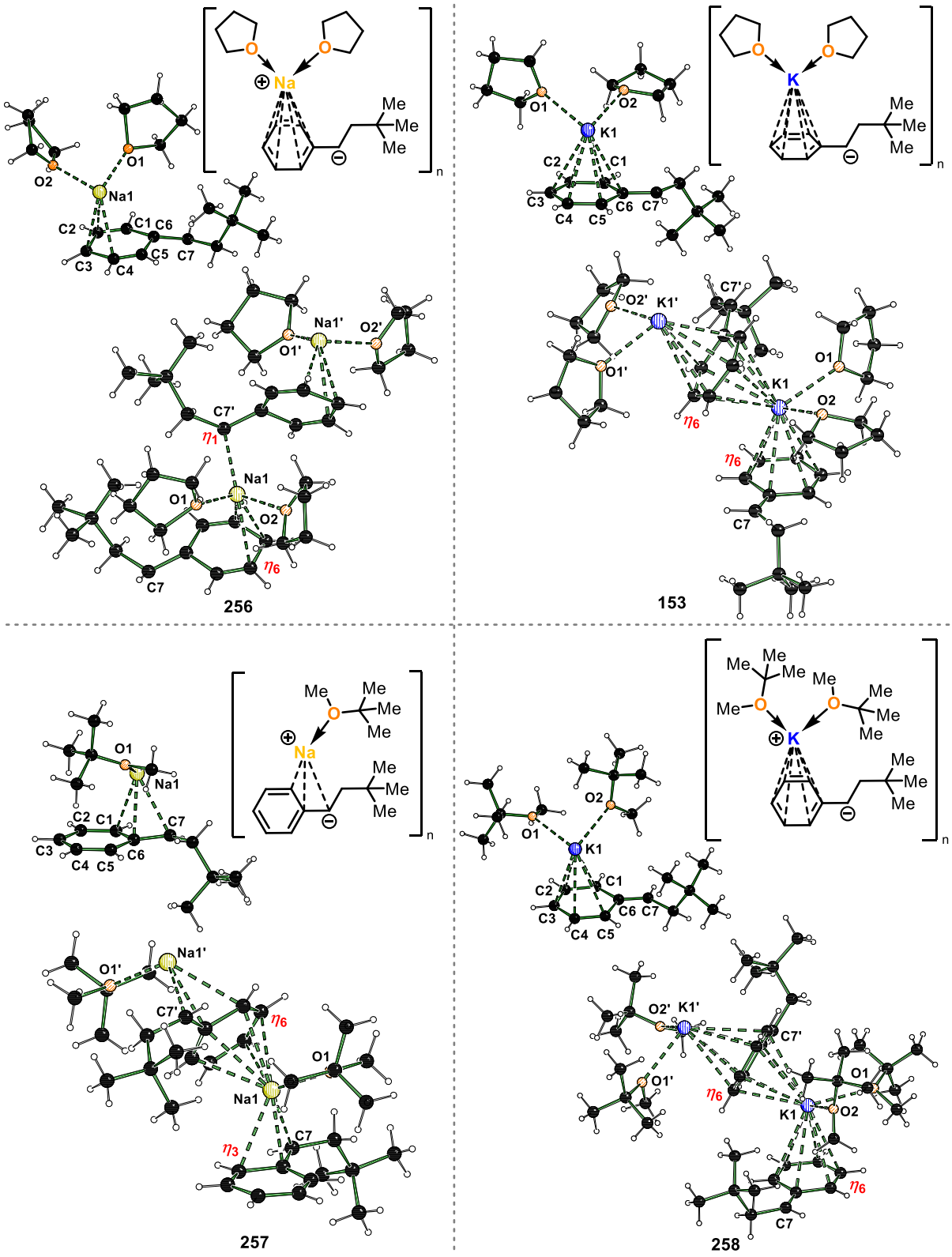


Abbildung 4.5.1: Übersicht über erhaltene Strukturen im Festkörper des Monoadditionsproduktes von *tert*-Butyllithium an Styrol mit Natrium- und Kaliumkationen mit THF und MTBE. Für **256** ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet und die Datenqualität von **256** erlaubt keine Diskussion der Bindungslängen. **153** ist zur Vollständigkeit nochmals abgebildet. Bindungslängen können Abbildung 4.1.1 entnommen werden. Zur Veranschaulichung sind Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel nicht abgebildet. H7 wurde für **153**, **257** und **258** frei verfeinert. Symmetriecode für **256**: ' x, 3–y, –0.5+z. Symmetriecode für **153**: ' 1–x, –0.5+y, –0.5-z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **257**: Na1–O1 2.289(2), Na1–C7 2.727(3), Na1–C7' 4.017(3) Na1–C6' 2.971(3), C6–C7 1.393(4), C6–C1 1.480(4), C1–C2 1.375(4), C2–C3 1.410(4), C3–C4 1.378(4), C4–C5 1.319(4), C5–C6 1.406(4); C6–C7–Na 69.26(15), C6'–C7'–Na1 34.31(13); '1.5–x, –0.5+y, 1.5–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **258**: K1–O1 2.813(4), K1–O2 2.768(4), K1–C7 4.515(5), K1–C7' 4.281(5),

K1–C6 3.586(5), K1–C6' 3.435(5), C6–C7 1.376(7), C6–C1 1.451(7), C1–C2 1.372(8), C2–C3 1.405(8), C3–C4 1.396(8), C4–C5 1.368(8), C5–C6 1.454(7); C6–C7–K1 40.7(3), C6'–C7'–K1 44.4(3); ' 1–x, 0.5+y, 1–z.[303]

256 kristallisiert in der Raumgruppe *Pc* im monoklinen Kristallsystem, **257** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem und **258** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ im monoklinen Kristallsystem.

Wie bereits für **153** beobachtet, kristallisieren auch die weiteren erhaltenen Verbindungen als Koordinationspolymere im Festkörper.

Dabei koordinieren jeweils zwei Sauerstoff-Donorzentren des THFs bzw. MTBEs an ein Kaliumzentrum, das zusätzlich in einem η_6-Koordinationmodus von zwei Phenylringen von benachbarten carbanionischen Resten koordiniert wird. Durch dieses Koordinationsmuster kommt es zu einem „Zick-Zack“-Verlauf des Koordinationspolymers durch den Festkörper entlang der [010]-Achse mit einem Winkel zwischen dem Zentroid des Phenylrings zu K1 zu dem Zentroid des nächsten Phenylrings von 123.84(4)° für **258**. Für **153** beträgt dieser Winkel 130.86(2)° und das Koordinationspolymer translatiert ebenfalls entlang der [010]-Achse durch den Festkörper.

Die Koordinationsumgebung der Natriumzentren ist diverser. In Verbindung **256** wird das Natrium-Zentrum auch von zwei THF-Liganden koordiniert, jedoch zusätzlich nur von einem Phenylring in einem η_6-Koordinationmodus. Der nächste carbanionische Rest koordiniert das Natriumzentrum direkt vom carbanionischen Kohlenstoff durch einen η_1-Koordinationmodus. In Verbindung **257** hingegen findet nur ein MTBE-Ligand Platz, das Natriumzentrum zu koordinieren. Entsprechend wird das Natriumzentrum außerdem von einem carbanionischen Rest durch den Phenylring η_6 und von dem zweiten carbanionischen Rest durch eine η_3-Koordination (C1,C6,C7) koordiniert. Auch hier kommt es zu einem Zick-Zack“-Verlauf des Koordinationspolymers durch den Festkörper entlang der [010]-Achse mit einem im Vergleich aufgeweiteten Winkel zwischen dem Zentroid des Phenylrings zu Na1 zu dem Zentroid des nächsten Phenylrings von 140.51(4)°. Dabei stellen die Festkörperstrukturen mit Natriumkationen also „Zwischenstufen“ zwischen den Festkörperstrukturen mit Lithium- und Kaliumkationen dar. Während das Lithiumzentrum in Gegenwart von THF durch den carbanionischen Rest η_1 koordiniert wird und das Kaliumzentrum in Gegenwart von THF durch den carbanionischen Rest η_6 koordiniert wird, vereint die Festkörperstruktur mit Natriumkation diese beiden Koordinationsmodi in der Umgebung um das Alkalimetallzentrum. In analoger Weise wird sowohl die η_3-Koordination (an das Lithiumkation) als auch die η_6-Koordination (an das Kaliumkation) in der Festkörperstruktur mit Natrium und MTBE als Ligand vereint.[303]

Die Delokalisation der negativen Ladung in den Phenylsubstituenten ist bei den hier erhaltenen Strukturen stärker ausgeprägt als für die analogen Intermediate mit Lithiumkationen (siehe Kapitel 4.1). So ist die C6–C7-Bindungslänge für die Verbindungen **257**, **153** und **258** mit 1.393(3) Å bzw. 1.379(6) Å bzw. 1.376(7) Å kürzer als die der analogen Lithiumverbindungen von 1.404(2) Å für **156** (mit MTBE-Liganden) und 1.4116(11) Å für **159** (mit THF-Liganden). Innerhalb der dreifachen Standardabweichungen sind die C6–C7-Bindungslängen von **257**, **153** und **258** sowohl untereinander als auch mit denen von **166** und **167** vergleichbar.

Dies ist auf den größeren Ionenradius des Natrium- und wiederum des Kaliumkations zurückzuführen. Sowohl die C7–M-Abstände also auch die O–M-Abstände spiegeln den größer werdenden Ionenradius in der Reihe Lithium-Natrium-Kalium wider. So sind auch die Koordinationsmuster selbst auf diesen Trend zurückzuführen. Während das vergleichsweise große Kaliumkation gut η_6 vom Phenylring koordiniert wird, bilden die kleineren Kationen, vor

allem Lithiumkationen eher kürzere und damit lokalisierte Kontakte zu der negativen Ladung aus.

Da es sich bei den erhaltenen Festkörperstrukturen um Koordinationspolymere handelt, kann deren Struktur in Lösung so nicht ohne Weiteres abgeleitet werden. Aus diesem Grund wurde für ausgewählte Verbindungen deren Struktur in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Dazu wurden die Kristalle der Festkörperstrukturen mit MTBE-Liganden, **257** und **258** von der Mutterlauge entfernt, in Toluol-d_8 gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Ebenfalls wurde die analoge Lithium-Verbindung **156** mittels NMR-Spektroskopie untersucht. NMR-Experimente der Heterokerne ^{39}K und ^{23}Na wurden ebenfalls durchgeführt, jedoch konnten keine Signale für die Verbindungen **257** und **258** erhalten werden. Daher basiert die hier durchgeführte Untersuchung auf einem Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren, und insbesondere einem Vergleich der ^{1}H-DOSY-Experimente sowie der ^{13}C-Spektren. Aufgrund der erwarteten höheren Instabilität der Verbindungen mit schwereren Alkalimetallen bei hohen Temperaturen wurden die Experimente bei –30 °C durchgeführt.

Für alle drei Verbindungen **156**, **257** und **258** werden diskrete Peaks für jedes aromatische Proton beobachtet, sodass von einer Desymmetrisierung des Phenylrings, wie auch schon für die Lithiumverbindungen in Kapitel 4.1.4 ausgegangen werden kann.

In Abbildung 4.5.2 sind die ^{1}H-DOSY-NMR-Spektren für die Verbindungen **156**, **257** und **258** in überlagerter Darstellung zeigt.

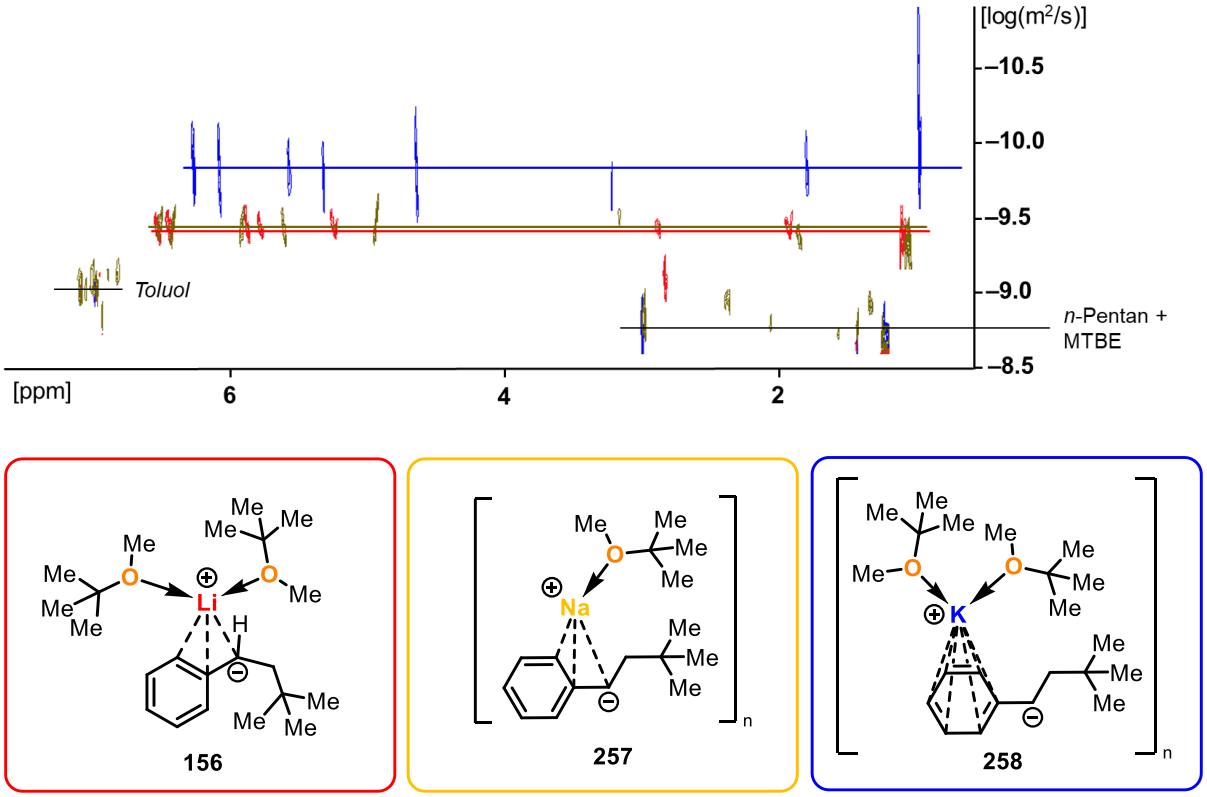


Abbildung 4.5.2: Überlagerte ^{1}H-DOSY von **156**, **257** und **258** bei –30 °C; Toluol-d_8. Referenzierung auf Toluol-d_7 bzw. *n*-Pentan.[303]

Durch die Referenzierung der Diffusionskoeffizienten auf Toluol-d_7 bzw. *n*-Pentan, das zum Waschen der Kristalle verwendet wurde, können die beobachteten Diffusionskoeffizienten der

Verbindungen verglichen werden. Dabei fällt auf, dass die Lithium-Verbindung **156** und die Natrium-Verbindung **257** einen vergleichbaren Diffusionskoeffizienten aufweisen. Daraus kann geschlossen werden, dass beide Verbindungen in Lösung ungefähr gleich groß sind. Für die Kaliumverbindung wird ein geringerer Diffusionskoeffizient erhalten, der auf eine größere Verbindung in Lösung hindeutet.

Um diese Beobachtungen weiter einzuordnen, wurde erneut die von *Stalke et al.* veröffentlichte Methode zur Berechnung des Molmassengewichts von Verbindungen durch externe Kalibrierung der Diffusionskoeffizienten verwendet.[288] In Tabelle 4.5.1 sind die erwarteten und berechneten Molekulargewichte für Verbindungen **156** und **257** aufgetragen.

Tabelle 4.5.1: Übersicht über berechnete Molekulargewichte für **156** und **257** und Vergleich zum erwarteten Molekulargewicht nach *Stalke et al.*[288]

	Diffusions-koeffizient Toluol-d_7 [m²/s]	**Diffusions-koeffizient Verbindung [m²/s]**	**Erwartetes Molekulargewicht [g/mol]**	**Berechnetes Molekulargewicht [g/mol]**	**Abweichung [%]**
156	$3.17 \cdot 10^{-10}$	$1.39 \cdot 10^{-10}$	342 (Monomer mit 2 MTBE)	373	–9
257	$5.75 \cdot 10^{-10}$	$2.45 \cdot 10^{-10}$	358 (Monomer mit 2 MTBE)	390	–9

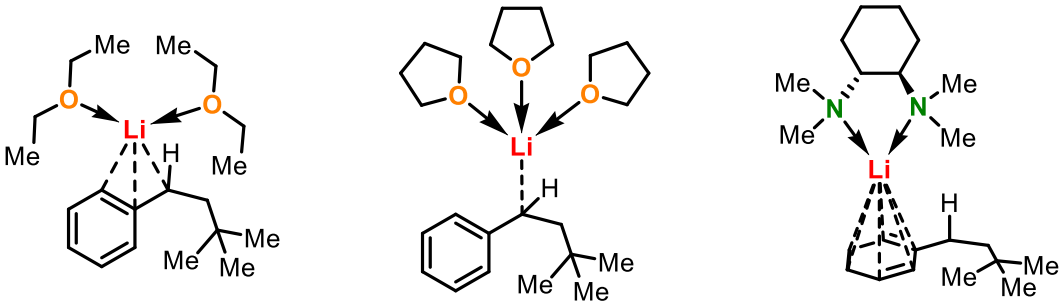
Dabei zeigt sich, dass der Vergleich des berechneten Molekulargewichts zu dem erwarteten Molekulargewicht für monomere Verbindungen mit zwei MTBE-Liganden für beide Verbindungen **156** und **257** gute Übereinstimmung zeigt. Es ist also davon auszugehen, dass sowohl die Lithium- als auch die Natriumverbindung in Lösung monomer vorliegt und zwei MTBE-Liganden das Alkalimetallkation koordinieren, analog zur Festkörperstruktur von **156**. Für die Natrium-Verbindung **257** ist dieses Strukturmotiv ebenfalls aus der erhaltenen Festkörperstruktur zugänglich, indem ein Kontakt eines carbanionischen Restes durch einen MTBE-Liganden ersetzt wird.

Für die analoge Kalium-Verbindung **258** konnte aufgrund zu hoher Konzentration in Lösung die Bestimmung des Molekulargewichts über Referenzierung von Toluol-d_7 nicht erfolgen. In zukünftiger Forschung sollte eine geringer-konzentrierte Probe verwendet werden, um die Frage zu klären, ob die Erhöhung der Größe von **258** auf zusätzliche Koordination durch einen weiteren MTBE-Liganden oder auf eine Aggregation der Verbindung in Lösung zurückzuführen ist.

Schließlich sollten die ^{13}C-NMR-Verschiebungen von **257** und **258** untersucht werden, um die elektronische Situation in Lösung nachzuvollziehen. Zusätzlich wurde hier ebenfalls Verbindung **153**, jedoch bei 25 °C, untersucht. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 4.5.2 aufgetragen und werden dort zusätzlich mit denen der Verbindungen **139**, **159** und **166** verglichen.[303]

Tabelle 4.5.2: Übersicht über ausgewählte ^{13}C-Verschiebungen für Verbindungen **257**, **258** und **153**, sowie Vergleich zu Verbindungen **139**, **159** und **166**; Toluol-d_8.[303]

	Temp.	$C_{carb.}$	C_{ortho}		C_{meta}		C_{para}	C_{ipso}
257	–30 °C	65.2	104.7	110.6	129.9	131.3	92.5	145.8
258	–30 °C	72.4	103.2	112.7	129.9	132.1	90.7	143.7
153	25 °C	71.8	102.9	122.3	129.9	131.8	90.9	144.2
139	25 °C	59.5	108.5	110.6 110.9	128.5	130.4	97.8	149.8
	–30 °C	56.5	109.3	110.4	130.6	130.8	99.9	150.7
159	25 °C	53.9	109.4	112.7	129.5	130.0	100.3	152.9
	–30 °C	52.0	109.5	114.6	128.8	129.6	100.2	154.4
166	25 °C	64.9	106.2	111.1	129.6	130.6	94.5	146.6
	–30 °C	64.4 65.8	105.9 106.4	110.6	129.6	130.5	93.5 94.9	146.4



139 **159** **166**

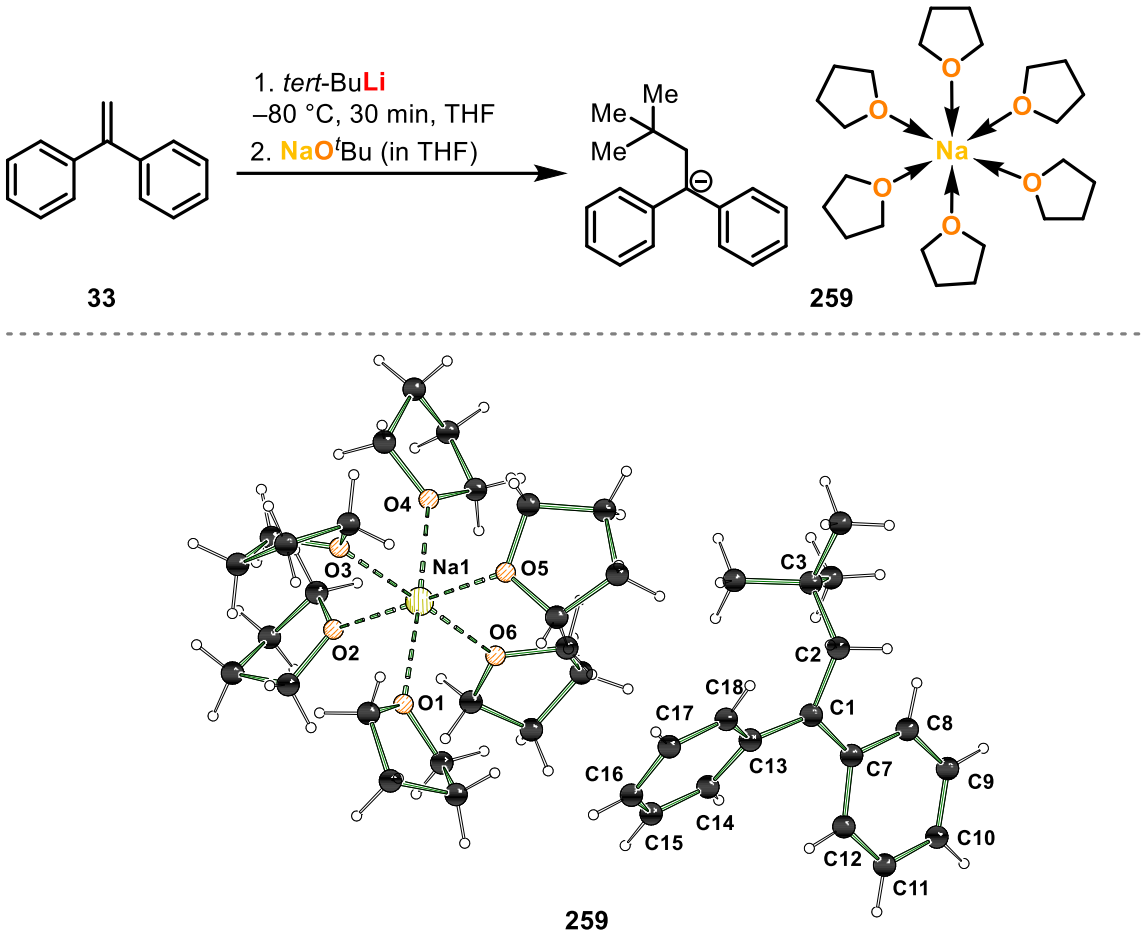
Anhand der ^{13}C-Verschiebungen des formal carbanionischen Kohlenstoffs wird der bereits im Festkörper beobachtete Trend einer stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung mit steigendem Ionenradius des Alkalimetallkations bestätigt. Während für die η_3-koordinierende Lithiumverbindung eine Verschiebung von 56.5 ppm beobachtet wird, wird diese für die Natrium-Verbindung **257** mit einem Wert von 65.2 ppm ins Tieffeld verschoben. Für die Kalium-Verbindung **258** wird mit 72.4 ppm dieser Trend weiter verstärkt. Auch die Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome folgen diesem Trend, was besonders an der Hochfeldverschiebung der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffzentren deutlich wird. Die Delokalisierung der Ladung in den Phenylring ist damit für die Natrium-Verbindung **257** ungefähr so stark ausgeprägt wie für Verbindung **166**.

Bei dem Vergleich der Temperatur-Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von den Verbindungen **257**, **258** und **153** wurde ein geringer Einfluss festgestellt, sofern sich der Koordinationsmodus durch die veränderte Temperatur nicht ändert. Daher kann auch hier angenommen werden, dass die elektronische Situation der Kalium-Verbindungen mit MTBE **258** und mit THF **153** trotz der unterschiedlichen Messtemperatur aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen in Lösung vergleichbar ist. Es kann also angenommen werden, dass die Kalium-Verbindung mit THF **153** und mit MTBE **258** in Lösung strukturell analog vorliegen und der Effekt des Lösungsmittels auf dessen Struktur zu vernachlässigen ist. Auch bereits in der Festkörperstruktur wurde für beide Verbindungen das gleiche Strukturmotiv beobachtet.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring entsprechend der folgenden Reihenfolge zunimmt:

159 < **139** < **166** ~ **257** < **258** ~ **153**

Um die Koordinationsumgebung der schweren Alkalimetallkationen in etherischer Lösung weiter zu untersuchen wurde schließlich noch eine Festkörperstruktur eines Modellmonomers mit Natriumgegenion untersucht. In Kooperation mit *Tamara Binnenbrinkmann* aus dem eigenen Arbeitskreis wurde eine Festkörperstruktur des Produkts der formalen Carbometallierung von *tert*-Butylnatrium an 1,1-Diphenylethen in THF erhalten (Schema 4.5.4).[304]



Schema 4.5.4: Reaktionsgleichung zur Synthese von **259** (oben). Darstellung der Festkörperstruktur von **259** (unten). Zur Veranschaulichung sind Fehlordnungen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Na1–O1 2.412(11), Na1–O2 2.3344(10), Na1–O3 2.383(11), Na1–O4 2.3661(9), Na1–O5 2.326(4), Na1–O6 2.4293(11), C1–C2 1.5130(14), C1–C7 1.4339(13), C1–C13 1.4464(13); O1–Na1–O4 176.39(4), O1–Na1–O6 90.14(5), O1–Na1–O2 89.60(5), O2–Na1–O3 89.0(3), O2–Na1–O5 179.26(13), C7–C1–C2 118.89(8), C7–C1–C13 122.08(8), C13–C1–C2 118.46(8).

Verbindung **259** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem. Wie die analoge Verbindung mit einem Lithiumkation entspricht auch **259** einem Lösungsmittel-separierten Ionenpaar. Dabei wird das Natriumkation oktaedrisch [siehe bspw. Winkel O1–Na1–O4 176.39(4)°, O1–Na1–O6 90.14(5)°] von sechs THF-Liganden koordiniert. Im Gegensatz dazu koordinieren in der analogen Lithium-Verbindung nur vier THF-Liganden das Alkalimetall in einer tetraedrischen Anordnung. Dieser Unterschied ist erneut auf den größeren Ionenradius des Natriumkations im Vergleich zum Lithiumkation zurück zu führen. Das Diphenylethanylanion in **259** zeigt vergleichbare Bindungslängen zu analogen Lösungsmittel-separierten Strukturen (siehe z.B. Verbindung **226** in Kapitel 4.3.2). So werden mit 1.4339(13) Å und 1.4464(13) Å vergleichbare Bindungslängen der C_{carb}–C_{ipso}-Bindung beobachtet [vgl. 1.4376(8) Å und 1.4507(8) Å], die erneut länger als in den Styryl-Derivaten und auf die Delokalisierung der negativen Ladung durch beide Phenylringe zurückzuführen

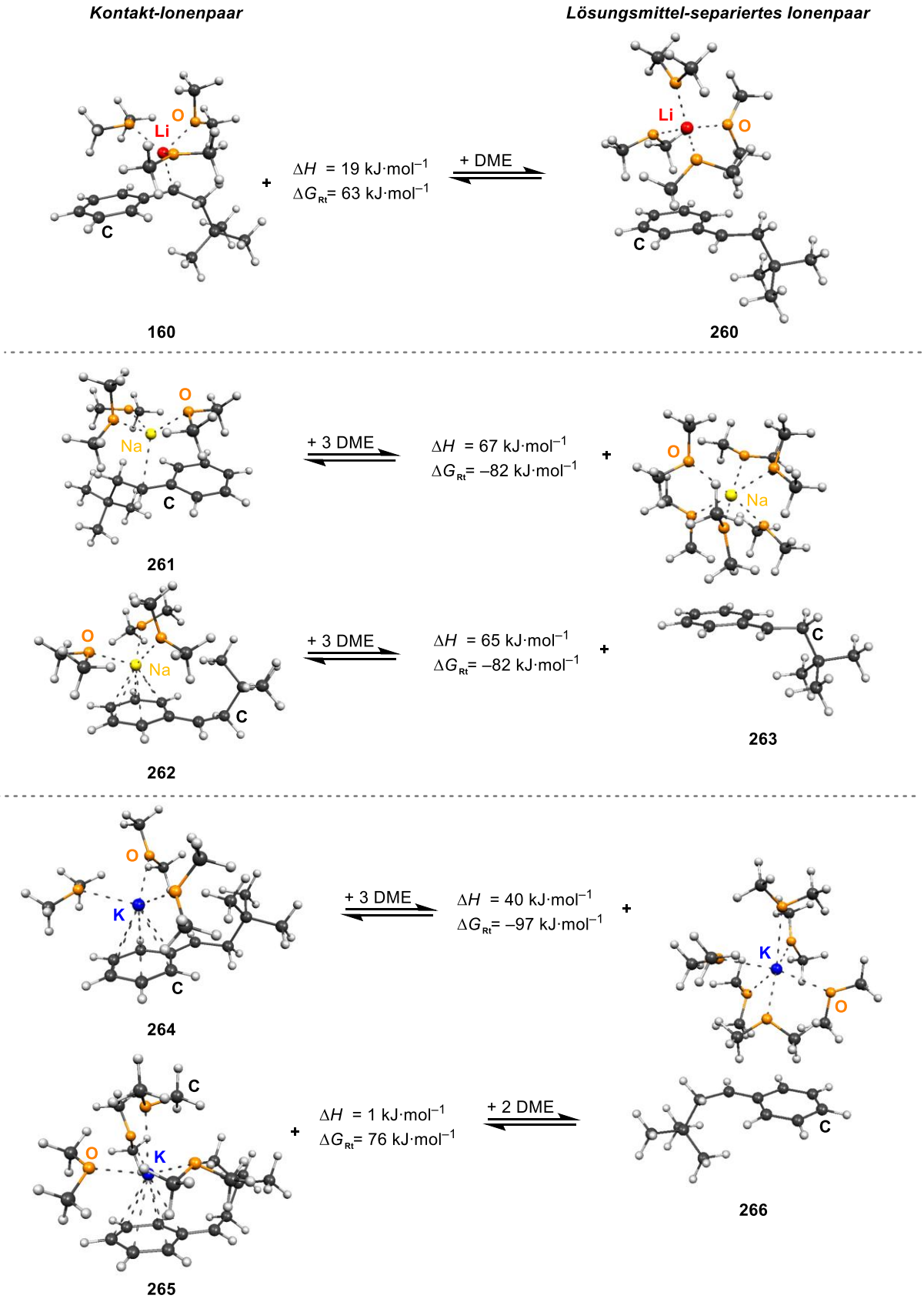
sind. Auch die Winkel um das carbanionische Kohlenstoffzentrum zeigen mit ca. 120° erneut einen sp^2-Charakter dieses Kohlenstoffzentrums.

In der Einordnung der bisher in dieser Arbeit erhaltenen Festkörperstrukturen und im Kontext deren Deutung zeigt die hier erhaltene Festkörperstruktur **259**, dass für die Propagation der anionischen Styrol-Polymerisation in THF das Vorliegen „freier" Ionenpaare auch mit den schweren Alkalimetallhomologen eine Rolle spielen kann. So kann das Natriumkation, zumindest bei ausreichender Stabilisierung des Benzylanions, durch THF-Liganden ausreichend solvatisiert werden, sodass es zum Ablösen des Kations vom carbanionischen Rest kommt.

In der Literatur der anionischen Polymerisation wird angenommen, dass mit schweren Alkalimetallhomologen in stark polaren Lösungsmitteln wie THF (im Gegensatz zu moderat polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Dioxan) die Bildung von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren erschwert ist. So wird der beobachtete Trend gedeutet, dass die Polymerisation entlang der homologen Reihe in THF verlangsamt wird.[17,116] Hinter dieser Begründung steht die Annahme, dass größere Kationen schlechter mit dem Lösungsmittel wechselwirken und somit weniger der reaktiveren Lösungsmittel-separierten Ionenpaare mit THF bilden. Auch die Kationen-Solvatationsenergien und die Dissoziationskonstante von „freiem" Ionenpaar und Kontakt-Ionenpaar würde mit steigendem Ionenradius sinken.[17,116]

Die hier erhaltene Festkörperstruktur **259** zeigt jedoch, dass in Anwesenheit von ausreichend THF, die Bildung von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren im Festkörper auch für Natriumkationen möglich ist. Die ebenfalls hier erhaltenen Festkörperstrukturen **256**, **153**, **257** und **258** zeigen zusätzlich einen Trend von bevorzugterer η_6-Koordination bei steigendem Ionenradius, was nur im Fall des Vorliegens als Kontakt-Ionenpaar realisiert werden kann.

Um den Einfluss des Gegenions auf das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Kontakt-Ionenpaar und Lösungsmittel-separiertem Ionenpaar zu untersuchen, wurden die relevanten Strukturen aufbauend auf den hier erhaltenen Festkörperstrukturen und Untersuchungen in Lösung modelliert und miteinander verglichen (Schema 4.5.5). Als Modellsystem wurde hier Dimethylether statt THF verwendet (siehe Kapitel 4.8.1). Die zusätzliche Koordinationsstelle in den Koordinationspolymeren wurde durch einen zusätzlichen Liganden ausgeglichen. Für alle untersuchten Ionenpaare wurden jeweils zwei Konformationen des carbanionischen Restes betrachtet. Für alle Lösungsmittel-separierten Ionenpaare wurde niedrigere Energien für die Konformationen erhaltenen, in denen der *tert*-Butylsubstituent entgegen des Alkalimetallkations angeordnet ist (siehe Verbindungen **260**, **263** und **266**). Für die Kontakt-Ionenpaare war diese Anordnung nur mit dem kleinen Lithium-Gegenion stabiler; für die Kontakt-Ionenpaare mit den schwereren Gegenionen Natrium und Kalium ist die Anordnung des *tert*-Butylsubstituenten auf der Seite des Gegenions stabiler (Verbindungen **262**, **264** und **265**). In Schema 4.5.5 sind nur die jeweils energetisch bevorzugten Konformationen abgebildet. Für die Kontakt-Ionenpaare wurden zusätzlich mit den Gegenionen Natrium und Kalium jeweils zwei verschiedene mögliche Anordnungen des Intermediats betrachtet. Wie die Festkörperstruktur von **256** zeigte, ist die Koordination des Natriumkations sowohl in η_1-Koordination als auch in η_6-Koordination über dem Phenylring möglich. Diese beiden Anordnungen wurden betrachtet (siehe Verbindung **261** und **262**) und zeigen jedoch ähnliche Energiewerte. Für das monomere Intermediat mit Kalium-Gegenion wurde das Kation sowohl mit drei als auch mit vier koordinierenden DME-Liganden berechnet (Verbindungen **264** und **265**).



Schema 4.5.5: Vergleich der thermodynamischen Energien zwischen Kontakt-Ionenpaaren und Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren. Die Strukturen wurden ausgehend von den erhaltenen Festkörperstrukturen **159**, **256** und **153** modelliert; M062X/6–311+G(d). Die beobachteten ΔG_{Rt}-Differenzen zeigen hohe Werte aufgrund des Entropie-beitrags der freien Dimethylether-Moleküle.

Bei dem Vergleich der relativen Energien der Kontakt-Ionenpaare und Lösungsmittel-separierten Ionenpaare ist zunächst anzumerken, dass mit dem Lithium-Gegenion das Kontakt-Ionenpaar thermodynamisch stabiler ist als das Lösungsmittel-separierte Ionenpaar mit Energiedifferenzen von ΔH = 19 kJ·mol^{-1} und ΔG_{Rt} = 63 kJ·mol^{-1}. Diese Beobachtung deckt sich mit den Studien im Festkörper und in Lösung, in denen für das Styryl-Anion stets das Kontakt-Ionenpaar gefunden wurde.

Bei Erhöhung des Ionenradius des Alkalimetallions zu dem Natriumkation hingegen zeigt das Lösungsmittel-separierte Ionenpaar eine Stabilisierung gegenüber dem Kontakt-Ionenpaar von ca. ΔH = 67 kJ·mol^{-1}. Die freie *Gibbs*-Energie hingegen zeigt eine Stabilisierung des Kontakt-Ionenpaars um ΔG_{Rt} = 82 kJ·mol^{-1}. Dies ist vermutlich auf die zusätzliche Entropie der freien Ether-Moleküle in Gegenwart des Kontakt-Ionenpaars zurückzuführen. Es kann also vermutet werden, dass bei hohen Temperaturen und damit einem höheren Beitrag der Entropie das Gleichgewicht der beiden Ionenpaare auf der Seite des Kontakt-Ionenpaars liegt (wie auch im Festkörper und in NMR-Studien beobachtet). Unter den tiefen Temperaturen von ca. –80 °C, unter denen die Polymerisation abläuft, ist auch das Vorliegen des Lösungsmittel-separierten Ionenpaars denkbar. Der Vergleich der Gleichgewichte zwischen den Lithium-Verbindungen **160** und **260** und den Natrium-Verbindungen **261**/**262** und **263** spricht außerdem für ein bevorzugteres Vorliegen von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren bei tiefen Temperaturen im Fall des Natriums als Gegenions.

Ein ähnliches Verhalten kann auch für das Gleichgewicht aus Lösungsmittel-separiertem Ionenpaar mit Kalium-Gegenion und dessen zugehörigem Kontakt-Ionenpaar mit drei DME-Liganden beobachtet werden. Die Enthalpie spricht für eine Stabilisierung des Lösungsmittel-separierten Ionenpaars von ΔH = 40 kJ·mol^{-1}, die freie *Gibbs*-Energie für eine Stabilisierung des Kontakt-Ionenpaars mit einer Differenz von ΔG_{Rt} = 97 kJ·mol^{-1}. Das analoge Kontakt-Ionenpaar mit vier DME-Molekülen ist thermodynamisch instabiler mit einer Differenz von ΔH = 39 kJ·mol^{-1}, sodass dessen Vorliegen unter den Reaktionsbedingungen als unwahrscheinlich erscheint. Die energetischen Differenzen der Ionenpaare zeigen eine geringere Stabilisierung der Enthalpie des Lösungsmittel-separierten Ionenpaars und höhere Stabilisierung der freien *Gibbs*-Energie des Kontakt-Ionenpaars als für die analoge Betrachtung mit dem Natrium-Gegenion, sodass die Bildung des Lösungsmittel-separierten Ionenpaars mit Kalium-Gegenionen weniger stark ausgeprägt sein sollte als mit Natrium.

Die Interpretation dieser Evaluierung im Kontext von beobachteten experimentellen Reaktionsreihenfolgen wird im nächsten Kapitel 4.5.2 vorgenommen. Bei der Auswertung der hier erhaltenen Ergebnisse im Kontext der Interpretation aus Literaturdaten ist außerdem anzumerken, dass bei der Betrachtung des Reaktionsverhaltens in THF Lösungsmittel-separierte Ionenpaare von „freien“ Ionen unterschieden. Diese Unterscheidung beruht auf den Dynamiken der einzelnen Ionenpaare und wurde nicht in den hier durchgeführten thermodynamischen Rechnungen berücksichtigt.

Da die hier angestellten Überlegungen lediglich auf dem THF-System basieren, wäre ein Übertrag auf andere etherische Lösungsmittel wie MTBE wünschenswert. Dazu sollte in zukünftiger Forschung untersucht werden, ob sich Lösungsmittel-separierte Ionenpaare des 1,1-Diphenylethanylanions mit schweren Alkalimetallkationen auch in MTBE bilden (vgl. Verbindung **259**) oder ob analog zur entsprechenden Lithium-Verbindung ein Kontakt-Ionenpaar gebildet wird (Abbildung 4.5.3).[121]

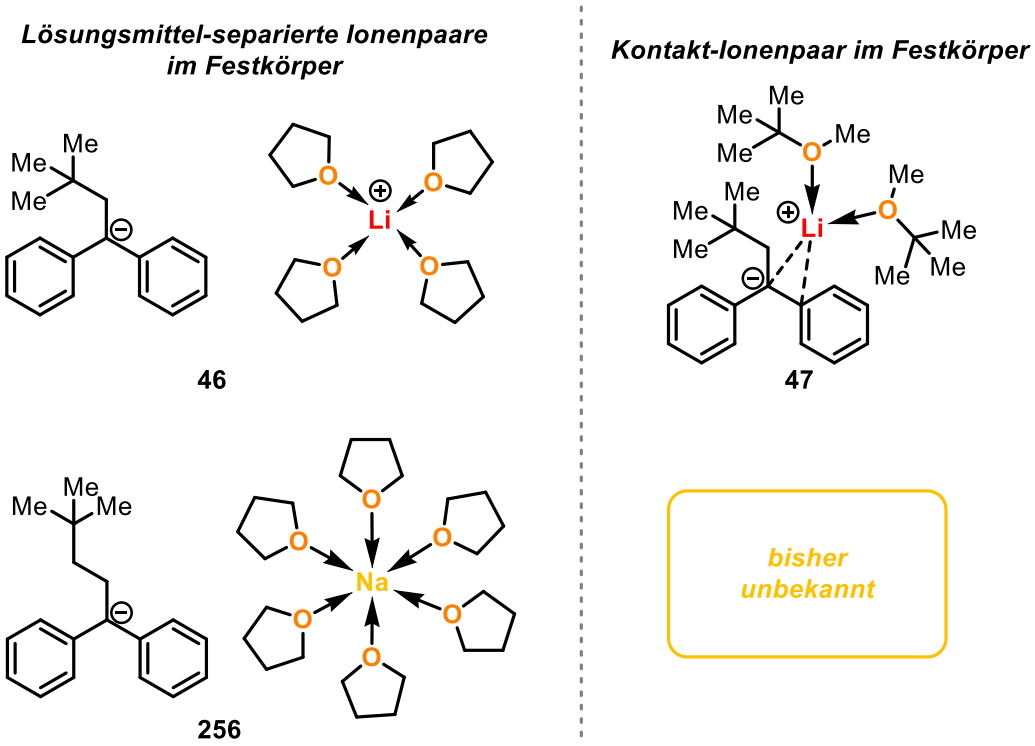


Abbildung 4.5.3: Die Untersuchung der Festkörperstruktur des 1,1-Diphenylethanylanions mit schwereren Alkalimetallen in weiteren etherischen Lösungsmitteln könnte in zukünftiger Forschung einen Hinweis auf die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren bzw. Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren geben.

Sofern es in zukünftiger Forschung möglich ist, ein Intermediat der anionischen Styrol-Polymerisation in apolaren Lösungsmitteln zu synthetisieren, sollten die hier angeführten Untersuchungen auch auf dieses Intermediat übertragen werden. Zur Einführung von den schweren Alkalimetallhomologen wird erneut die Transmetallierung mittels NaO^{t}Bu und KO^{t}Bu empfohlen. Falls die Gegenwart der Alkoxid-Reste dabei zu Problemen mit der Isolierung der Intermediate führt, könnten andere „Alkoxid-freie“ Reagenzien wie Kaliumgraphit oder Natriumnaphthalid verwendet werden.

Nachdem hier die strukturelle Grundlage für die Untersuchung des Einflusses des Gegenions auf anionischen Styrol-Polymerisation gelegt wurde, soll nun im nächsten Kapitel die Reaktivität der Propagationsreaktion untersucht werden.

4.5.2. Untersuchung des Einflusses des Alkalimetalls auf die Reaktivität der Propagation

Um anionische Polymerisationen in Gegenwart von schweren Alkalimetall-Gegenionen durchzuführen, werden Initiatoren mit schweren Alkalimetallhomologen verwendet und die Polymerisationen vor allem in polaren Lösungsmitteln, wie THF, und bei tiefen Temperaturen (–78 °C bis –20 °C) durchgeführt.[81,185,305] Typische verwendete Initiatoren wurden in Kapitel 2.2.5 vorgestellt und basieren auf Alkyl-, Aryl- oder Benzyl-substituierten Natrium- oder Kaliumverbindungen.[80,161,181–185] Auch Oligomere von bspw. α-Methylstyrol mit Natrium- oder Kalium-Gegenionen wurden verwendet.

Der Einfluss der schweren Alkalimetalle auf die Reaktivität der anionischen Styrol-Polymerisation wird im Detail in Kapitel 2.2.5 vorgestellt. Grundsätzlich ist dabei zusammen zu fassen, dass die Reaktivitätsreihenfolge der Alkalimetalle in polaren Lösungsmitteln von

der Polarität des Mediums abhängt. Während in moderat polaren Lösungsmitteln die Propagationskonstante für Polystyrylketten mit steigendem Ionenradius zunimmt, wurde für stark polare Lösungsmittel wie THF inverses Verhalten beobachtet.[17,130,133,188] Diese Beobachtung wird mit dem Vorliegen von Kontakt-Ionenpaaren in mäßig polaren Lösungsmitteln begründet, die mit steigendem Abstand zwischen Kation und carbanionischem Kohlenstoff reaktiver werden. In stark polaren Lösungsmitteln wird die Verlangsamung auf eine geringere Bildung von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren zurückgeführt.

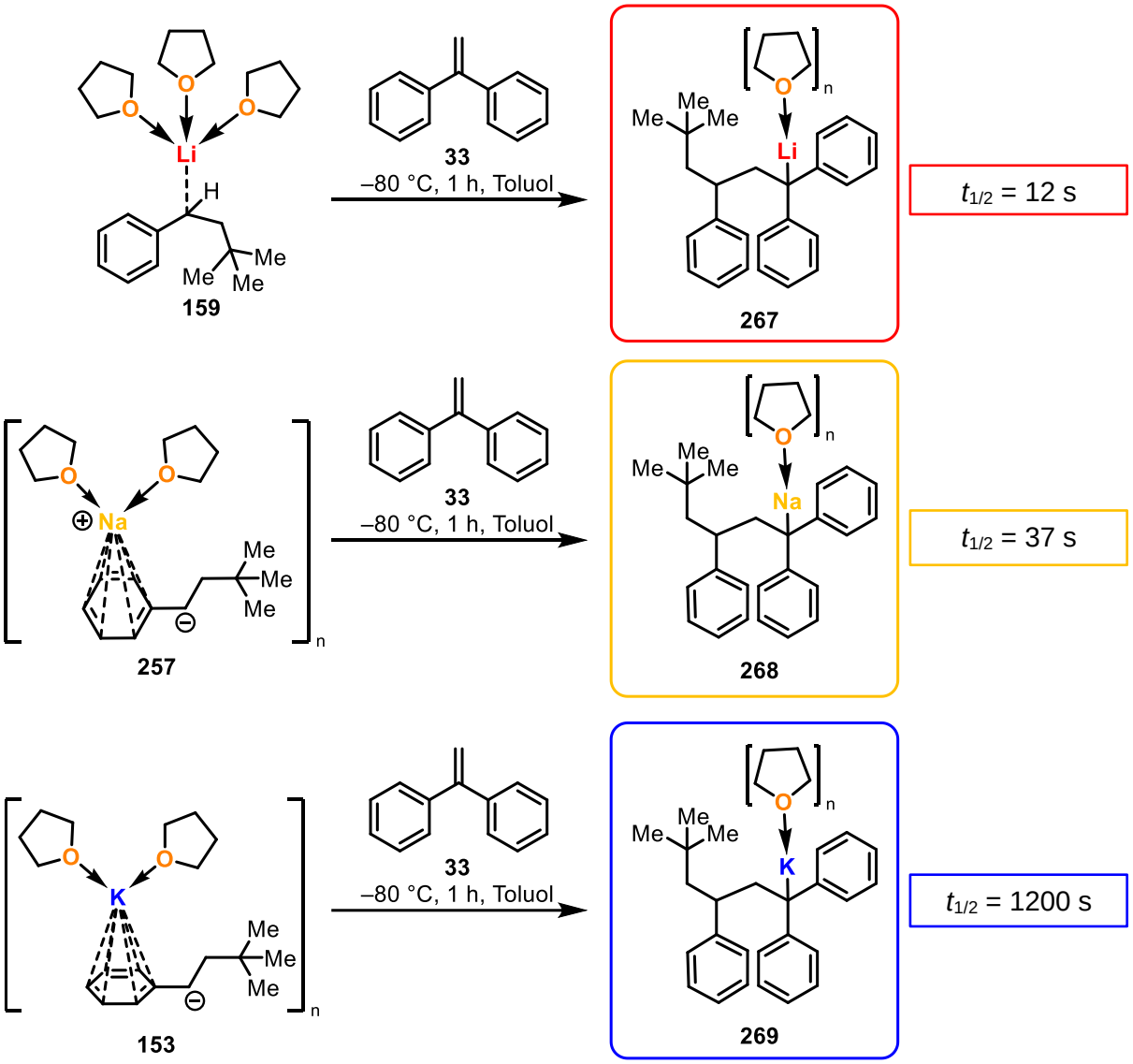
In einem ersten Schritt sollte nun untersucht werden, ob die hier erhaltenen Strukturen das beschriebene Verhalten in Abhängigkeit der Alkalimetall-Gegenionen widerspiegeln, um deren Relevanz für die Reaktivität der Propagation der anionischen Polymerisation zu überprüfen. Wenn die beobachteten Reaktivitäten der im vorherigen Kapitel isolierten Intermediate mit dem Verhalten in den Polymerisationen übereinstimmen, ist dies ein erster Hinweis, dass sie als Modellverbindungen zum Verständnis des Mechanismus beitragen können.

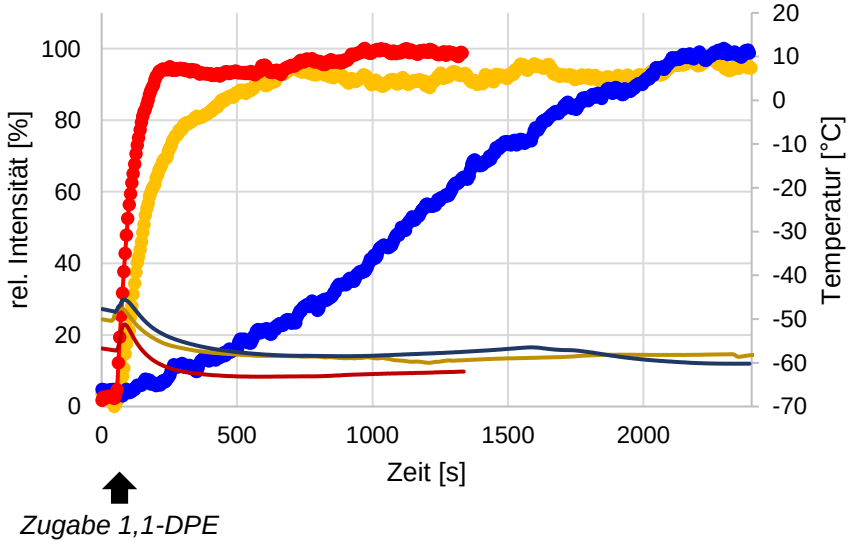
Dazu sollte erneut ein weiterer Propagationsschritt untersucht werden und dieser mittels der Addition an 1,1-Diphenylethen modelliert werden. Die erhaltenen Verbindungen **156**, **257**, **258**, **159**, **256** und **153** wurden jeweils von ihrer Mutterlauge getrennt und in Toluol gelöst. Anschließend wurde bei –80 °C 1,1-Diphenylethen hinzugegeben und die Reaktion mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie verfolgt (Schema 4.5.6).

Um die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten zu vergleichen, wurde der zeitliche Verlauf der Banden, die den Produkten zugeordnet werden können, in einem Diagramm aufgetragen. Die Ergebnisse für die Verwendung der THF-Verbindungen **159**, **256** und **153** sind in Schema 4.5.6 gezeigt. Dabei kann durch Vergleich der zeitlichen Verläufe der Produktbanden bzw. der Halbwertszeiten dieser Banden beobachtet werden, dass mit steigendem Ionenradius des Gegenions die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Während das Lithium-Intermediat **159**, wie bereits in Kapitel 4.4.2 untersucht, schnell reagiert, verlangsamt sich die Reaktionszeit unter Verwendung des Natrium-Intermediats in geringem Maße (Halbwertszeit 12 s *vs.* 37 s). Die Addition des Kalium-Intermediats **153** an 1,1-Diphenylethen ist jedoch stark verlangsamt mit einer Halbwertszeit von ca. 1200 s (20 min).

Diese Beobachtung spiegelt also die verlangsamte Polymerisation in THF bei Verwendung größerer Alkalimetalle wider. Die Intermediate **159**, **256** und **153** zeigen also in einem Propagationsschritt den gleichen Trend, der über eine vollständige Polymerisationsreaktion beobachtet wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Verbindungen **159**, **256** und **153** gute Modellverbindungen für die aktive Polymerkette darstellen.

Die schnelle Propagation in Gegenwart von Lithiumkationen wurde bereits in Kapitel 4.4 untersucht. Hier konnte geschlussfolgert werden, dass die Propagation vermutlich zum Großteil über „freie“ Ionenpaare abläuft. Wie bereits aufbauend auf den erhaltenen Festkörperstrukturen im vorherigen Kapitel berechnet wurde, kann außerdem angenommen werden, dass die Bildung von Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren für die schwereren Alkalimetalle zumindest bei tiefen Temperaturen noch stärker bevorzugt ist. Zur Erklärung des beobachteten Reaktionsverhaltens sollen daher zwei mögliche Gründe angeführt werden. Zum einen wurde in den vorherigen Betrachtungen nicht die Dynamik der Lösungsmittel-separierten Ionenpaare evaluiert.





Schema 4.5.6: *In situ* FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Addition von **159**, **257** und **153** an 1,1-Diphenylethen in Toluol bei –78 °C und gemeinsame Auftragung des relativen Verlauf der IR-Banden der Produkte **267**, **268** und **269**. Zur Veranschaulichung wurden die Daten mit dem internen Befehl des Programms iC IR 7.1 einem „Smoothing“ unterzogen; die angegeben Werte wurden den Rohdaten ohne „Smoothing“ entnommen. Die Temperaturen im jeweiligen Reaktionssystem sind in den analogen Farben aufgetragen und beziehen sich auf die Sekundärachse.

So könnten diese potenziell nur eine erhöhte Reaktivität zeigen, wenn sie tatsächlich als „freie“ Ionen vorliegen, also möglichst geringe elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Kation und Anion herrschen. Im Fall des Kalium-Kations mit einer vergleichsweise größeren polarisierbaren Ladung als das Lithium-Kation ist denkbar, dass trotz des Lösungsmittel-separierten Vorliegens des Ionenpaars weiterhin Anziehungskräfte der Ladungen wirken, die die Propagationsreaktion entweder sterisch hindern oder zu einer geringeren Ionenmobilität führen. Zum anderen zeigten die thermodynamischen Rechnungen im vorherigen Kapitel keinen klaren Trend innerhalb der homologen Reihe (Stabilisierung des Lösungsmittel-separierten Ionenpaars entsprechend ΔH: Na > K >Li). Es ist also denkbar, dass ein komplexes Reaktionsnetzwerk zugrunde liegt, in dem alle möglichen Arten von Ionenpaaren an der Propagation teilnehmen können und es so relativ gesehen zur Verlangsamung der Propagationsreaktion in THF in Gegenwart des Kaliumkations kommt.

Die analoge Untersuchung konnte mit den MTBE-Intermediaten **156**, **257** und **258** nicht ausgewertet werden, da keine auffälligen Unterschiede zwischen den Schwingungsspektren der Edukte und Produkt festgestellt werden konnten.

Aus diesem Grund wurden anschließend in einem Kooperationsprojekt mit *Frédéric Petrov* (Arbeitsgruppe *Holger Frey*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) verschiedene Polymerisationsreaktion mit den Initiatoren **257** und **258** durchgeführt. Dabei ist anzumerken, dass die Verwendung von Organonatrium- und Organokalium-Initiatoren nicht trivial ist. So können die Initiatoren selbst bzw. die entstehenden Kettenenden die aziden Positionen (Benzyl- oder Allylkohlenstoffzentren) entlang der Polymerkette metallieren, sodass es zu Kettentransferreaktionen kommt.[298,306] Auch können spontane Metall-Hydrid-Elimierungen auftreten, sodass es zum Kettenabbruch kommt.[307,308] Ein vollständiger Monomer-Umsatz ist daher nicht garantiert.[307,309] In Gegenwart polarer Lösungsmittel kann es besonders bei erhöhten Temperaturen zu weiteren Nebenreaktionen kommen. So können die aktiven Kettenenden mit Natrium- und Kaliumgegenionen die Ether deprotonieren, sodass es auch hierdurch zum Kettenabbruch kommt.[75,129,310]

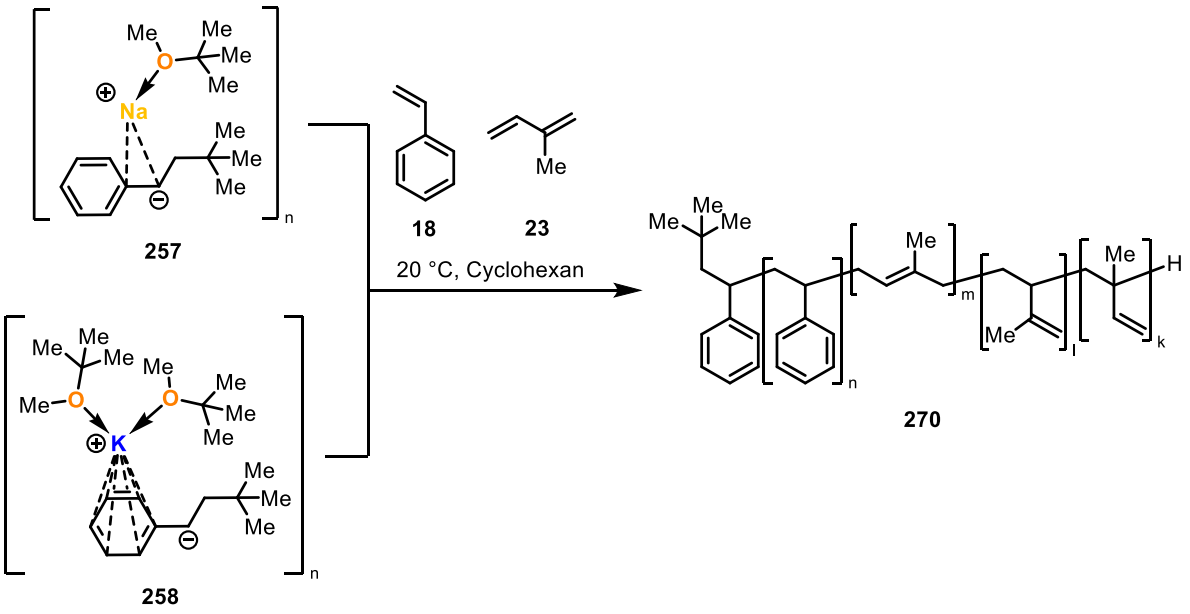
Jedoch zeigte die Gruppe von *Frey*, dass MTBE eine höhere Stabilität als THF in Gegenwart von Alkalimetallorganlyen aufweist und einen geringeren Einfluss auf die Copolymerisation von Styrol und Isopren hat als THF.[311] Daher erscheinen die hier isolierten Intermediate mit MTBE **257** und **258** als ideale Kandidaten, um den Einfluss des Alkalimetalls auf die Polymerisation zu studieren. **257** und **258** stellen dabei also nicht nur das Modell für die aktive Spezies dar, sondern können selbst auch als Initiatoren verwendet werden. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass die Verbindungen **257** und **258** ohne co-kristallisierende Alkoxide reproduzierbar kristallisieren. Nach Abtrennung der Kristalle von ihrer Mutterlauge und Waschen mit bspw. *n*-Pentan stellen die Verbindungen **257** und **258** also Alkoxid-freie synthetisch-zugängliche neue Verbindungen dar, die für die Initiation von anionischen Polymerisationen genutzt werden können.

Daher wurden Homo- und Copolymerisationen von Styrol und Isopren von *Frédéric Petrov* mit den hier erhaltenen Verbindungen **257** und **258** durchgeführt (Tabelle 4.5.3).[303] Zunächst wurde beobachtet, dass es zu breiten Kettenlängen-Verteilungen mit Polydispersitäten $Đ$ von 1.24-1.48 kommt. Außerdem konnte zwar vollständiger Umsatz des Styrols (X_S) erzielt werden, jedoch nicht des Isoprens (X_I). Daher wird davon ausgegangen, dass es auch unter Verwendung von **257** und **258** zu Kettenabbruch und/oder Kettentransferreaktionen kommt. Dennoch konnten die Reaktivitätsverhältnisse von Styrol (r_S) und Isopren (r_I) bestimmt werden.

Diese sind definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Homopolymerisation k_{SS} zu *crossover*-Reaktion k_{SI} (Übergang von Styryl-Kettenende zu Isopren für r_S). Durch eine Styrol-Homopolymerisation konnten so zusätzlich diese Geschwindigkeitskonstanten von *Frédéric Petrov* bestimmt werden.

Die in Tabelle 4.5.3 erhaltenen Daten lassen sich wie folgt interpretieren. So zeigt das Reaktivitätsverhältnis der Polymerisation mit **257**, dass es in Gegenwart eines Natrium-Kations zu einem schnelleren Einbau von Styrol und langsameren Einbau von Isopren (im Vergleich zur Polymerisation mit Lithium) kommt. Dieser Trend ist für die Polymerisation mit **258** noch stärker ausgeprägt. Diese Beobachtung ist auf eine schnellere Homopolymerisation von Styrol zurückzuführen, wie die Homopolymerisationskonstante k_{SS} zeigt. So ist die Homopolymerisation von Styrol in Gegenwart von Kalium ca. dreimal schneller als mit Natrium. Die *crossover*-Reaktion des Styrol-Kettenendes zu Isopren ist mit dem Natrium-Gegenion ca. zweimal schneller als mit Kalium-Gegenion.

Tabelle 4.5.3: Übersicht über Polymer-Eigenschaften für Styrol/Isopren-Copolymere, hergestellt mit **257** und **258**, und Vergleich zu analogen Polymeren, initiiert mit *sec*-BuLi; 20 °C; durchgeführt und ausgewertet von *Frédéric Petrov*.[303]



Initiator	M_n^{GPC} [a] [kg·mol^{-1}]	$Đ$ [a]	r_S [b]	k_{SS} [M^{-1}·s^{-1}]	k_{SI} [M^{-1}·s^{-1}]	r_I [b]	X_S [c] [%]	X_I [c] [%]
sec-BuLi[312]	88.2	1.06	0.015	0.004[d] [313]	0.34[d] [313]	10.03	100	100
257	27.2	1.24	7.34	4.05	0.55	0.136	100	89.1
258	29.2	1.41	46.5	12.1	0.26	0.022	100	53.4

[a] Bestimmt mittels GPC (Eluent THF, Kalibrierung Polystyrol); [b] bestimmt über die *Jaacks* Gleichung, [c] Umsatz bestimmt mittels *in situ* NIR-Spektroskopie; [d] in M$^{-0.5}$·s^{-1}.

Um das beobachtete Verhalten in der Polymerisation zu erklären, wurden DFT-Rechnungen aufbauend auf den erhaltenen Festkörperstrukturen durchgeführt (Abbildung 4.5.4).

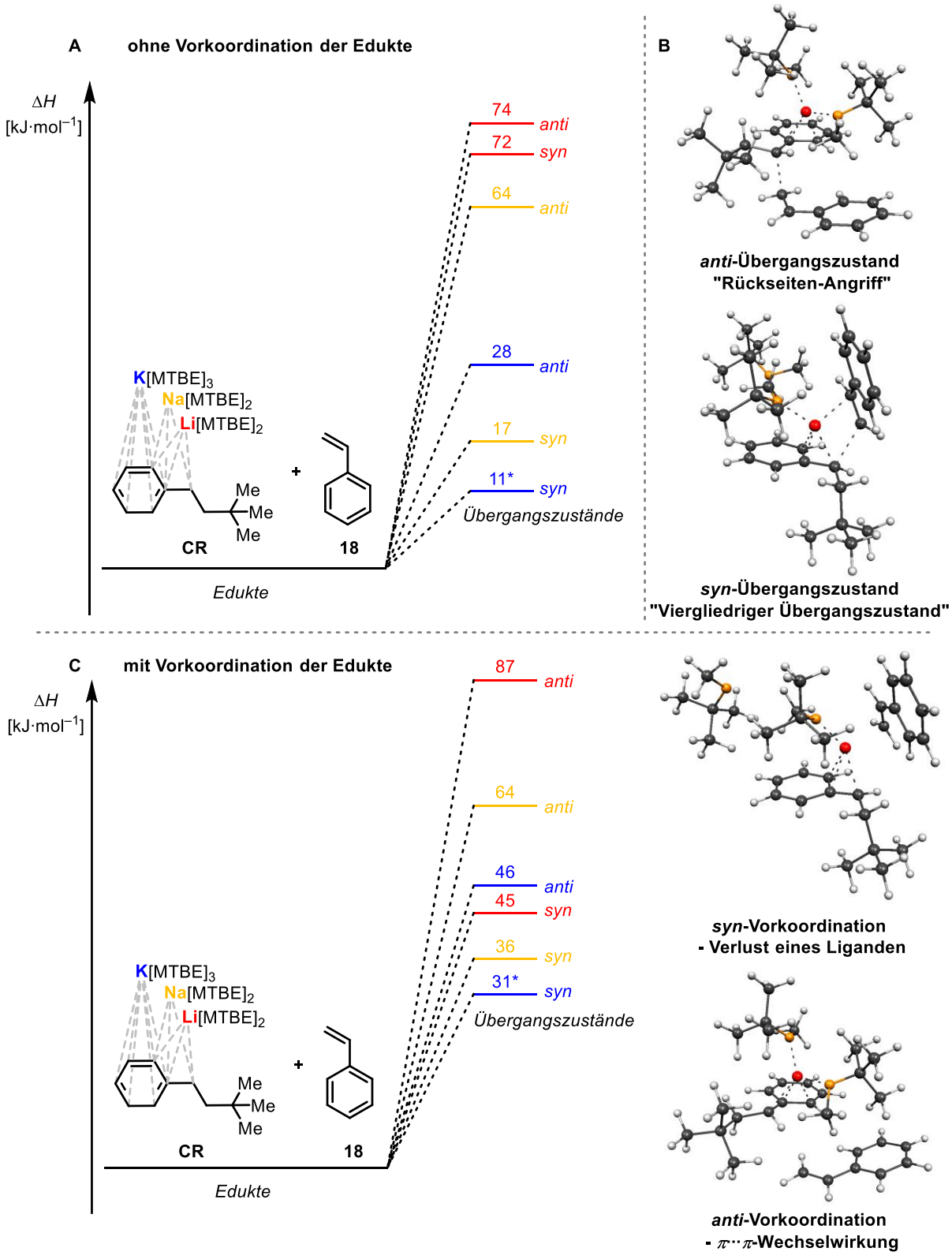


Abbildung 4.5.4: Übersicht über Übergangszustandsbarrieren der Addition von monomeren Intermediaten der anionischen Styrol-Polymerisation mit Li-, Na- und K-Gegenionen an Styrol. Die Monomere wurden von den erhaltenen Festkörperstrukturen abgeleitet, eine zusätzliche Koordinationsstelle wurde mit einem MTBE-Molekül abgesättigt. A: Übergangszustandsbarrieren ohne Vorkoordination der Edukte; B: Übergangszustands-Konformationen „*syn*“ und „*anti*“, beispielhaft am System mit Lithium-Gegenion gezeigt; C: Übergangszustandsbarrieren mit Vorkoordination der Edukte. *Übergangszustand der Addition an Isopren statt Styrol (vgl. *anti*-Übergangszustandsbarriere für Addition an Isopren ohne Edukt-Vorkoordination für M = K: $\Delta H^{\neq}$ = 38 kJ·mol^{-1}; *anti*-Übergangszustandsbarriere für Addition an Isopren mit Edukt-Vorkoordination für M = K: $\Delta H^{\neq}$ = 62 kJ·mol^{-1};). Nur ΔH-Werte sind angegeben, ΔG_{Rt}-Werte sind vergleichbar und zeigen den gleichen Trend. M062X/6–311+G(d).[303]

Die Koordinationsstelle des zweiten carbanionischen Restes in den koordinationspolymeren Strukturen **257** und **258** wurde dabei mit einem MTBE-Liganden ersetzt. Da die Reaktionsteilordnungen der aktiven Kettenenden in der Styrol-Homopolymerisation unter Verwendung der Initiatoren **257** und **258** von *Frédéric Petrov* auf ~ 1 bestimmt wurden, werden hier monomere Modelle für **CR** angenommen. Außerdem wurden erneut zwei verschiedene Anordnungen der Addition an Styrol im Übergangszustand angenommen und mit einander verglichen: die *syn*-Anordnung, in der ein klassischer viergliedriger Carbometallierungsübergangszustand berechnet wurde und die *anti*-Anordnung, in der ein „Rückseiten"-Angriff des Carbanions stattfindet (B in Abbildung 4.5.4). Die Anordnung des *tert*-Butyl-Substituenten wurde außerdem an die Seite des Angriffes angepasst. Daher zeigt dieser bei dem Rückseiten-Angriff in *anti*-Position auf die gleiche Seite wie das Alkalimetall, bei dem *syn*-Angriff auf die entgegengesetzte Seite.

Für alle Addition der Intermediate mit den Alkalimetall-Ionen Lithium, Natrium und Kalium an Styrol wurden jeweils geringere Übergangszustandsbarrieren der *syn*-Übergangszustände als der *anti*-Übergangszustände berechnet (A in Abbildung 4.5.4). Es ist also davon auszugehen, dass es durch den viergliedrigen Übergangszustand zu einer Ladungsstabilisierung im Übergangszustand kommt, an der das Alkalimetall-Ion beteiligt ist. Diese Stabilisierung im Übergangszustand führt also dazu, dass die *syn*-Übergangszustände bevorzugt überschritten werden. Mit steigendem Ionenradius des Gegenions sind die *syn*-Übergangszustände tendenziell durch längere C_{carb}–C_{α}-Abstände (Li: 2.2072 Å, Na: 2.2947 Å, K: 2.2699 Å), längere M–C_{β}-Abstände (Li: 2.1056 Å, Na: 2.4665 Å, K: 3.0766 Å) und ein größeres berechnetes Dipolmoment (Li: 4.1899 D, Na: 6.8784 D, K: 9.5649 D) charakterisiert. Außerdem wird beobachtet, dass die M–C_{carb}-Bindung mit steigendem Ionenradius des Alkalimetalls im Übergangszustand relativ zum Grundzustand verlängert werden. Die prozentualen M–C_{Carb} Bindungsverlängerungen zwischen Übergangs- und Grundzustand wurden wie folgt berechnet: Li: 2%, Na: 6%, K: 15%. Daher kann die Stabilisierung der Übergangszustände mit größerem Gegenion nicht auf eine bessere Stabilisierung durch das Kation zurückgeführt werden.

Die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslänge im Übergangszustand zeigt hingegen weiterhin den Effekt einer besseren Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring durch das größere Alkalimetallion, die sich in kürzeren Bindungslängen äußert (Li: 1.4606 Å, Na: 1.4396 Å, K: 1.4082 Å). Aus diesen Beobachtungen soll hier geschlussfolgert werden, dass die stärkere Stabilisierung der negativen Ladung in den Phenylring, induziert durch ein größeres Alkalimetallion, auch im Übergangszustand wirkt und ebenfalls zu dessen Stabilisierung führt. Zusätzlich kommt es zu einer besseren Ladungsstabilisierung durch das größere Gegenion.

Hierbei ist anzumerken, dass der *syn*-Übergangszustand mit Kalium-Gegenion bisher nur für die Addition an Isopren berechnet werden konnte. Aus dem Vergleich mit anderen Übergangszuständen kann angenommen werden (siehe Bildunterschrift Abbildung 4.5.4), dass die Übergangszustände an Styrol ca. 5-10 $kJ \cdot mol^{-1}$ unter denen an Isopren liegen. So erklärt auch die Schwierigkeit diesen Übergangszustand zu berechnen. Aufgrund der erwarteten kleinen Übergangszustandsbarriere wird eine vergleichsweise flache Energiehyperfläche angenommen, die die Berechnung dieses Übergangszustands erschwert.

Auch die *anti*-Übergangszustände zeigen geringere Barrieren mit steigendem Ionenradius des Alkalimetalls. Die Stabilisierung der Übergangszustände kann hier analog auf die Stabilisierung der negativen Ladung in den Phenylring zurückgeführt werden (Li: 1.4471 Å, Na: 1.4332 Å, K: 1.4270 Å).

Sowohl die *syn*- als auch die *anti*-Übergangszustände können als Edukt-nah bezeichnet werden, da die analogen Trends aus den Grundzuständen ebenfalls zur Stabilisierung der Übergangszustände führen.

Bei der Berechnung des *syn*-Übergangszustandes mit Lithium-Gegenion kam es zum Verlust eines Liganden, da der sterische Anspruch um das Lithiumkation zu hoch ist. Dieser daraufhin berechnete hohe Übergangszustand von $\Delta H^{\neq}$ = 72 kJ·mol^{-1} erklärt so zum einen, wieso sich die Polymerisation von Styrol im Lösungsmittel MTBE stoppen lässt (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.4.2) und zum anderen die vergleichsweise geringe Diastereomeren-Anreicherung bei der Untersuchung des Styrol-Trimers (vgl. Kapitel 4.4.4). Um den Effekt des Verlustes des Lösungsmittels und andere mögliche Effekte, die auf Vorkoordinationen des Styrols an die organometallischen Substrate zurückzuführen sind, zu beachten, wurden zusätzlich vorkoordinierte Edukt-Strukturen berechnet (C in Abbildung 4.5.4). Die *anti*-Übergangszustandsbarrieren werden angehoben, was auf stabilere Edukte auf Grund der Vorkoordination zurückzuführen ist. Dies bestätigt erneut, dass die *syn*-Übergangszustände in der Addition eine untergeordnete Rolle spielen.

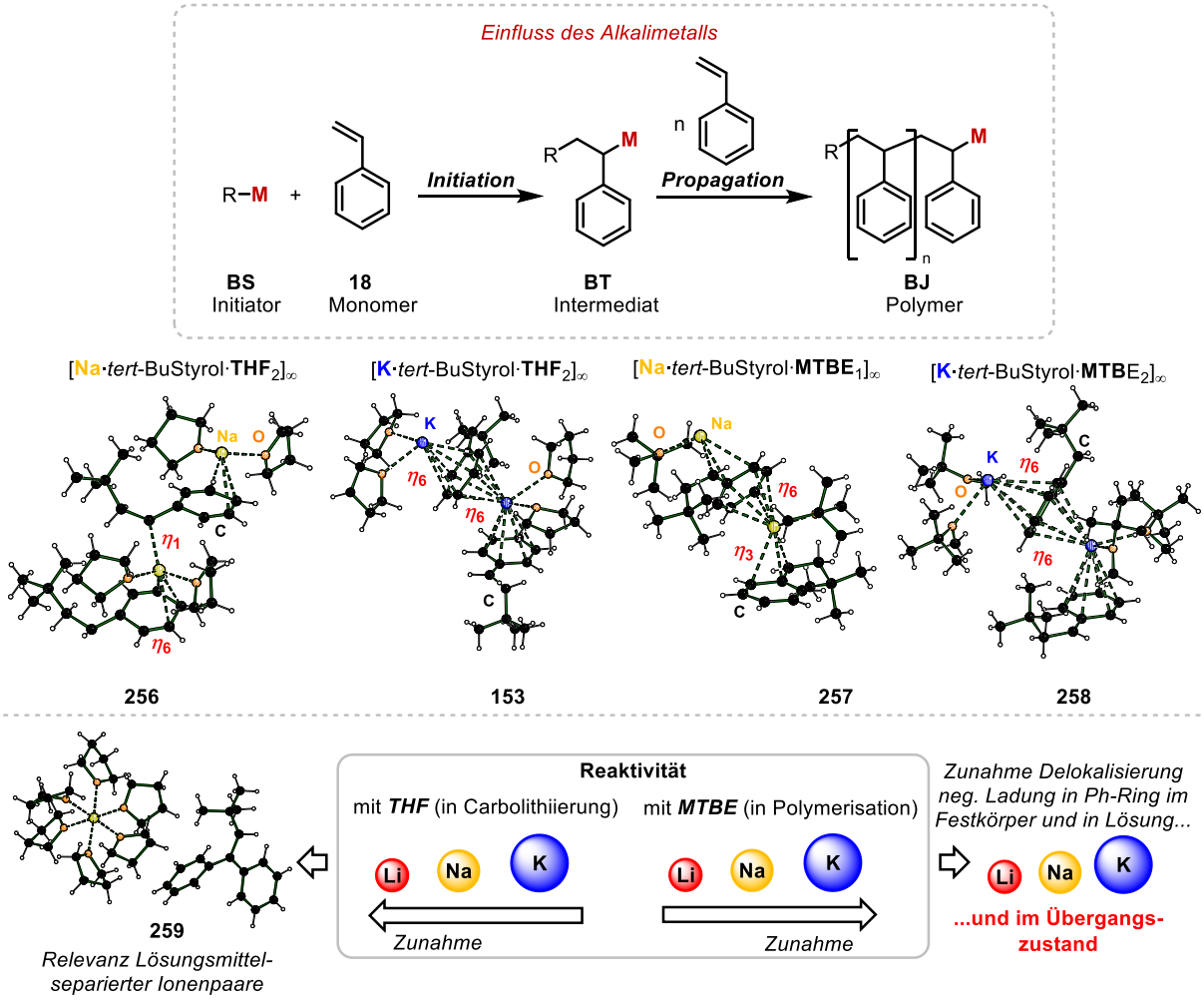
Außerdem kommt es zu einer relativen Absenkung der *syn*-Übergangszustandsbarrieren der Addition mit Lithium-Kation und Anhebung der Barriere mit Natrium- und Kalium-Kation. Durch den Verlust eines MTBE-Liganden wird also eine destabilisierte Edukt-Struktur erhalten. Die Vorkoordination des Styrols an die Substrate mit Natrium- und Kalium-Kation führt jedoch zu einer Stabilisierung von dessen Strukturen. Trotzdem bleibt der allgemeine Trend der Übergangszustandsbarrieren erhalten.

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Styrol-Homopolymerisation in Gegenwart der größeren Alkalimetall-Gegenionen, die durch die Experimente von *Frédéric Petrov* anhand der verwendeten Initiatoren **257** und **258** gefunden wurde, lässt sich also mit den hier durchgeführten DFT-Berechnungen abbilden und bestätigen. Durch das größere Gegenion kommt es ähnlich zum Edukt, zu einer besseren Ladungsstabilisierung auch im Übergangszustand, was dessen Barriere absenkt. Die erhaltenen Festkörperstrukturen **156**, **257** und **258** können also sowohl die synthetischen Initiatoren als auch die relevanten Intermediate darstellen.[303]

Welchen Einfluss haben verschiedene Alkalimetalle auf die Propagation der anionischen Polymerisation?

In dem vorliegenden Kapitel konnten erfolgreich die Intermediate der anionischen Styrol-Polymerisation mit den schwereren Alkalimetallhomologen Natrium und Kalium durch Transmetallierungsreaktionen mit Natrium- und Kalium-Alkoxiden synthetisiert und isoliert werden. Sowohl mit THF, als auch mit MTBE als Ligand konnten Festkörperstrukturen dieser Intermediate erhalten werden. Dabei zeigte sich, dass das große Kalium-Ion zu einer η_6-Koordination des Phenylrings des carbanionischen Restes an das Alkalimetallzentrum führt, während das Natrium-Kation zwei unterschiedliche Koordinationsmuster aufweist: sowohl das η_6-Strukturmotiv, das auch für das Kalium-Ion beobachtet wurde, als auch das jeweilige Strukturmotiv, das in der Festkörperstruktur mit Lithium-Gegenionen gebildet wird (η_1 für THF, η_3 für MTBE). Dies korreliert mit einer stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring, induziert durch die größeren Alkalimetall-Ionen. Diese Beobachtung konnte auch in Lösung mittels der ^{13}C-NMR-Verschiebungen gemacht werden. Hier liegt das Intermediat mit Natrium-Gegenion und koordinierendem MTBE vermutlich als Monomer mit

zwei MTBE-Liganden in Lösung vor (analog wie die äquivalente Lithium-Verbindung), das Intermediat mit Kalium-Gegenion ist in Lösung größer. Zusätzlich wurde eine Festkörperstruktur des formalen Additionsproduktes von tert-*Butylnatrium an 1,1-Diphenylethen mit THF erhalten. Auch hier wurde im Festkörper ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar beobachtet, sodass es denkbar ist, dass die Propagation in stark polaren Lösungsmitteln auch mit größeren Alkalimetall-Ionen über Lösungsmittel-separierte Ionenpaare ablaufen kann. Anschließende DFT-Berechnungen zum Gleichgewicht zwischen den Ionenpaar-Spezies stützen diese Vermutung.*



Schema 4.5.7: Fazit dieses Kapitels.

Nach der strukturellen Analyse der Intermediate wurde in einem zweiten Teil dieses Kapitels deren Reaktivität in Carbolithiierungs- und Polymerisationsreaktionen untersucht. Die Addition der Intermediate mit THF an 1,1-Diphenylethen konnte mittels in situ *FT-IR-Spektroskopie untersucht werden und zeigte eine absteigende Reaktivität entlang der homologen Reihe. Die Verwendung der Intermediate mit MTBE für Styrol/Isopren-Copolymerisationsreaktionen zeigte hingegen eine zunehmende Reaktivität in der Styrol-Homopolymerisation entlang der homologen Reihe der Alkalimetalle (Kooperation mit Frédéric Petrov). Anschließende DFT-Studien zeigten, dass die Übergangszustände Edukt-nah sind und die Effekte, die im Grundzustand zur Stabilisierung der Verbindungen führen auch im Übergangszustand auftreten. Daher führt die verstärkte Stabilisierung der negativen Ladung in den Phenylring in Gegenwart von schwereren Alkalimetall-Ionen zu geringeren Überganszustandsbarrieren und somit zu schnelleren Polymerisationen. Die isolierten Intermediate können hier also als Initiator*

für Polymerisationen verwendet werden und gleichzeitig einen Einblick in den mechanistischen Ablauf ermöglichen.

Tabelle 4.5.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **256**, **257**, **258** und **259**.

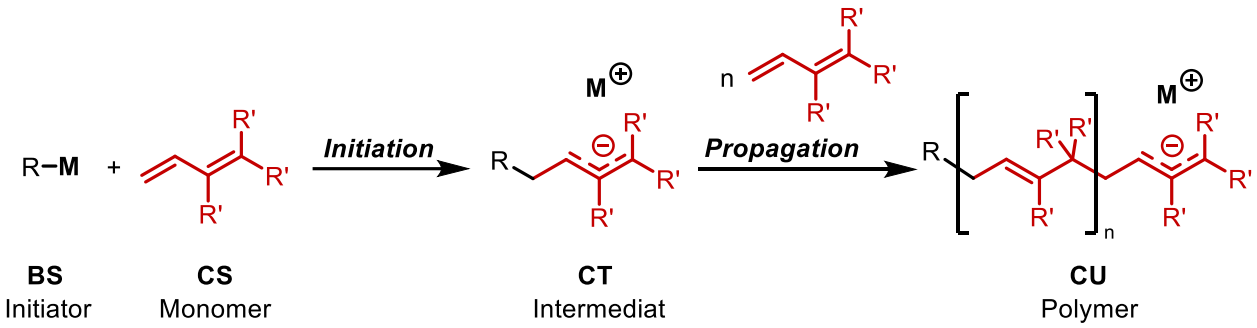
	256[1]	**257**	**258**	**259**
Empirische Formel	$C_{40}H_{66}Na_2O_4$	$C_{19.5}H_{35}NaO$	$C_{32}H_{65}KO_4$	$C_{46}H_{77}NaO_7$
Formelmasse [g/mol]	656.90	308.46	552.94	765.06
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pc*	$P2_1/n$	$P2_1$	$P2_1/c$
a [Å]	20.08(3)	12.8852(12)	11.775(5)	10.804(5)
b [Å]	8.457(7)	10.0086(10)	10.459(4)	23.932(8)
c [Å]	11.684(10)	16.2742(16)	14.640(6)	17.510(7)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	105.11(4)	105.651(3)	93.36(2)	90.771(11)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1915(4)	2020.9(3)	1799.9(13)	4527(3)
Z	2	4	2	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.139	1.014	1.020	1.123
μ [mm^{-1}]	0.090	0.078	1.504	0.081
F(000)	720.0	684.0	616.0	1680.0
Kristallgröße [mm^3]	0.933 × 0.267 × 0.236	0.368 × 0.238 × 0.226	0.597 × 0.551 × 0.428	0.66 × 0.469 × 0.236
Strahlung	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.204 - 53.58	4.706 - 52.806	6.048 - 141.442	3.77 - 61.182
Indexbereiche	–25 ≤ h ≤ 25, –10 ≤ *k* ≤ 10, –14 ≤ *l* ≤ 14	–16 ≤ h ≤ 14, –12 ≤ *k* ≤ 12, –20 ≤ *l* ≤ 20	–9 ≤ h ≤ 14, –12 ≤ *k* ≤ 12, –17 ≤ *l* ≤ 17	–15 ≤ h ≤ 15, –27 ≤ *k* ≤ 34, –25 ≤ *l* ≤ 23
Gemessene Reflexe	16490	35521	16323	124330
Unabhängige Reflexe	7853 [R_{int} = 0.1061, R_{sigma} = 0.1592]	4156 [R_{int} = 0.0650, R_{sigma} = 0.0384]	6617 [R_{int} = 0.0424, R_{sigma} = 0.0446]	13871 [R_{int} = 0.0452, R_{sigma} = 0.0229]
Daten/Restraints/Parameter	7853/2/422	4156/78/223	6617/254/560	13871/15/538
Goodness-of-fit an F^2	1.758	1.037	1.080	1.036
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.2453, wR_2 = 0.5230	R_1 = 0.0668, wR_2 = 0.1782	R_1 = 0.0751, wR_2 = 0.2129	R_1 = 0.0424, wR_2 = 0.1097
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.3109, wR_2 = 0.5618	R_1 = 0.1049, wR_2 = 0.2039	R_1 = 0.0797, wR_2 = 0.2199	R_1 = 0.0573, wR_2 = 0.1180
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	1.30/–0.93	0.39/–0.20	0.39/–0.30	0.33/–0.21
Flack-Parameter	–	–	–0.016(19)	–

[1] Messung nur zur Bestimmung der Atomkonnektivität.

4.6. Isolierung der Monoadditionsprodukte der anionischen Polymerisation mit Dienen

Nachdem der Fokus in den vorherigen Kapiteln auf der Untersuchung des Mechanismus der anionischen Styrol-Polymerisation lag, sollen die erarbeiteten Methoden nun auf eine weitere Stoffklasse übertragen werden, die klassischerweise mittels carbanionischer Polymerisation polymerisiert werden kann. Während die anionische Dien-Polymerisation eine vergleichbar hohe Relevanz in akademischen und industriellen Anwendungen besitzt, wie die anionische Styrol-Polymerisation, wurden die entsprechenden Dienyl-Intermediate ebenfalls nur selten hergestellt und bisher ausschließlich in Lösung untersucht. Daher werden hier verschiedene Dien-Monomere [Myrcen (**53**), MTHD (**271**), DMNT (**272**) und Isopren (**23**)] bezüglich der Möglichkeit die Polymerisation zu stoppen untersucht und erneut reaktive, organometallische Intermediate isoliert. Die Aufklärung ihrer Struktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und in Lösung mittels NMR-Spektroskopie legt dabei wieder die Basis für das Verständnis der Reaktivität. Zusammen mit zusätzlichen quantenchemischen Rechnungen werden so Fragestellungen beantwortet, die sich insbesondere mit der Regioselektivität des Einbaus der verschiedenen Dien-Monomere in die Polymerkette beschäftigen. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Holger Frey* (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) werden die erarbeiteten Befunde schließlich mit durchgeführten Polymerisationsstudien verglichen. Das folgende Kapitel beschäftigt sich also mit der Frage:

Ist die Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation von Dienen aufbauend auf isolierten reaktiven Intermediaten möglich?



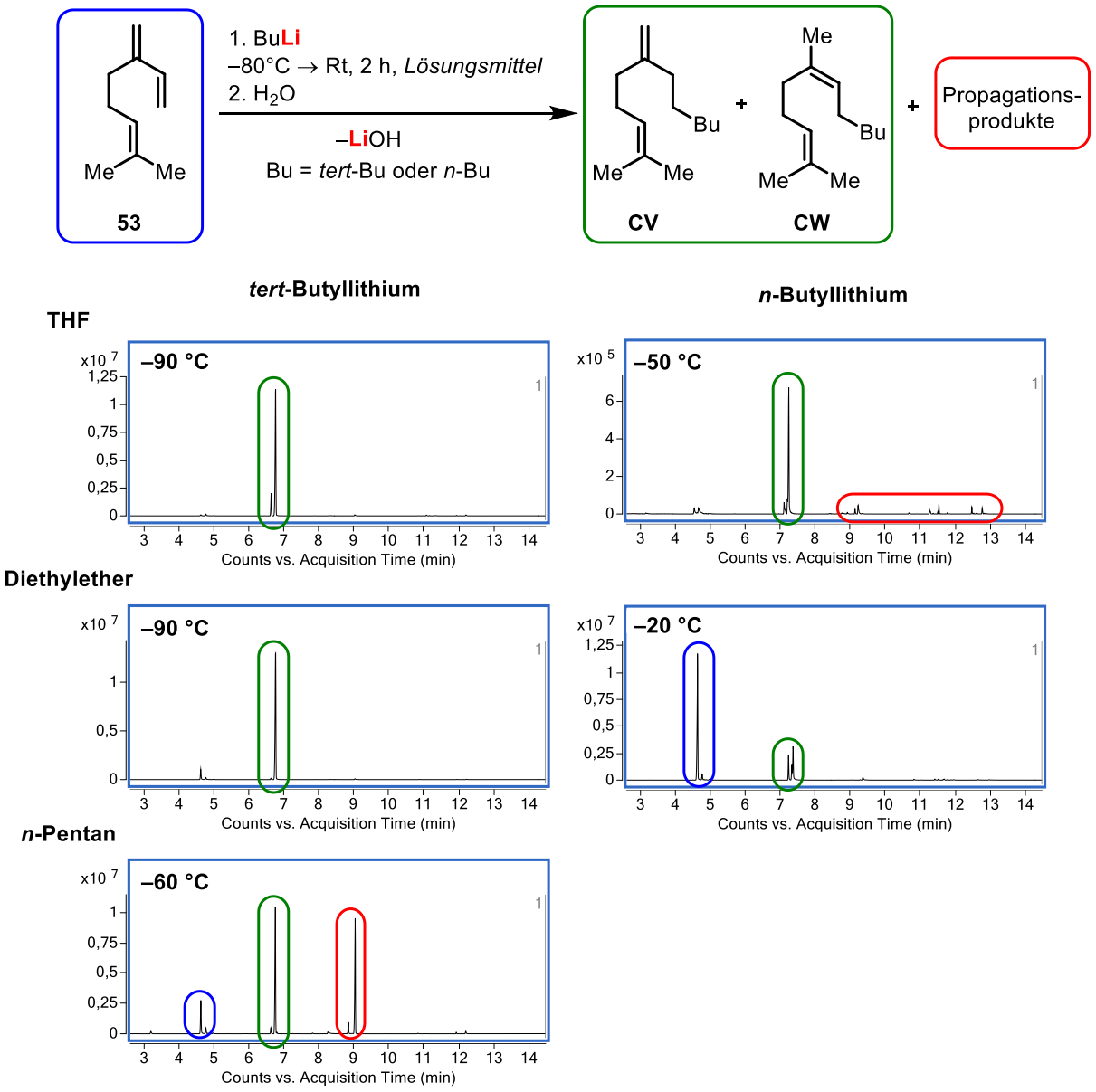
Schema 4.6.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation von Dienen. R = org. Subst.; R‘ = H, org. Subst., M = Li, Na, K.

4.6.1. Myrcen

Besonders im Kontext der anionischen Polymerisation von Dienen bietet sich die Verwendung von bio-basierten Monomeren als ressourcen-schonende Alternative für klassische, aus fossilen Rohstoffen hergestellte, Monomere (wie bspw. Styrol) an (siehe Kapitel 2.2.4). Dabei sind verschiedene Terpene oder Derivate verfügbar, welche auch bereits in der anionischen Polymerisationen verwendet wurden.[149,164–167] Daher sollen hier zuerst die Studien zur Untersuchung des bio-basierten Monomers Myrcen (**53**) vorgestellt werden.

Die Voraussetzung für die weitere Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation stellt in dieser Arbeit die Möglichkeit der Monoaddition eines Lithiumalkyls an das Monomer dar, ohne dass es zur nennenswerten Bildung von Propagationsprodukten kommt. Daher wurde zunächst überprüft, ob eine Monoaddition an Myrcen möglich ist. In Analogie zu den bereits mit Styrol durchgeführten Studien wurde daher *tert*-Butyllithium oder

n-Butyllithium bei –80 °C zu einer Lösung von Myrcen in den verschiedenen Lösungsmitteln Diethylether, THF oder *n*-Pentan gegeben und der Verlauf der Reaktion während des Aufwärmens auf Raumtemperatur mittels GC/EI-MS untersucht (Schema 4.6.2).



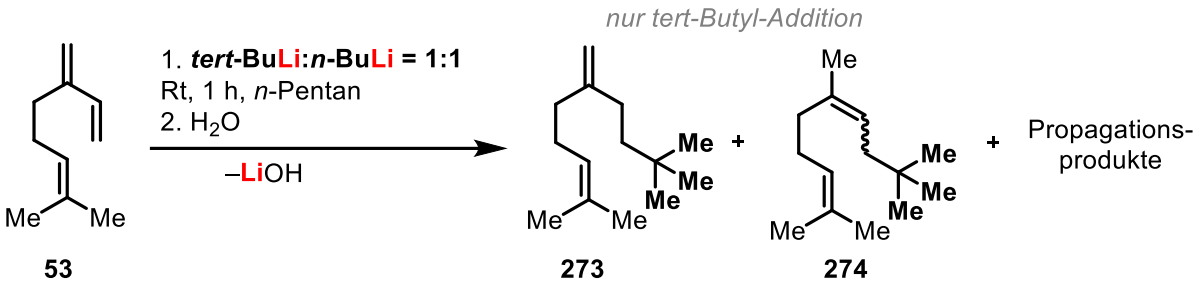
Schema 4.6.2: Reaktionsgleichung der Addition von *tert*- und *n*-Butyllithium an Myrcen in unterschiedlichen Lösungsmitteln (oben). Ausgewählte Gaschromatogramme der durchgeführten Reaktionen (unten).

Im Gegensatz zur Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol konnte die Monoaddition an Myrcen sowohl in Diethylether als auch in THF bei kalten Temperaturen (–90 °C) durchgeführt werden. Ab einer Temperatur von –60 °C konnte jedoch auch die Bildung des Diadditionsprodukts beobachtet werden, sodass eine tiefe Temperatur nötig ist, um die Differenzierung zwischen Initiations- und Propagationsreaktion sicherzustellen. Die Addition von *n*-Butyllithium an Myrcen zeigte erneut eine geringere Reaktivität als die Addition von *tert*-Butyllithium. Trotz der bereits beobachtbaren Entstehung von Propagationsprodukten konnte bei der Reaktion in THF eine hohe Selektivität bezüglich des Monoadditionsproduktes bei –50 °C erzielt werden. Die analoge Reaktion in Diethylether führte bei –20 °C noch nicht zum quantitativen Umsatz des Myrcens. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten zwar nur die Monoadditionsprodukte im Gaschromatogramm beobachtet werden, bei einer Erhöhung auf 0 °C kommt es jedoch zur

Polymerisation. Auf Grund der beginnenden Propagation auch bereits bei kälteren Temperaturen, die in der Addition von *tert*-Butyllithium an Myrcen in Diethylether beobachtet wurde, kann mit *n*-Butyllithium in Diethylether vermutlich keine selektive Monoaddition auch bei –20 °C erzielt werden.

Im Vergleich zum Styrol-Monomer ist die Bandbreite der möglichen Reaktionsparameter für die selektive Monoaddition an Myrcen flexibler. Sowohl in unterschiedlichen etherischen Lösungsmitteln, als auch mit unterschiedlichen Lithiumalkylen ist die Monoaddition in guten Selektivitäten möglich. Diese Beobachtung spricht für eine langsamere Propagationsreaktion im Vergleich zur Initiationsreaktion als im Styrol-Vergleichssystem. Die Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen ist jedoch für alle Lösungsmittel/Lithiumalkyl-Kombinationen essenziell.

Schließlich wurde die Addition von *tert*-Butyllithium an Myrcen in *n*-Pentan untersucht, um mit diesem System möglicherweise die Monoaddition in apolaren Lösungsmitteln zu erzielen. Bei –80 °C konnte noch kein Umsatz des Myrcens beobachtet werden, bei –60 °C konnte die Bildung des Monoadditionsproduktes und des Diadditionsproduktes bei nicht quantitativem Umsatz des Myrcens beobachtete werden. Auch hier ist also keine Monoaddition in dem apolaren Lösungsmittel *n*-Pentan möglich. In zukünftiger Forschung könnte als weiteres Lösungsmittel Toluol verwendet werden. Auch die Verwendung von *n*-Butyllithium für die Addition an Myrcen ist hierfür keine vielversprechende Alternative, denn die Addition eines 1:1-Gemisches von *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium an ein Äquivalent Myrcen in *n*-Pentan zeigte im Gaschromatogramm ausschließlich die Bildung der *tert*-Butyl-Additionsprodukte (Schema 4.6.3).

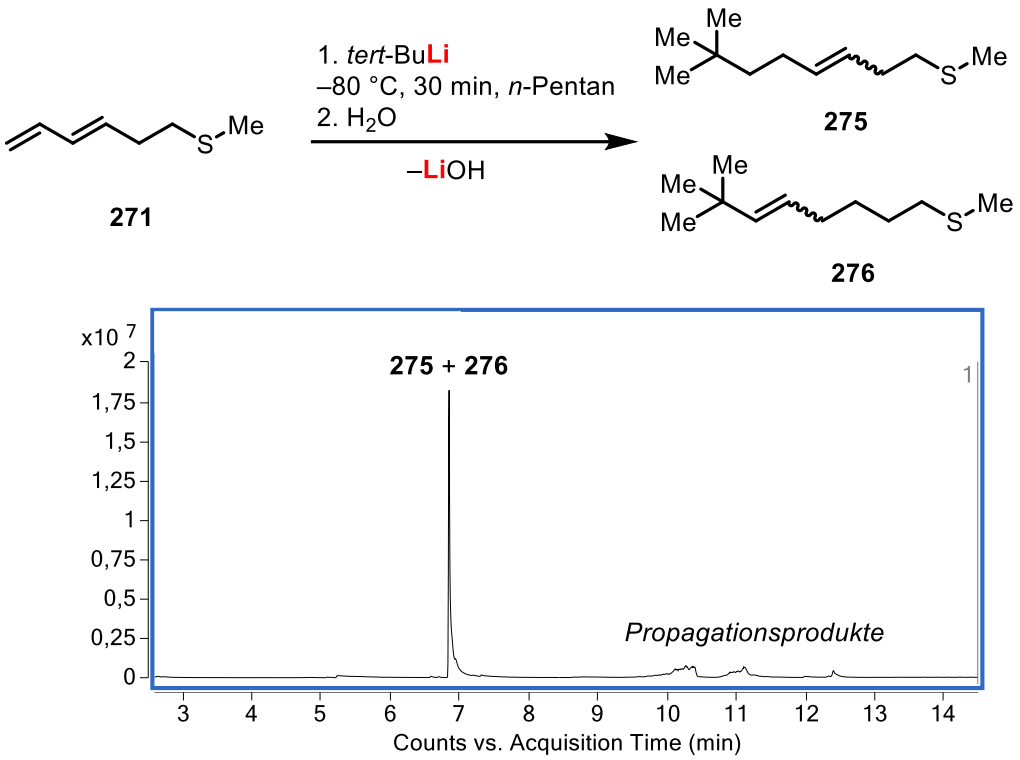


Schema 4.6.3: Die Addition eines 1:1-Gemisches von *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium an Myrcen zeigt im Gaschromatogramm nur die *tert*-Butyladditionsprodukte.

Die Initiationsreaktion mit *tert*-Butyllithium muss daher deutlich schneller sein als mit *n*-Butyllithium. Damit folgt diese Beobachtung dem literaturbekannten Trend der Reaktivitätsreihenfolge der Lithiumalkyle in der Addition an Isopren und Butadien in apolaren Lösungsmitteln.[88]

Obwohl die Monoaddition an Myrcen im apolaren Lösungsmittel hier nicht möglich war, soll hier erwähnt werden, dass dies nicht allgemein für alle Diene gelten muss. Wie in Kapitel 2.2.4.2 vorgestellt, konnten *Jones* und *Glaze* das Monoadditionsprodukt von *tert*-Butyllithium an Butadien in *n*-Pentan zwar nicht selektiv synthetisieren, jedoch soweit anreichern, dass eine Untersuchung zumindest in Lösung möglich war.[173] Auch im Rahmen dieser Arbeit war die Monoaddition an ein ausgewähltes Dien-Monomer möglich. So zeigte das Gaschromatogramm der Addition von *tert*-Butyllithium an MTHD [Methythiohexadien (**271**)] in *n*-Pentan bei –80 °C eine hohe Selektivität bezüglich der Monoadditionsprodukte **275** und **276** (Schema 4.6.4). Auch in Diethylether konnte die Monoaddition durchgeführt werden. Dieses

Monomer wurde aufgrund eines Kooperationsprojektes mit *Moritz Rauschenbach* (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) verwendet.



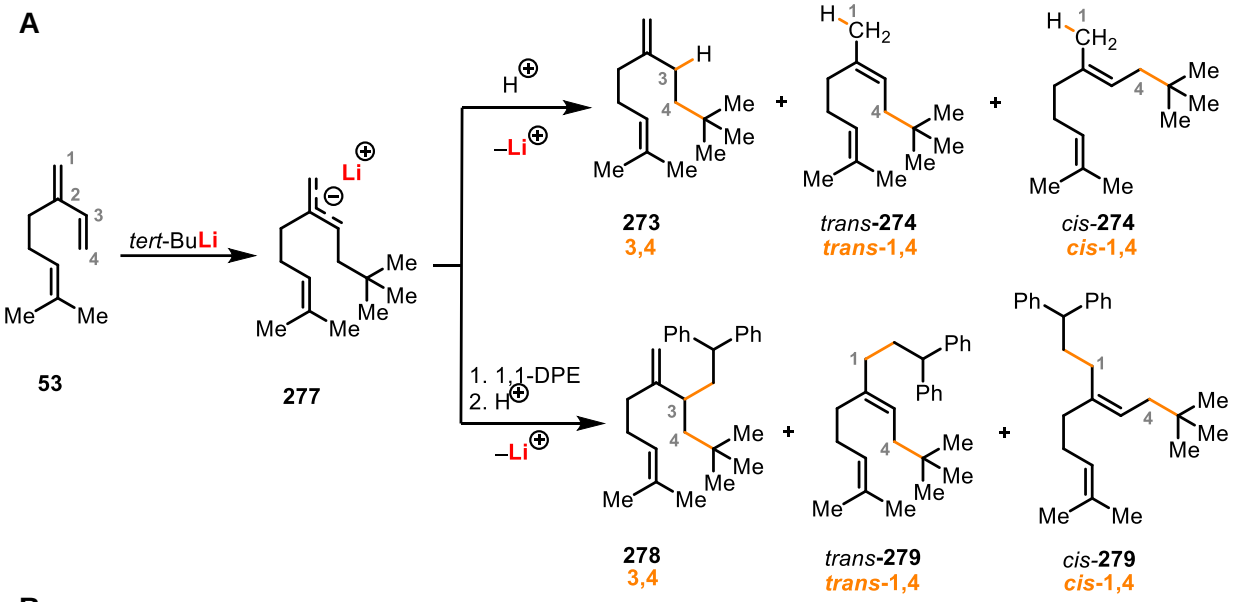
Schema 4.6.4: Reaktionsgleichung der Monoaddition von MTHD (**271**) in *n*-Pentan und Gaschromatogramm der Reaktionslösung bei –80 °C.

Da jedoch keine Festkörperstrukturen mit diesem Monomer erhalten werden konnten (für experimentelle Details, siehe Kapitel 6.2.8.4.1), soll hier nicht weiter auf MTHD eingegangen werden.

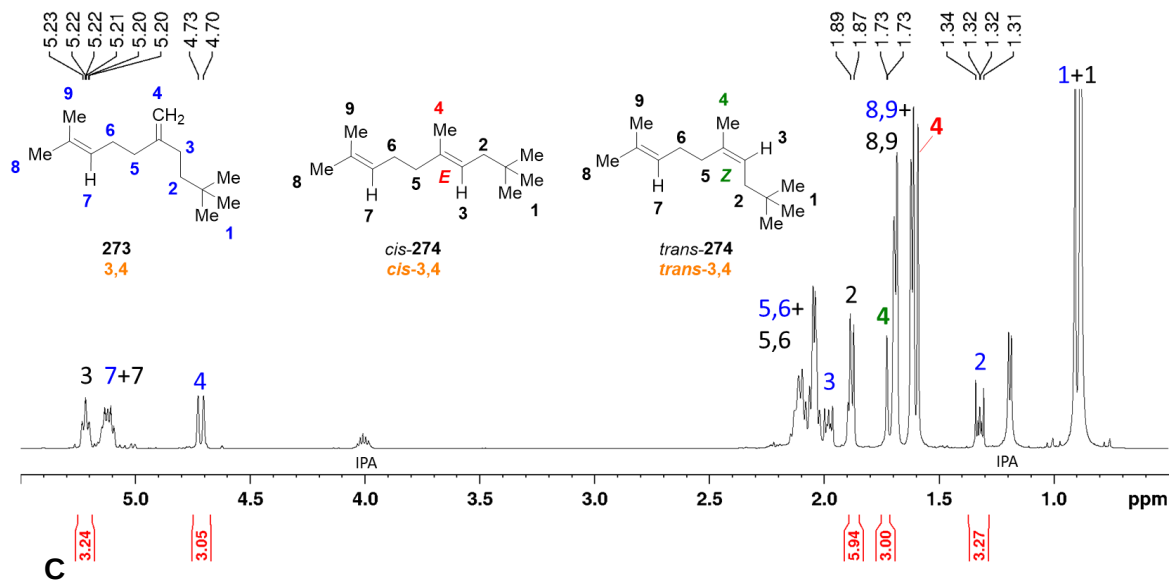
Bereits in den abgebildeten Gaschromatogrammen in Schema 4.6.2 ist die Bildung von mindestens zwei Isomeren des Additionsproduktes an Myrcen zu beobachten. Diese entsprechen den verschiedenen Regioisomeren, die ausgehend von der aktiven Allyleinheit des lithiierten Intermediats **277** gebildet werden können und bilden im übertragenen Sinn die Mikrostruktur der Polydiene (siehe Kapitel 2.2.4.1). Daher sollte nun die Bildung der verschiedenen möglichen Isomere des Monoadditionsprodukts **273**, *cis*-**274** und *trans*-**274** gezielt in Abhängigkeit des Lösungsmittels untersucht werden (Schema 4.6.5). Die Bestimmung des Isomeren-Verhältnisses wurde dabei mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie durchgeführt, indem die Signale der Isomere im Produktgemisch zugeordnet und integriert wurden (Schema 4.6.5, B).

Zunächst wurde die Reaktion in den etherischen Lösungsmitteln THF, Diethylether und MTBE durchgeführt und mit einem H^+ als Elektrophil „gequencht“. Dieses möglichst kleine Elektrophil soll dabei zu keinen Veränderungen des Isomeren-Verhältnissen aufgrund von sterischen Effekten des Substrats führen. Es muss jedoch dabei bemerkt werden, dass die Reaktion mit diesem Elektrophil keine Carbolithiierung darstellt und somit die Isomerenverhältnisse zwar eine Vorstellung über die aktive Spezies erlauben, jedoch nicht abbilden, wie das Allylanion **277** in einer Carbolithiierungsreaktion reagiert. Die erhaltenen Ergebnisse müssen also mit Vorsicht interpretiert werden. Das Verhältnis von 3,4- zu 1,4-Isomeren ist dabei für die drei verwendeten etherischen Lösungsmitteln sehr ähnlich mit Werten von ca. 1:2.

A



B



C

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Elektrophil	3,4	*trans*-1,4	*cis*-1,4
1	THF	-	H^+	32	21	47
2	Diethylether[a]	-	H^+	33	5	62
3	MTBE	-	H^+	33	5	62
4	*n*-Pentan	(*R*,*R*)-TMCDA	H^+	21	79[b]	
5	*n*-Pentan	PMDTA	H^+	9[c]	12	79[c]
6	THF	-	1,1-DPE	44	56[d]	
7	Diethylether	-	1,1-DPE	Umsatz zu gering		
8	MTBE	-	1,1-DPE	keine Addition		

Schema 4.6.5: Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung der Isomere der Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Isopren. Die Benennung nach der *cis-trans*-Nomenklatur erfolgte hier nicht nach der IUPAC-Ordnung, sondern in Analogie zur Polymerschreibweise (Invertierung der Priorität Substituent des Diens *vs.* Polymerkette), um den Vergleich zur Literatur zu erleichtern. A: Reaktionsgleichung und *Lewis*-Formeln der Isomere. B: Beispiel eines ^{1}H-NMR-Spektrums (Eintrag Nr. 1) und Zuordnung der Signale, C: Tabellarische Auftragung der Verhältnisse in Abhängigkeit der Lösungsmittel. *T* = –80 °C, Bestimmung der Verhältnisse über Integration und Vergleich der relativen Integrale der einzelnen Verbindungen im Rohprodukt, ausgewählte Integrale: 4 (blau) für **273**, 3 (schwarz, Berechnung über Differenz zu *cis*-**274** falls nötig) für *trans*-**274** und 4 (grün) für *cis*-**274**. [a] *T* = –60 °C, [b] Bestimmung des *cis*/*trans*-Verhältnis nicht möglich aufgrund von Überlagerungen mit den Signalen des Liganden; [c] bestimmt mit Integralen 2 von **273** und 2 von *trans*-**274**;[d] Bestimmung des *cis*/*trans*-Verhältnis nicht möglich aufgrund von Überlagerungen.

Auch das *cis*/*trans*-Verhältnis konnte bestimmt werden. Hier führt die Verwendung von THF zu einem größeren *trans*-Anteil von 21% zu 5% für Diethylether und MTBE. Diese Beobachtung wird so auch für Polydiene gemacht, bei denen polarere Lösungsmittel zu höheren *trans*-Anteilen führen (siehe Kapitel 2.2.4.1).

Anschließend wurde die Reaktion in Gegenwart des bidentaten Amins (*R*,*R*)-TMCDA und des tridentaten Amins PMDTA wiederholt. Hierbei wurden geringere 3,4-Anteile von 21% bzw. 9% erhalten und ein höheres *cis*-1,4-Verhältnis im Fall der Verwendung von PMDTA. Unter der Annahme, dass die Amine eine geringere Polarität aufweisen als die etherischen Lösungsmittel stimmen auch diese Beobachtungen mit Literaturangaben überein.

Um die Reaktion schließlich auch in einer Carbolithiierung zu testen, wurde zusätzlich statt des Elektrophils H^+ auch die Addition des aktiven Myrcen-basierten Allyl-Anions **277** mit 1,1-Diphenylethen durchgeführt. Hierbei konnte unter den Reaktionsbedingungen (T = −80 °C) keine Addition in MTBE und nur ein geringer Umsatz in Diethylether beobachtet werden. In zukünftigen Studien sollte diese Reaktion bei höheren Temperaturen wiederholt werden. Im Lösungsmittel THF wurde die Addition beobachtet, was auf eine höhere Reaktivität des Allylanions **277** in THF als in Diethylether und MTBE schließen lässt. Im Vergleich zur Verwendung des H^+-Elektrophils wird ein höherer 3,4-Anteil von 44% beobachtet. Dieser stimmt gut mit der Mikrostruktur der anionischen Myrcen-Polymerisation überein, in der 3,4-Anteile von 41-46% erhalten werden.[314] Das *cis*/*trans*-Verhältnis konnte nicht bestimmt werden.

Nachdem diese molekulare Untersuchung des Isomeren-Verhältnisses gute Übereinstimmungen mit den beobachteten Trends in der anionischen Polymerisation gibt, bietet sich erneut die Methode der Isolierung der aktiven Intermediate an, um weitere Einblicke in das Reaktionssystem zu erhalten. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass *Li et al*. im Jahr 2024 die Polymerisation von Butadien durch ein isoliertes Lithiumallyl (als Intermediat-Modell) untersuchten und dabei den Einfluss verschiedener *Lewis*-Basen auf den Mechanismus der Propagation mit DFT-Rechnungen nachvollzogen.[315]

Die Monoaddition an Myrcen durchgeführt und zusätzliche Liganden zugegeben, um die Kristallisation eines Monoadditionsprodukts von Myrcen zu realisieren (für experimentelle Details, siehe Kapitel 6.2.8.1.3). Verwendet wurden die Lösungsmittel Diethylether, THF und MTBE, sowie die Amin-Liganden (*R*,*R*)-TMCDA, PMDTA, TMEDA, TMPDA, TMMDA und TEEDA. Von diesen Variationen konnten jedoch nur Kristalle unter Verwendung von (*R*,*R*)-TMCDA und PMDTA erhalten werden. Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Festkörperstrukturen sind in Abbildung 4.6.1 gezeigt.

Mit beiden Liganden wird ein monomeres Aggregat des ersten Additionsproduktes von *tert*-Butyllithium an Myrcen erhalten. In Verbindung **280** koordiniert der bidentate Ligand (*R*,*R*)-TMCDA mittels der beiden Stickstoffzentren. Außerdem wird das Lithiumzentrum in einer η_3-Koordination von den Kohlenstoffzentren C1, C2 und C3 der Allyleinheit koordiniert. Der kürzeste Kontakt wird zu dem C2-Kohlenstoffzentrum mit 2.180(3) Å und der längste Kontakt zu dem C1–Kohlenstoffzentrum mit 2.257(3) Å ausgebildet. In Verbindung **281** wird das Lithiumzentrum ebenfalls von den nun drei Stickstoffzentren des Liganden koordiniert. Zusätzlich wird das Lithiumkation jedoch nur in einer η_1-Koordination durch das C1-Zentrum der Allyl-Einheit koordiniert. Dieser unterschiedliche Koordinationsmodus der Allyl-Einheit an das Lithiumzentrum spiegelt sich auch in den Bindungslängen wider. Während in Verbindung **280** die C1–C2 und C2–C3 Bindungslängen mit 1.398(2) und 1.393(2) Å gleich lang sind, zeigen die analogen Bindungen in Verbindung **281** eine deutliche Verlängerung der C1−C2-

Bindung mit 1.429(3) Å und eine Verkürzung der C2–C3-Bindung mit 1.359(3) Å. Außerdem ist zu beobachten, dass das C1-Kohlenstoffzentrum in Verbindung **280** einen stärkeren sp^2-Charakter mit einem C2–C1-H1A-Winkel von 120.2(12)° aufweist als das C1-Zentrum in Verbindung **281** mit einem C2–C1–H1A-Winkel von 117.8(14)°. Es lässt sich also festhalten, dass die negative Ladung in Verbindung **280** über die Allyl-Einheit delokalisiert ist, während in Verbindung **281** die negative Ladung stark am C1-Zentrum lokalisiert ist und dies zu einem hohen Doppelbindungscharakter der C2–C3-Bindung führt.

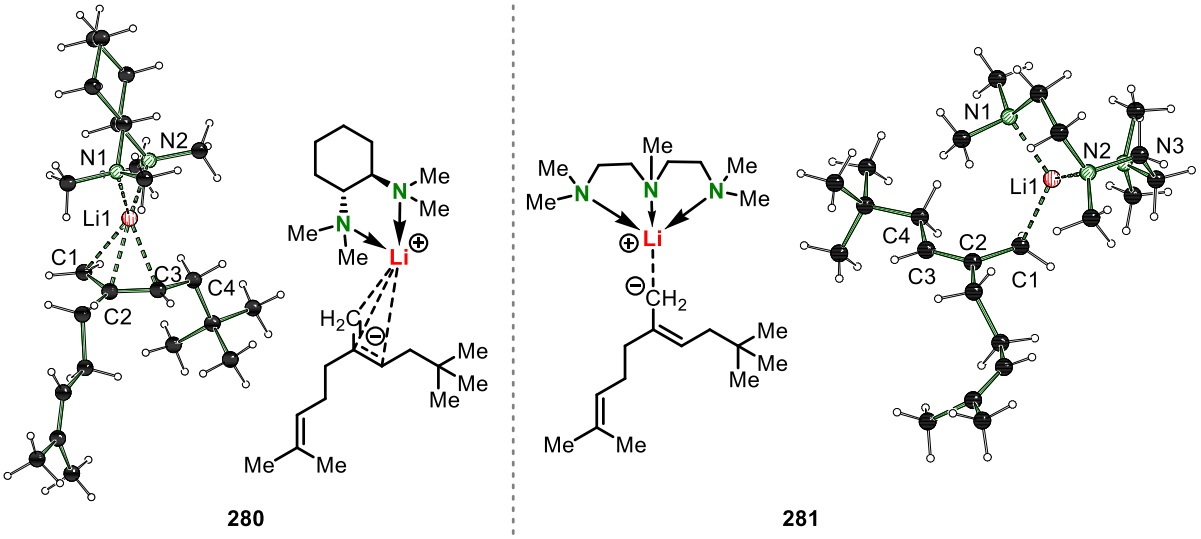


Abbildung 4.6.1: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen des ersten Additionsproduktes von *tert*-Butyllithium an Myrcen mit (*R*,*R*)-TMCDA (**280**) und PMDTA (**281**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist jeweils abgebildet; co-kristallisierter Diethylether in Verbindung **281** ist nicht abgebildet. Die Protonen an den Kohlenstoffzentren C1 und C3 sind jeweils frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **280**: N1–Li1 2.069(3), N2–Li1 2.092(3), Li1–C1 2.257(3), C2–Li1 2.180(3), C3–Li1 2.222(3), C1–C2 1.398(2), C2–C3 1.393(2), C3–C4 1.507(2); C2–C1–Li1 68.64(12), C2–C1–H1A 120.2(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **281**: N1–Li1 2.083(4), N2–Li1 2.160(3), N3–Li1 2.130(4), Li1–C1 2.157(4), C1–C2 1.429(3), C2–C3 1.359(3), C3–C4 1.497(3); C2–C1–Li1 115.64(16), C2–C–H1A 117.8(14).

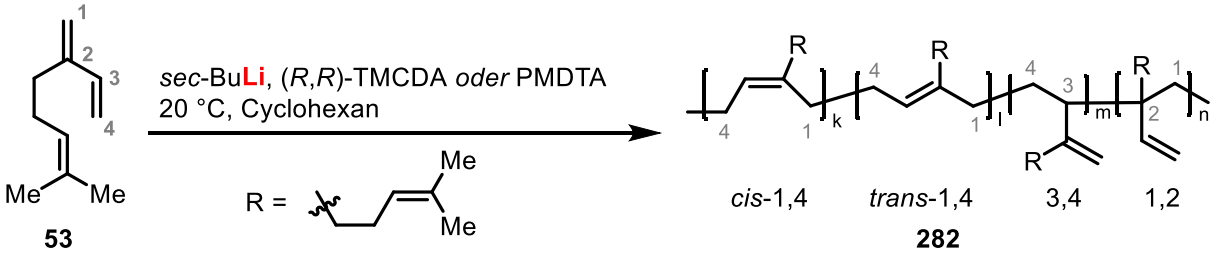
Dies lässt sich auch in den Bindungslängen um das Lithiumkation wiederfinden. So ist die Li1–C1-Bindung in Verbindung **281** mit 2.157(4) Å kürzer als jede Li–C-Bindung in Verbindung **280**. Außerdem werden ein aufgeweiteter C2–C1–Li1-Winkel von 115.64(16)° im Vergleich zu 68.64(12)° für Verbindung **281** beobachtet. Die unterschiedlichen Strukturmotive werden hier der Zähnigkeit des Liganden zugeschrieben. Die Ladungsstabilisierung des Lithiumkations durch die zwei Stickstoffatome des (*R*,*R*)-TMCDAs ist lediglich schwach, sodass möglichst viele Kontakte zur Allyl-Einheit hergestellt werden müssen, was wiederum in einer Delokalisierung der negativen Ladung resultiert. Der tridentate Ligand PMDTA führt bereits zu einer guten Ladungsstabilisierung des Lithiumkations, sodass nur ein Kontakt zum Carbanion ausgebildet wird. Zusätzlich führt die sterische Abschirmung des großen Liganden vermutlich zusätzlich zur Bevorzugung der η_1-Koordination durch das Allyl-Anion und könnte so ebenfalls für die Koordination über das C1-Zentrum statt des ebenfalls denkbaren C3-Zentrums verantwortlich sein. Die erhaltenen Strukturen zeigen bereits die hohe Flexibilität und strukturelle Vielfalt der Koordination des Allyl-Systems, die in weiteren Strukturen dieses Kapitels bemerkbar werden wird.

Im Kontext der Interpretation der Isomeren-Verhältnisse aus der Addition von *tert*-Butyllithium an Myrcen sollen die erhaltenen Festkörperstrukturen nun für eine qualitative Deutung dienen. Im Vergleich der beiden Amine wurde unter Verwendung von PMDTA ein höherer 1,4-Anteil beobachtet, was auf die höhere Lokalisation der negativen Ladung am C1-Kohlenstoffzentrum

in Verbindung **281** zurückgeführt werden könnte. Es könnte daher zur Bevorzugung dieser Position durch das kleine H^+-Elektrophil kommen. Die nochmal weitere Erhöhung der 3,4-Position in den etherischen Lösungsmitteln könnte daher für eine noch stärkere Delokalisierung der negativen Ladung am C3-Kohlenstoffzentrum als in Verbindung **280** sprechen. Ein alternativer Erklärungsversuch betrifft die Polarität des Übergangszustands. Wenn der 3,4-Angriff an das kleine Elektrophil über einen polareren Übergangszustand als der 1,4-Angriff abläuft, könnte sich der erhöhte 3,4-Anteil in den etherischen Lösungsmitteln auch auf diese Weise erklären.

Das *cis*/*trans*-Verhältnis konnte in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA zwar nicht bestimmt werden, mit PMDTA wird jedoch ein hoher *cis*-1,4-Anteil beobachtet. Beide erhaltenen Festkörperstrukturen **280** und **281** sind *cis*-konfiguriert und stimmen somit mit der thermodynamisch stabileren *cis*-Konfiguration in polaren Lösungsmitteln, wie durch *Worsfold* und *Bywater b*estimmt,[80,175,176] überein. Es könnte also davon ausgegangen werden, dass es für ein kleines Elektrophil, wie H^+, zur bevorzugten Bildung der *cis*-Konfiguration direkt aus dem Intermediat kommt. Für den höheren *trans*-1,4-Anteil, der in der Reaktion in THF beobachtet wird, muss also ein höherer *trans*-Anteil des Intermediats in Lösung vorliegen oder eine Isomerisierung im Übergangszustand stattfinden. Außerdem ist hier anzumerken, dass die erhaltenen Festkörperstrukturen nicht das Vorliegen der Intermediate in Lösung widerspiegeln. Eine Aussage über ein Gleichgewicht von *trans*- und *cis*-Isomeren ist auf diese Weise nicht möglich.

Aussagen über die Carbolithiierungsreaktion der Intermediate **280** und **281** können auf diese Weise jedoch nicht direkt geschlussfolgert werden. Aus diesem Grund wurde in einem Kooperationsprojekt mit *Thi Dinh* (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) die anionische Myrcen-Polymerisation in Gegenwart der beiden Liganden (*R*,*R*)-TMCDA und PMDTA durchgeführt und die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere analysiert.



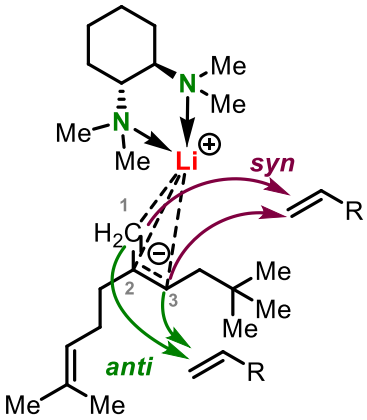
Schema 4.6.6: Reaktionsgleichung der Polymerisation von Myrcen in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA oder PMDTA. *sec*-Butyllithium wurde als Standardinitiator der anionischen Polymerisation verwendet. Es wird kein Einfluss auf die Propagationsreaktion erwartet.

Da die Ergebnisse dieser Studie zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit noch nicht in einem veröffentlichten oder eingereichten Manuskript erschienen sind, sollen die erhaltenen Beobachtungen hier nur qualitativ beschrieben werden:

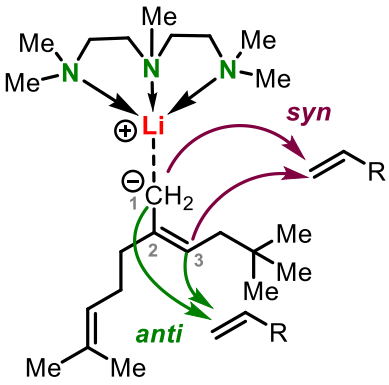
1. Polymerisationen von Myrcen führen für beide Amine zu einem höheren 1,4-Anteil als Isopren
2. Auch bereits bei wenig Äquivalenten des Amins wird ein großer Einfluss auf die Mikrostruktur beobachtet
3. Die Mikrostruktur ist (mit einer Ausnahme) unabhängig davon, ob ein oder zwei Äquivalente des Amins verwendet werden
4. Die Verwendung von (*R*,*R*)-TMCDA führt zur Bildung von mehr 1,4-Einheiten.

Um die experimentellen Beobachtungen einzuordnen, wurden anschließend quantenchemische Rechnungen der Addition von den isolierten Intermediaten **280** und **281** an Styrol und Isopren mit der Methode M062X/6–311+G(d) durchgeführt (Tabelle 4.6.1). In Analogie zu den Betrachtungen in Kapitel 4.5.2 wurde auch in der Addition der Dienyle sowohl der *syn*- als auch der *anti*-Übergangszustand berechnet.

Tabelle 4.6.1: Übersicht über berechnete Übergangszustände der Addition von Verbindung **280** und **281** an Isopren und Styrol; M062X/6–311+G(d).



280



281

Isopren: R = $C(CH_3)=CH_2$
Styrol: R = Ph

Ligand	Monomer	C*X*	Seite	$\Delta H^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}]	$\Delta G_{rt}^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}]	NBO C3–C1
(*R*,*R*)-TMCDA	Isopren	1	*syn*	-	-	-
(*R*,*R*)-TMCDA	Isopren	1	*anti*	97	111	0.252
(*R*,*R*)-TMCDA	Isopren	3	*syn*	46	66	0.457
(*R*,*R*)-TMCDA	Isopren	3	*anti*	-	-	-
(*R*,*R*)-TMCDA	Styrol	1	*syn*	109	121	0.316
(*R*,*R*)-TMCDA	Styrol	1	*anti*	76	91	0.25
(*R*,*R*)-TMCDA	Styrol	3	*syn*	77	94	0.45
(*R*,*R*)-TMCDA	Styrol	3	*anti*	110	128	0.321
PMDTA	Isopren	1	*syn*	-	-	-
PMDTA	Isopren	1	*anti*	86	97	0.347
PMDTA	Isopren	3	*syn*	93	102	0.403
PMDTA	Isopren	3	*anti*	112	120	0.401
PMDTA	Styrol	1	*syn*	83	99	0.442
PMDTA	Styrol	1	*anti*	-	-	-
PMDTA	Styrol	3	*syn*	67	78	0.445
PMDTA	Styrol	3	*anti*	87	103	0.376

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bisher nicht alle Übergangszustände berechnet werden. Die Untersuchungen sollen daher hier nur als ein erstes Modell für die Reaktion betrachtet werden. Dennoch ist zu beobachten, dass ein Trend einer niedrigeren *syn*-Übergangszustandsbarriere erhalten wird. Dies ist vermutlich erneut auf die favorisierte Stabilisierung der negativen Ladung durch das Lithiumkation im Übergangszustand zurückzuführen. Innerhalb der bisher erhaltenen Übergangszustände kann noch nicht erklärt werden, wieso die Verwendung von (*R*,*R*)-TMCDA zur Bildung von mehr 1,4-Einheiten führt, da besonders der *syn*-3,4-Übergangszustand eine geringe Barriere aufweist. In weiterer Forschung sollten

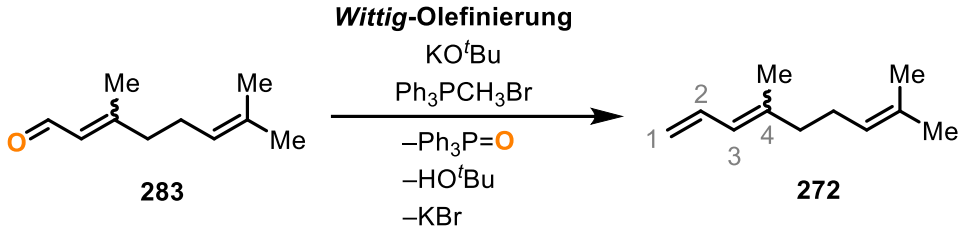
weitere Barrieren berechnet werden und zusätzlich quantenchemische Methoden variiert werden, sowie der Effekt von Lösungsmittelmodellen untersucht werden.

Um die verschiedenen erhaltenen Übergangszustände zu interpretieren, wurden schließlich NBO-Rechnungen durchgeführt. Die Delokalisierung der Ladung wurde dabei durch die Differenz der NBO-Ladungen am C1- und C3-Kohlenstoffzentrum evaluiert (siehe Tabelle 4.6.1). Dabei fällt auf, dass für analoge 1,4- und 3,4-Übergangszustände unabhängig vom Monomer und der Position des Angriffs größere Ladungsdifferenzen für die 3,4-Übergangszustände erhalten wurden. Dies deutet auf eine ausgeprägtere Delokalisierung der Ladung für die daraus folgend polareren 3,4-Übergangszustände hin. Wenn sich dieser Trend auch in zukünftigen Untersuchungen bestätigt, könnten so die experimentellen Beobachtungen erklärt werden. Delokalisierte Grundzustände (wie in Verbindung **280**) würden somit voraussichtlich eine geringere Barriere zu einem delokalisierteren Übergangszustand ausbilden und somit die Bildung einer 3,4-Mikrostruktur bevorzugen, wie experimentell für die Liganden (*R*,*R*)-TMCDA und PMDTA beobachtet. Auch der höhere Anteil an 1,4-Mikrostruktur im Fall der Polymerisation vom Myrcen im Gegensatz zu Isopren könnte somit auf die lange, apolare Seitenkette des Myrcens zurückgeführt werden. Die daraus folgenden apolareren Übergangszustände würden also die Bildung von 1,4-Einheiten bevorzugen.

Der vergleichsweise starke Effekt der Amine auf die Mikrostruktur selbst bei geringen verwendeten Äquivalenten ist vermutlich auf starre, rigide Intermediate wie **280** und **281** zurückzuführen, die wenig Austausch der Liganden ermöglichen.

4.6.2. DMNT

Das Monomer 4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien (**272**) (DMNT) kann aus dem bio-basierten Isomeren-Gemisch Citral durch eine Wittig-Olefinierung nach einer Vorschrift von *Sasaki et al.* hergestellt werden (Schema 4.6.7).[316]

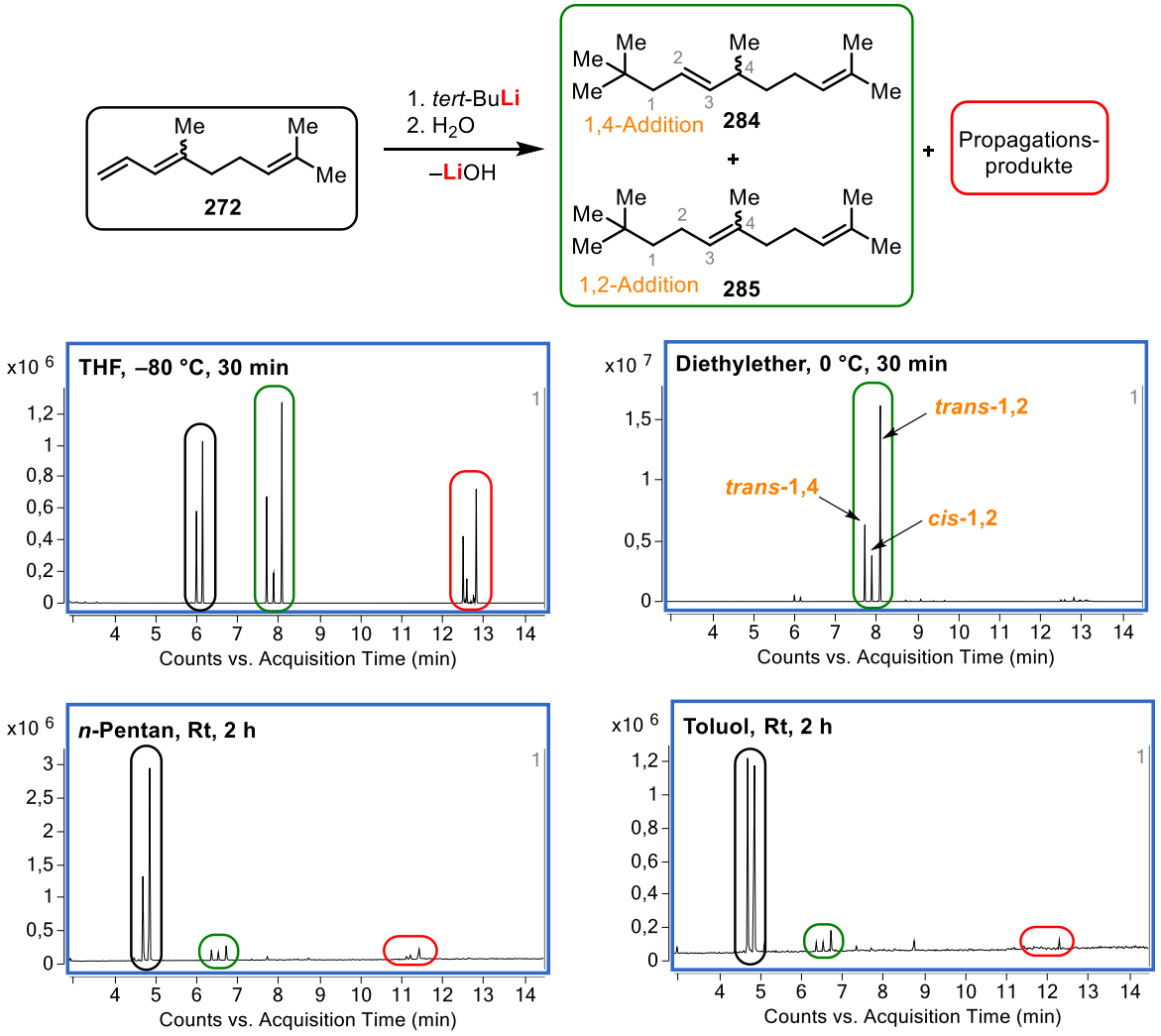


Schema 4.6.7: Synthese von DMNT (**272**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Markierung nach dem Atom-Farbcode verzichtet.

Dieses aus bio-basierten Rohstoffen abgeleitete Dien **272** stellt damit also ein interessantes Monomer für die carbanionische Polymerisation dar und wurde daher erstmalig in einem Kooperationsprojekt von *Moritz M. Simon* (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) anionisch polymerisiert.[317] Durch Verwendung des Initiators *sec*-Butyllithium konnten so Polymere in Cyclohexan und in den polaren Lösungsmitteln THF und MTBE hergestellt werden, wobei bereits eine vergleichsweise geringe Initiationsrate und zugleich ebenfalls langsame Propagationsreaktion dieses 4,4-disubstituierten Diens beobachtet wurden. Außerdem wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass sich der 1,4-Anteil der Mikrostruktur mit steigendem Anteil von THF im Reaktionsgemisch erhöht und in reinem THF eine Zusammensetzung der Mikrostruktur des Polymers von 92% 1,4-Anteil und 8 % 1,2-Anteil beobachtet wird. Der 1,4-Anteil des Polymers ist damit in dem stark polaren Lösungsmittel THF deutlich erhöht im Vergleich zum Polymer aus reinem Cyclohexan (68% 1,4-Anteil; 32%

1,2-Anteil) und aus reinem MTBE (59% 1,4-Anteil; 41% 1,2-Anteil).[317] Da der Einfluss des polaren Lösungsmittels auf die Mikrostruktur des Polymers also genau invertiert ist, im Vergleich zu den traditionellen 2-substituierten Diene wie Myrcen oder Isopren, stellt sich hier die Frage, wie diese Beobachtung erklärt werden kann. Die in dieser Arbeits bereits erarbeitete Methode zum Verständnis des Mechanismus aufbauend auf isolierten Strukturen der Intermediate bietet sich zur Klärung dieser Frage an.

In einem ersten Schritt wird also erneut überprüft, ob sich die Polymerisationsreaktion durch unterschiedliche verwendete Lösungsmittel anhalten lässt und so ein Zugang zum Intermediat zwischen Initiations- und Propagationsreaktion möglich ist. Die Additionsreaktion von *tert*-Butyllithium an DMNT wurde daher in den Lösungsmitteln THF, Diethylether, *n*-Pentan und Toluol durchgeführt (Schema 4.6.8).



Schema 4.6.8: Reaktionsgleichung der Addition von *tert*-Butyllithium an DMNT. Ausgewählte Gaschromatogramme der durchgeführten Reaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln (unten).[317] Used in part with permission of American Chemical Society, from A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation, Annika Schmidt; Moritz M. Simon; Denis F. Rohrmann; Axel H. E. Müller; Holger Frey; Carsten Strohmann, Macromolecules, 59, 10, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

In THF ist bereits bei –80 °C die Bildung der Monoadditionsprodukte **284** und **285**, jedoch auch der weiteren Propagationsprodukte sichtbar. Es kommt also bereits zur Propagationsreaktion. Dennoch ist kein vollständiger Umsatz des DMNTs zu beobachten, was mit der bereits in den Polymerisationsexperimenten gefundenen langsamen Initiationsreaktion übereinstimmt. Diese

vergleichsweise langsame Initiation spiegelt sich auch in der Reaktion in Diethylether wider. Hier wird die Bildung der Monoadditionsprodukte erst ab einer Reaktionstemperatur von –40 °C beobachtet. Eine gute Selektivität bezüglich des Monoadditionsproduktes mit quantitativem Umsatz des DMNT wird bei 0 °C gefunden. Polymerisationsprodukte entstehen ab Raumtemperatur. Die Addition von *tert*-Butyllithium an DMNT bei 0 °C in Diethylether ist also eine gute Möglichkeit um die Monoaddition an dieses Monomer durchzuführen und die Polymerisationsreaktion zu stoppen.[317]

Auch die Additionen in den apolaren Lösungsmitteln *n*-Pentan und Toluol wurden durchgeführt und zeigen insbesondere im Vergleich zur Addition an Myrcen (siehe Kapitel 4.6.1) eine geringe Reaktivität. Erst bei Raumtemperatur ist die Bildung der Additionsprodukte zu erkennen.[317] Es werden jedoch auch Polymerisationsprodukte beobachtet und auch die Verlängerung der Reaktionszeit von 2 h auf 18 h führt nicht zu einem quantitativen Umsatz des DMNTs. Wie bereits aus den vorherigen Studien erwartet, führt die Verwendung von *n*-Butyllithium als Initiator im Lösungsmittel *n*-Pentan ebenfalls nicht zu einer Erhöhung des Umsatzes von DMNT bei Raumtemperatur. Um die Initiationsreaktion in den apolaren Lösungsmitteln im Vergleich zur bereits ablaufenden Propagation zu beschleunigen, könnte der Initiator *sec*-Butyllithium eingesetzt werden, der auch in den Polymerisationsreaktionen die höchste Initiationsfähigkeit zeigte. Im Hinblick auf die gewünschte anschließende Kristallisation des Intermediats führt *sec*-Butyllithium, aufgrund des so entstehenden Stereozentrums, jedoch erfahrungsgemäß zu einem verringerten Kristallisationsbestreben.

In den in Schema 4.6.8 dargestellten Gaschromatogrammen fällt auf, dass die beiden Isomere des DMNTs in der Initiationsreaktion unterschiedlich reagieren. So ist zu erkennen, dass das Isomerengemisch, das ursprünglich in einem Verhältnis von ca. 1:2 vorliegt (Analytik des DMNT wurde von *Moritz Simon* durchgeführt), nach der teilweisen Reaktion in Diethylether oder Toluol eher ein 1:1 Verhältnis aufweist. In zukünftiger Forschung könnte diese Beobachtung weiter untersucht werden. In der Polymerisationsreaktion selbst wurde keine Bevorzugung eines der beiden Monomere beobachtet.[317]

Auch die Monoadditionsprodukte werden in unterschiedlichen Verhältnissen gebildet. Hierbei sind im Gaschromatogramm bereits getrennte Signale für drei mögliche Isomere zu erkennen. Die Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Peaks erfolgte über das ^{1}H-NMR-Spektrum des Monoadditionsprodukt-Gemisches aus der Reaktion in Diethylether (Abbildung 4.6.2).

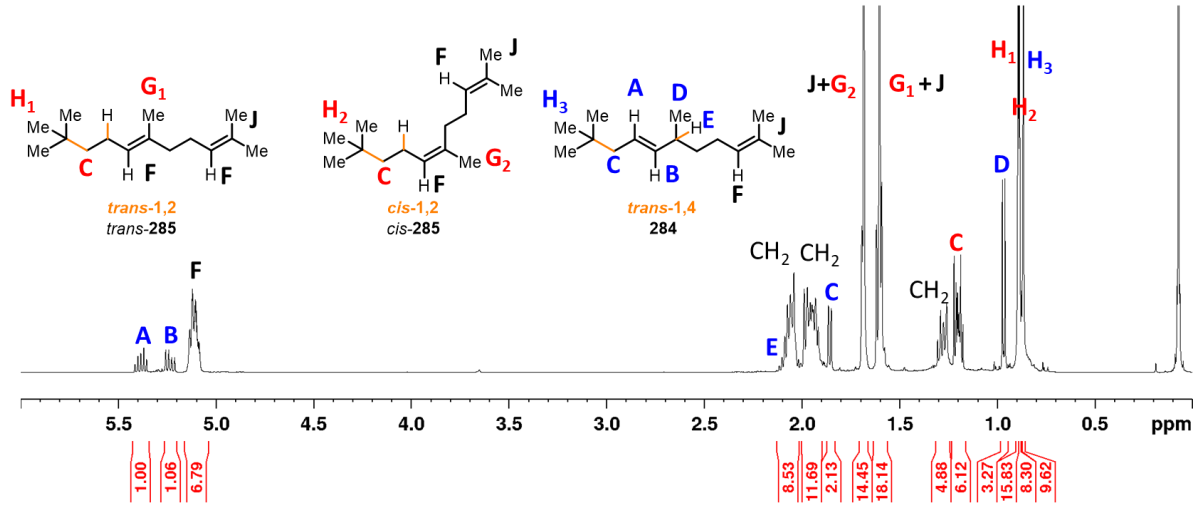
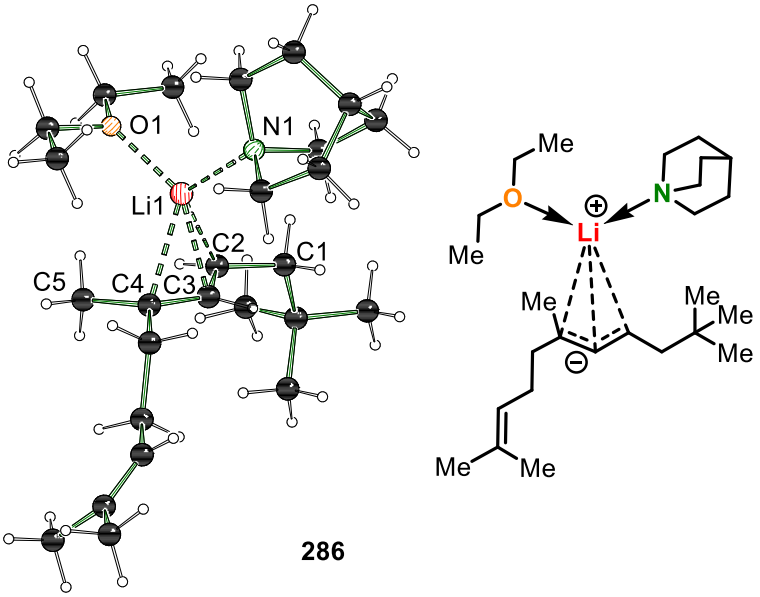


Abbildung 4.6.2: ^{1}H-NMR-Spektrum des Monoadditionsgemisches der Addition von *tert*-Butyllithium an DMNT nach wässriger Aufarbeitung. Die Zuordnung der Peaks basiert auf 2D-NMR-Experimenten.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum kommt es zwar zur teilweisen Überlagerung von Protonen der verschiedenen Isomere, dennoch konnten eindeutige Signale gefunden werden, die dem *trans*- und *cis*-1,2-Isomer von **285** sowie dem *trans*-1,4-Isomer von **284** zugeordnet werden können. Ein *cis*-1,4-Isomer wird nicht gebildet und das Verhältnis der Isomere im Gemisch wurde durch Integration der Signale der *tert*-Butyl-Gruppen auf 47% *trans*-1,2-Addukt, 25% *cis*-1,2-Addukt und 28% *trans*-1,4-Addukt bestimmt. Da unterschiedliche Fragment-Muster in den Massenspektren für die 1,2- und 1,4-Isomere beobachtet wurden, konnte somit die Zuordnung der Verbindungen im Gaschromatogramm in Schema 4.6.8 vorgenommen werden. In der Initiationsreaktion mit folgender Reaktion des aktiven Intermediats mit dem kleinen Elektrophil H^+ wird also ein höherer 1,2-Anteil als in der Polymerisationsreaktion gebildet.

Um die Bildung der Mikrostruktur nachzuverfolgen, sollte nach der erfolgreichen Monoaddition an DMNT nun dieses gebildete aktive Intermediat kristallisiert werden. Dazu wurden die verschiedenen Liganden THF, DME, (*R*,*R*)-TMCDA, Me_6TREN, 12-Krone-4, **163**, Chinuclidin, Dimethoxyethan, Dimethoxymethan und Diglyme in unterschiedlichen Reaktionskolben zu der Reaktionslösung des aktiven Intermediats in Diethylether gegeben. Lediglich nach Zugabe von Chinuclidin konnten nach Lagerung bei –80 °C gelbe Kristalle beobachtet werden. Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltene Festkörperstruktur ist in Abbildung 4.6.3 dargestellt.

Verbindung **286** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ im triklinen Kristallsystem. Das Lithiumkation wird von einem Diethylether-Liganden, einem Chinuclidin-Liganden und zusätzlich in einer η_3-Koordination vom carbanionischen Rest koordiniert. Das Lithiumzentrum bildet dabei erneut den kürzesten Kontakt zum mittleren Kohlenstoffzentrum, hier das C3-Zentrum, mit einer Bindungslänge von 2.155(6) Å. Die C–C-Bindungslängen der Allyl-Einheit sind mit 1.395(4) und 1.390(4) Å gleich lang, was zusätzlich zur Position des Lithiumzentrum erneut zeigt, dass die negative Ladung in der Allyl-Einheit delokalisiert ist. So wird auch ein stark sp^2-artiges carbanionisches Zentrum C4 mit einem C3–C4–C5-Winkel von 118.7(2)° erhalten.



286

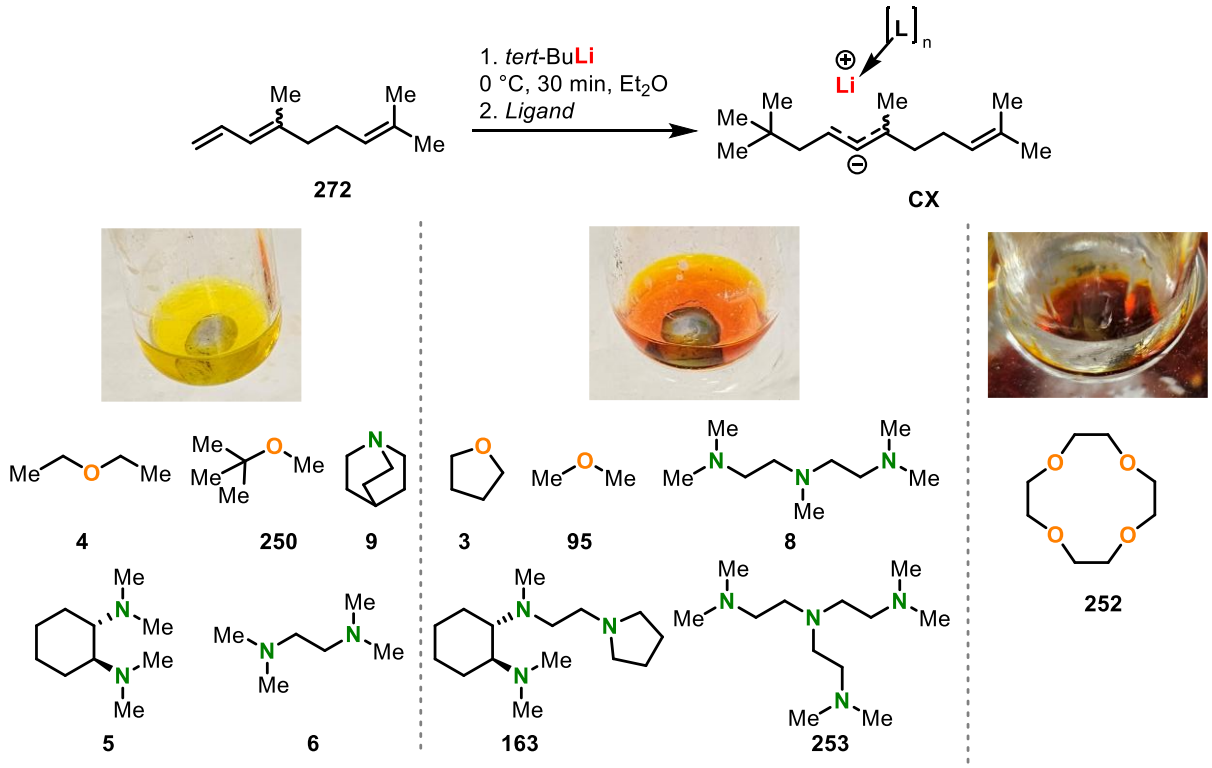
Abbildung 4.6.3: Übersicht über die erhaltene Festkörperstruktur des ersten Additionsproduktes von *tert*-Butyllithium an DMNT mit Diethylether und Chinuclidin (**286**). Die Protonen an den Kohlenstoffzentren C2 und C3 sind jeweils frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li1 2.100(5), O1–Li1 1.973(5),

Li1–C2 2.306(5), C3–Li1 2.155(6), C4–Li1 2.330(5), C2–C3 1.395(4), C3–C4 1.390(4), C4–C5 1.502(4); C3–C4–Li1 65.19(19), C3–C4–C5 118.7(2).[317] Used with permission of American Chemical Society, from A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation, Annika Schmidt; Moritz M. Simon; Denis F. Rohrmann; Axel H. E. Müller; Holger Frey; Carsten Strohmann, Macromolecules, 59, 10, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Die Bindungssituation in Verbindung **286** ähnelt also stark dem Additionsprodukt von *tert*-Butyllithium an Myrcen mit dem zusätzlichen Liganden (*R*,*R*)-TMCDA (**280**). Eine analog zu Verbindung **281** η_1-koordinierende Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Da jedoch unterschiedliche Reaktivitäten und Mikrostrukturen in den verschiedenen etherischen Lösungsmitteln beobachtet wurden, kann angenommen werden, dass neben dem in der Festkörperstruktur beobachteten Koordinationsmodus auch mindestens ein weiterer Koordinationsmodus in dem vom DMNT-abgeleiteten Anion möglich ist. Die Farbe der Reaktionslösung, die in Gegenwart der verschiedenen Liganden beobachtet wurde, kann hier als weiterer Hinweis auf einen zweiten Koordinationsmodus angesehen sehen (Schema 4.6.9). So führen bidentate Liganden oder sterisch anspruchsvollere Liganden, die in den Strukturen der aktiven Intermediate dieser Arbeit jeweils mit zwei Liganden an das Lithiumzentrum donieren, zu einer intensiven Gelbfärbung der Reaktionslösung. Tridentate und sterisch weniger anspruchsvolle Liganden hingegen führen zu einer orange gefärbten Reaktionslösung.[317] Dass es sich bei diesem Aggregat weiterhin um ein Kontakt-Ionenpaar handelt, zeigt die Zugabe des Kronenethers **252** zur Reaktionslösung. Unter diesen Bedingungen ist das Intermediat nur bei –80 °C stabil und dunkelrot gefärbt, sodass in Gegenwart des Kronenethers auf ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar geschlossen werden kann.

Die Reaktionslösungen konnten aufgrund der experimentellen Empfindlichkeit der Intermediate gegenüber Wasser und Sauerstoff nicht mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden.



Schema 4.6.9: Übersicht über beobachtete Farben der Reaktionslösungen des aktiven Intermediats der DMNT-Polymerisation (**CX**) in Abhängigkeit der zugesetzten Liganden.[317]

Um dennoch einen Einblick in die Struktur des weiteren Aggregats zu erlangen, wurden anschließend NMR-Studien durchgeführt. Dazu wurde die Monoaddition von *tert*-Butyllithium in Diethylether durchgeführt, 3.00 Äquivalente THF hinzugegeben und die so erhaltene orange gefärbte Reaktionslösung direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum bei –30 °C konnten alle beobachteten Signale dem Additionsprodukt zugeordnet werden (Abbildung 4.6.4).

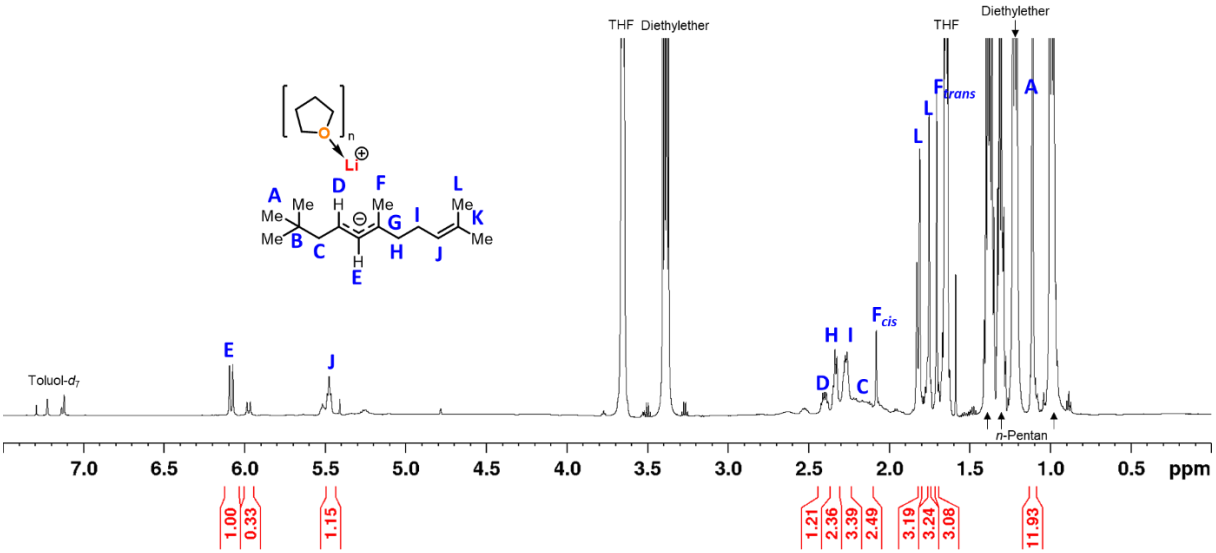


Abbildung 4.6.4: ^{1}H-NMR-Spektrum der Additionsproduktes von *tert*-Butyllithium an DMNT mit THF (**287**); –30 °C; Toluol-d_8.[317]

Für einige Protonen werden doppelte Signalsätze beobachtet, die den *cis*/*trans*-Isomeren der Verbindung zugeordnet werden. Das *cis*:*trans*-Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Signale auf 1:3 bestimmt. Bei Raumtemperatur werden keine diskreten Signale mehr für die

beiden Isomere beobachtet, sodass hier von einem dynamischen Prozess der Isomerisierung ausgegangen werden kann.

Zusätzlich wurde auch die erhaltene Festkörperstruktur **286** in Lösung untersucht. Auch hier werden keine diskreten Signale der beiden vorliegenden Isomere bei Raumtemperatur erhalten. Um die Aggregation in Lösung zu klären, wurden DOSY-Experimente durchgeführt. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten der ^{1}H- und ^{7}Li-DOSY-Exprimente sind in Tabelle 4.6.2 aufgetragen.

Tabelle 4.6.2: Berechnete Diffusionskoeffizienten für Verbindungen **287** und **286**.

Verbindung	Temperatur	D_{1H} [m^{2}s^{-1}]	D_{7Li} [m^{2}s^{-1}]
287	–30 °C	$3.90\cdot10^{-10}$	$4.17\cdot10^{-10}$
	Rt	$1.06\cdot10^{-09}$	$1.04\cdot10^{-9}$
286	Rt	$8.32\cdot10^{-10}$	$8.79\cdot10^{-10}$

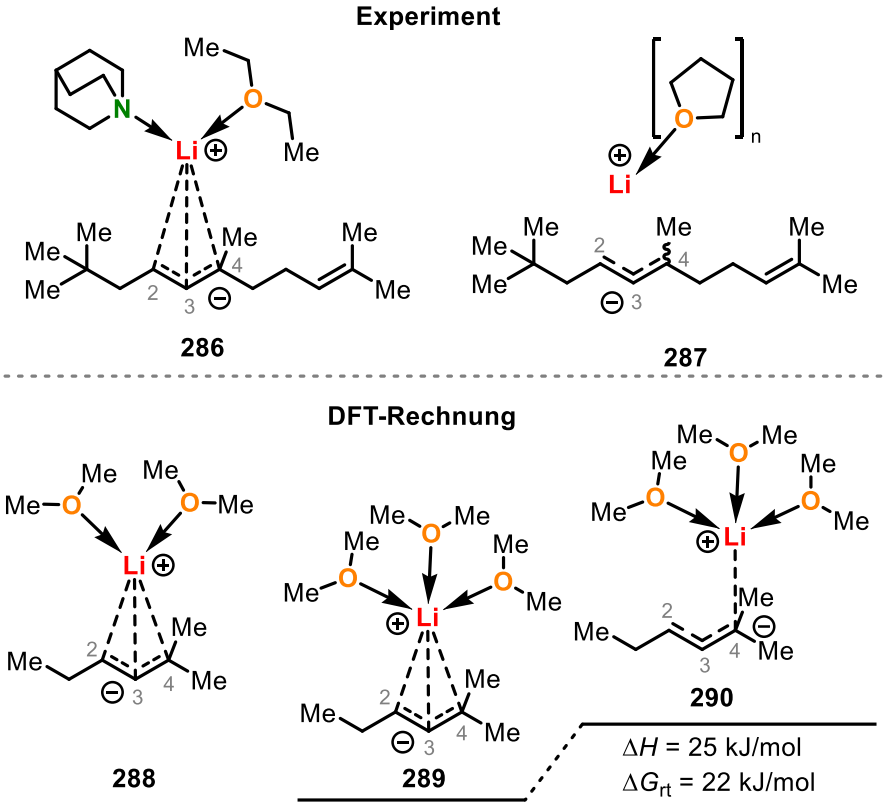
Beide Verbindungen **287** und **286** zeigen ähnliche Diffusionskoeffizienten im ^{1}H-DOSY-NMR und im ^{7}Li-DOSY-NMR, sodass davon ausgegangen werden kann, dass beide Verbindungen in Lösung als Kontakt-Ionenpaare vorliegen, wie auch bereits die Festkörperstruktur **286** zeigte. Außerdem werden auch vergleichbare Diffusionskoeffizenten für die beiden Verbindungen untereinander erhalten, sodass ebenfalls davon ausgenagen werden kann, dass beide Verbindungen in Lösung monomer vorliegen.[317]

Um schließlich den Koordinationsmodus der Allyl-Einheit an das Lithiumzentrum zu klären, können die erhaltenen chemischen Verschiebungen im ^{13}C-NMR-Spektrum eine Aussage über die elektronische Situation geben. Um neben den beiden Verbindungen auch verschiedene Koordinationsmodi vergleichen zu können, wurden zusätzlich quantenchemische Berechnungen der ^{13}C-Verschiebungen für verschiedene Allyl-Koordinationsmodi durchgeführt. Dazu wurde ein vereinfachtes Modell-Intermediat mit der Methode M062X/6–311+G(d) geometrieoptimiert und die chemische Verschiebung als Differenz zu TMS mit der Methode HF/6–311+G(d,p) berechnet. Die erhaltenen Verschiebungen sind in Tabelle 4.6.3 enthalten.

Tabelle 4.6.3: Übersicht über experimentelle ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Allyl-Einheit in Verbindungen **287** und **286**; Rt, Toluol-d_8 und berechnete ^{13}C-Verschiebungen der Allyl-Einheit für **288**, **289** und **290** [geometrie-optimiert mit M062X/6–311+G(d); NMR-Verschiebungen berechnet mit HF/6–311+G(d,p) und referenziert zu TMS].[317] Used in part with permission of American Chemical Society, from A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation, Annika Schmidt; Moritz M. Simon; Denis F. Rohrmann; Axel H. E. Müller; Holger Frey; Carsten Strohmann, Macromolecules, 59, 10, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Verbindung	C2	C3	C4
287	54.2	142.2	70.4
286	55.3	142.6	69.4
288[a]	58.9	162.6	62.2
289[a]	54.7	155.7	62.3
290[a]	104.5	168.1	25.0

[a] berechnete Verschiebungen HF/6–311+G(d,p).



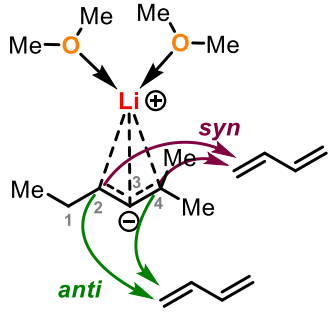
Sowohl Verbindung **286** als auch Verbindung **287** zeigen in Lösung vergleichbare ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffzentren der Allyl-Einheit. Es kann also davon ausgegangen werden, dass beide Verbindungen in Lösung eine η_3-Koordination an das Lithiumzentrum aufweisen. Diese Vermutung wird weiter bestärkt durch den Vergleich zu den berechneten chemischen Verschiebungen der Modell-Intermediate **288**, **289** und **290**. So wurden vergleichbare chemische Verschiebungen für alle drei Kohlenstoffzentren der Allyl-Einheit im Fall von einer η_3-Koordination an das Lithiumzentrum berechnet. Sowohl das Modell-Intermediat mit zwei DME-Liganden **288**, als auch mit drei DME-Liganden **289** zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Als zweite Koordinationsumgebung, in der das DMNT-basierte Intermediat in THF vorliegen könnte, wird eine η_3-Koordination der Allyl-Einheit an das Lithiumzentrum angenommen, das gleichzeitig nun von drei Donorzentren koordiniert wird. Besonders der Vergleich zur ebenso möglichen η_1-Koordination (wie sie beispielsweise für Verbindung **281** im Festkörper beobachtet werden konnte), ergibt deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen, sodass diese Struktur vermutlich nicht mit THF in Lösung vorliegt. Dies wird bestätigt durch die berechnete thermodynamische Energiedifferenz zwischen den beiden Modell-Intermediaten **289** und **290** von ΔH = 25 kJ·mol^{-1}. Verbindung **290** stellt also nicht das thermodynamische Minimum dar. Unter Polymerisationsbedingungen ist es jedoch nicht ausgeschlossen, dass auch ein zu Verbindung **290** koordinativ ähnliches Intermediat an der Propagation teilnehmen könnte.

Um schließlich zu verstehen, wieso DMNT eine andere Mikrostruktur in THF bildet als die klassischerweise verwendeten Monomere wie Isopren oder Myrcen, wurden aufbauend auf den bisher durchgeführten Studien die Modell-Intermediate **288**, **289** und **290** verwendet und deren Addition an Butadien berechnet (Tabelle 4.6.4). Dazu wurden erneut die Additionen in *syn*- und *anti*-Position sowohl an dem C2- als auch am C4-Zentrum betrachtet. [317]

Zunächst kann beobachtet werden, dass die Additionen ausgehend vom C4-Kohlenstoffzentrum zu geringeren Barrieren führen als vom C2-Kohlenstoffzentrum, was

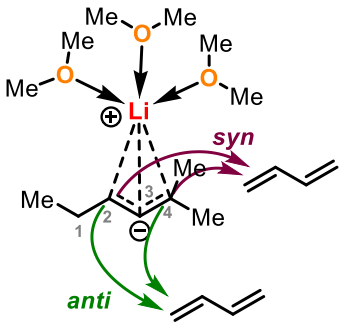
mit der experimentellen Beobachtung der bevorzugten Bildung von 1,4-Mikrostrukturen übereinstimmt. Außerdem sind die *syn*-Übergangszustände erneut energetisch günstiger, was wieder auf die zusätzliche Stabilisierung der negativen Ladung durch das Lithiumzentrum zurückgeführt wird.

Tabelle 4.6.4: Berechnete Übergangszustände der Addition von den Modell-Intermediaten **288**, **289** und **290** an Butadien; M062X/6–311+G(d).[317] Used with permission of American Chemical Society, from A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation, Annika Schmidt; Moritz M. Simon; Denis F. Rohrmann; Axel H. E. Müller; Holger Frey; Carsten Strohmann, Macromolecules, 59, 10, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.



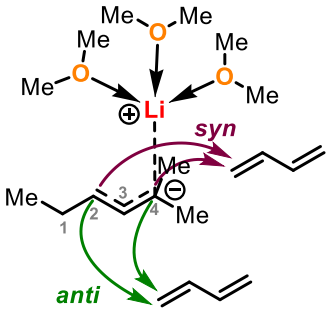
288

2 DME, η_3



289

3 DME, η_3



290

3 DME, η_1

Verbindung	C*X*	Seite	$\Delta H^{\neq}$ [a]	$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [a]	$\Delta H^{\neq}$ [a]	$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [a]	$\Delta H^{\neq}$ [a]	$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [a]
			ohne pcm		mit pcm = THF		mit pcm = Wasser	
288	2	*syn*	27	48	32	53	33	52
288	2	*anti*	64	87	37	50	34	49
288	4	*syn*	23	50	27	54	30	58
288	4	*anti*	56	87	38	58	27	47
289	2	*syn*	65	87	62	83	-	-
289	2	*anti*	79	89	43	52	31	51
289	4	*syn*	48	71	53	75	-	-
289	4	*anti*	55	70	40	52	35	46
290	2	*syn*	43	64	46	66	-	-
290	2	*anti*	56	66	27	35	17	35
290	4	*syn*	25	47	37	59	-	-
290	4	*anti*	32	46	24	35	20	30

[a] in [kJ·mol^{-1}].

Unter Berücksichtigung einer polaren Umgebung (hier induziert durch ein pcm-Modell mit Lösungsmittel THF), werden die *anti*-Übergangszustände jedoch stark stabilisiert, während die *syn*-Übergangszustände sogar leicht destabilisiert werden. Dieser Effekt kann erneut auf die Ladungsverteilung im Übergangszustand zurückgeführt werden. In den *syn*-Übergangszuständen übernimmt das Lithiumzentrum die Rolle der Ladungsstabilisierung; in den *anti*-Übergangszuständen nun die polare Umgebung. Auch die Bindungslängen im Übergangszustand spiegeln diesen Effekt wider (Abbildung 4.6.5). Während der Abstand des angreifenden Kohlenstoffzentrums C4 und des anzugreifenden Kohlenstoffzentrums in den *syn*-Übergangszuständen praktisch nicht durch eine polarere Umgebung beeinflusst werden, werden diese Bindungslängen in den *anti*-Übergangszuständen verlängert. Es bildet sich durch die polare Umgebung also ein stabilisierter Edukt-naher Übergangszustand. Auch das berechnete Dipolmoment der Übergangszustände zeigt einen polareren *anti*-

Übergangszustand. Analoge Trends werden auch für die Übergangszustände in 2-Position beobachtet.

Durch die polare Umgebung (pcm=THF) zeigen die Übergangszustände des Angriffs von C2 und C4 für die Verbindung **288** mit zwei DME-Liganden in *syn*- und *anti*-Position jeweils vergleichbare Barrien. Diese Beobachtung korreliert mit den ähnlichen 1,2- und 1,4-Anteilen in der Polymerisation von DMNT in MTBE.

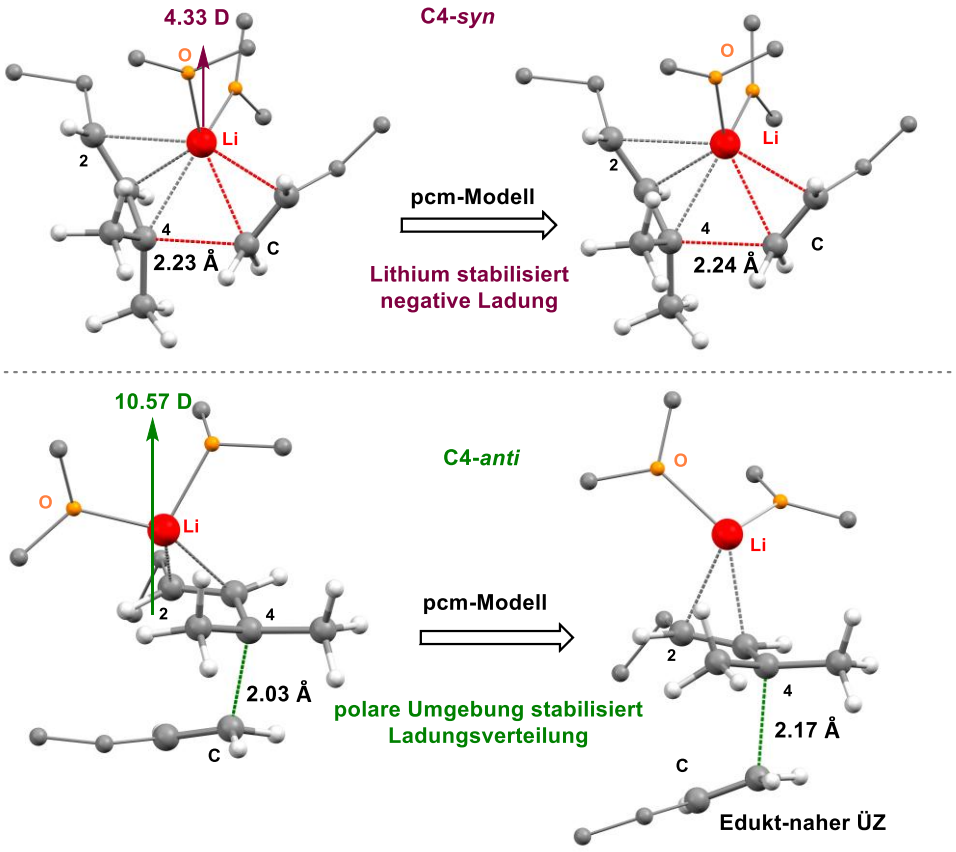


Abbildung 4.6.5: Ausgewählte Übergangszustände der C4-Addition von Modell-Intermediaten an Butadien. In den *syn*-Übergangszuständen übernimmt das Lithium-Kation die Rolle der Ladungsstabilisierung; in den *anti*-Übergangszuständen wird die Ladungsverteilung im Übergangszustand durch eine polare Lösungsmittel-Umgebung stabilisiert; M062X/6–311+G(d). Used with permission of American Chemical Society, from A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation, Annika Schmidt; Moritz M. Simon; Denis F. Rohrmann; Axel H. E. Müller; Holger Frey; Carsten Strohmann, Macromolecules, 59, 10, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Für die Verbindungen mit drei DME-Liganden **289** und **290** zeigen die Übergangszustände des energetisch höher liegenden Intermediats **290** wie erwartet niedrigere Barrieren, sodass diese durch die η_1-Anordnung kompetitiv zu Verbindung **288** werden. Im Besonderen fällt hier auf, dass sowohl die *syn*- als auch *anti*-Barrieren des Angriffs vom C4-Zentrum niedrigere Übergangszustandsbarrieren aufweisen, was erneut mit der experimentellen Beobachtung korreliert, dass in dem polaren Lösungsmittel THF mehr 1,4-Mikrostruktur gebildet wird.

In den Übergangszuständen mit drei Dimethylether-Liganden muss nun beachtet werden, dass die positive Ladung des Lithium-Kations bereits besser durch die drei DME-Liganden koordiniert wird, sodass sie weniger zur Stabilisierung der negativen Ladung beiträgt. Dieser Effekt wird besonders für die *anti*-Übergangszustände des C4-Angriffs deutlich (Abbildung 4.6.6). Durch die +I-Effekte der benachbarten Methylgruppen kommt es zu einer

zusätzlichen Stabilisierung der negativen Ladung in dieser Position im Vergleich zum C2-Kohlenstoffzentrum. Durch die bessere Stabilisierung des Lithiumkations in den Verbindungen mit drei DME-Liganden wird dieser Effekt relativ verstärkt. Auch dieser Effekt spiegelt sich in den Bindungslängen des angreifenden Kohlenstoffzentrum und des anzugreifenden Kohlenstoffzentrums wider. In den Übergangszuständen mit drei DME-Liganden sind diese Bindungen für den C4-Angriff deutlich verlängert, was wiederum erneut zu einem Edukt-nahen stabilisierten Übergangszustand führt.

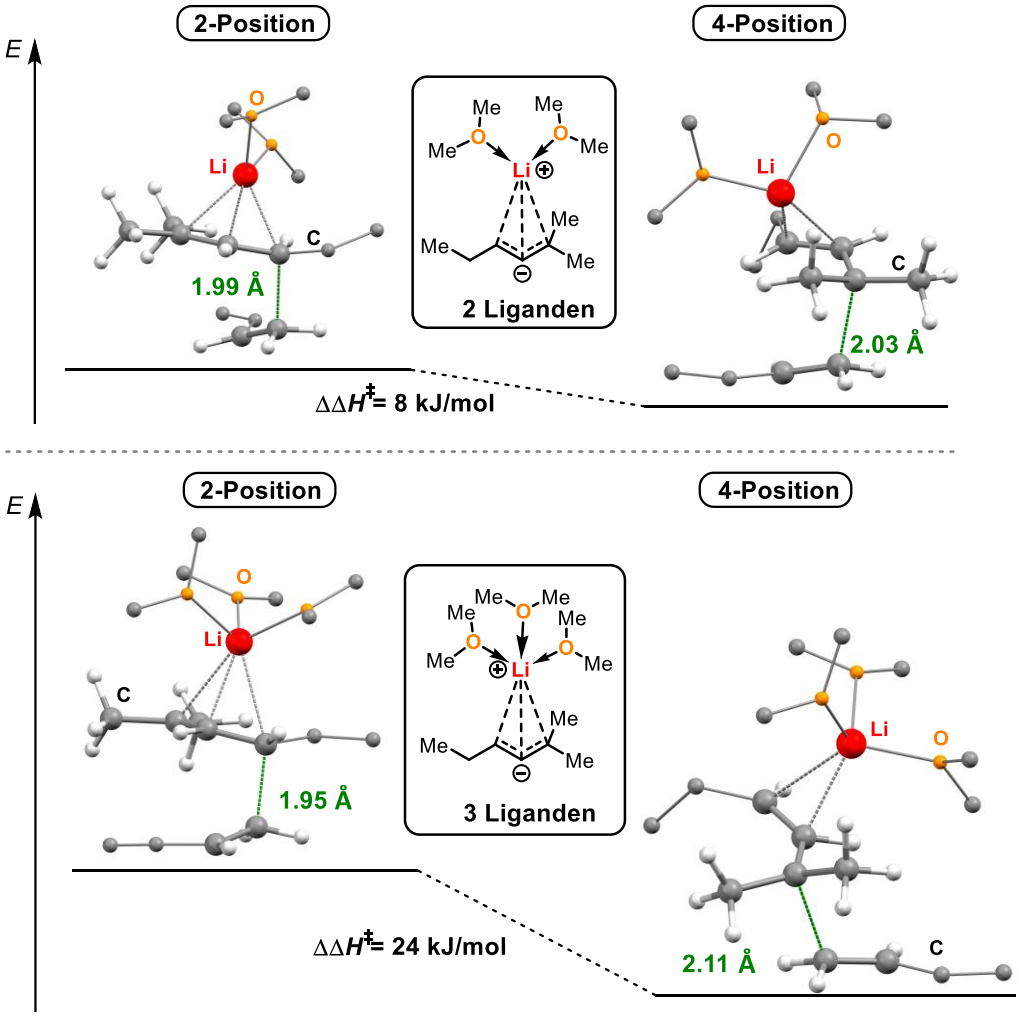


Abbildung 4.6.6: Ausgewählte *anti*-Übergangszustände der Addition der Modell-Intermediate mit 2 und 3 Liganden in C2- und C4-Position; M062X/6–311+G(d). Used with permission of American Chemical Society, from A Bio-Derived Diene for Anionic Polymerization: Isolated Active Intermediate as Key for Understanding Solvent-Dependent Microstructure Formation, Annika Schmidt; Moritz M. Simon; Denis F. Rohrmann; Axel H. E. Müller; Holger Frey; Carsten Strohmann, Macromolecules, 59, 10, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Auch durch eine polare Umgebung bleibt dieser Trend vorhanden, wobei es zusätzlich erneut zur allgemeinen Stabilisierung der *anti*-Übergangszustände kommt. Dies führt auch zur Stabilisierung des *anti*-Übergangszustands in C2-Position für die Modellsysteme. Es kann jedoch angenommen werden, dass dieser Effekt für ein reales System weniger stark ausgeprägt ist, da die lange Seitenkette des DMNTs den Übergangszustand selbst auch apolarer macht (siehe Kapitel 4.6.1 für Betrachtungen zu Myrcen).

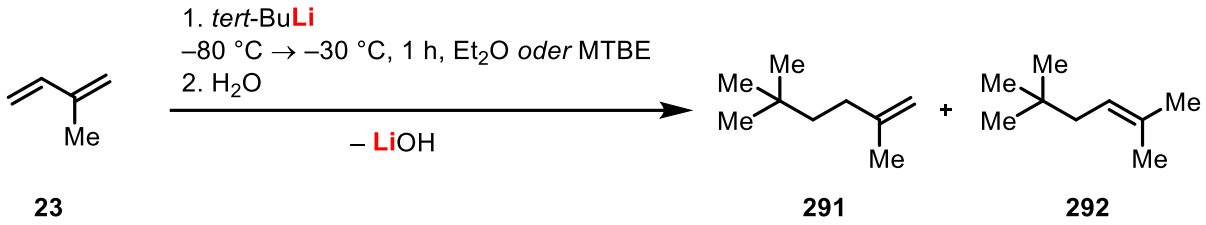
Auch die Verwendung eines noch polareren Lösungsmittelmodells mit Wasser zeigt die analogen Trends, führt jedoch, wie eben angemerkt, zu einer Übersteigerung der Effekte der *anti*-Stabilisierung, sodass hier der Übergangszustand in C2-Position niedriger wird.

Abschließend soll angemerkt werden, dass für die *syn*-Übergangszustände mit drei DME-Liganden jeweils zwei Geometrien für den Angriff vom C2-Zentrum und C4-Zentrum gefunden wurden. In Tabelle 4.6.4 wurden dazu jeweils nur die niedrigeren Übergangszustandsbarrieren betrachtet. Die Übergangszustände mit den jeweiligen Barrieren können im Anhang (Kapitel 8) gefunden werden.

4.6.3. Isopren

Da die Isolierung der organometallischen Monoadditionsprodukte der anionischen Polymerisation von Myrcen und DMNT gelang und diese Methode erneut Einblicke in den Polymerisationsmechansimus lieferte, sollte anschließend versucht werden, auch lithiierte Intermediate der anionischen Polymerisation des klassischen Monomers Isopren zu isolieren.

Die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Isopren gelang erneut mit guter Selektivität bei –80 °C in Diethylether oder MTBE (Schema 4.6.10).



Schema 4.6.10: Reaktionsgleichung der Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Isopren.

Zu der Reaktionslösung des aktiven lithiierten Monoadditionsproduktes wurden in verschiedenen Ansätzen die Liganden THF, PMDTA, (*R*,*R*)-TMCDA oder DME hinzugegeben, um die Kristallisation des Monoadditionsproduktes zu erzielen (für experimentelle Details, siehe Kapitel 6.2.8.3.1). In Gegenwart von THF, DME und PMDTA konnte die Bildung von Kristallen beobachtet werden, die jedoch nur für die Verbindungen mit THF und PMDTA mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die erhaltenen Festkörperstrukturen sind in Abbildung 4.6.7 dargestellt.

Im Gegensatz zu den bisherigen Festkörperstrukturen der Dienyle stellt Verbindung **293** ein dimeres Aggregat dar. Ein Lithiumzentrum wird jeweils von den beiden C1-Zentren koordiniert mit Bindungslängen von 2.250(4) und 2.331(4) Å. Auch zu einem C2-Zentrum besteht ein Kontakt mit einer Bindungslänge von 2.779(4) Å. Zusätzlich wird jedes Lithium-Zentrum von zwei THF-Liganden koordiniert. Verbindung **294** hingegen zeigt große Ähnlichkeit mit der bereits in Kapitel 4.6.1 vorgestellten Struktur des Monoadditionsproduktes an Myrcen mit dem PMDTA-Liganden (**281**). Das Lithiumzentrum wird erneut von den drei Stickstoffzentren des tridentaten Liganden koordiniert und zusätzlich in einer η_1-Koordination durch das C1-Kohlenstoffzentrum der Allyl-Einheit. Der Abstand zwischen Lithium-Zentrum und dem C1-Zentrum ist mit 2.166(3) Å vergleichbar zu dem in Verbindung **281** [2.157(4) Å]. Beide Verbindungen **293** und **294** zeigen eine überwiegend lokalisierte negative Ladung am C1-Kohlenstoffzentrum [C1–C2 für **293**: 1.451(4) Å; C1–C2 für **294**: 1.462(4) Å] und einen hohen Doppelbindungscharakter der C2–C3-Bindung mit kurzen Bindungslängen von 1.348(3) Å und 1.378(3) Å. Die Winkel der frei verfeinerten Protonen am C1-Zentrum lassen außerdem auf einen deutlichen sp^3-Charakter des Carbanions schließen [C2–C1–H1A 112.4(12)° für **293** und 115.7(8)° für **294**]. Trotz der ähnlichen Bindungslängen der Allyl-Einheit wird eine andere Koordination zum Lithiumzentrum beobachtet. Während in Verbindung **294** erneut ein aufgeweiteter C2–C1–Li1 Winkel von 121.8(2)° [vgl. Verbindung **281** 115.64(16)°]

erhalten wird, ist das Lithiumzentrum in Verbindung **293** rechtwinklig [94.91(13)°] auf dem C1-Zentrum lokalisiert. Diese Verkleinerung des C2–C1–Li1-Winkels in Verbindung **293** ist auf den sterischen Anspruch innerhalb des dimeren Aggregats zurückzuführen, um einen weiteren Kontakt zum zweiten Lithiumkation herzustellen. Beide Verbindungen sind erneut *cis*-konfiguriert.

Trotz des dimeren Aggregats **293** zeigt die erhaltene Festkörperstruktur erneut die starke Tendenz einer lokalisierten negativen Ladung in Gegenwart von stark polaren Liganden.

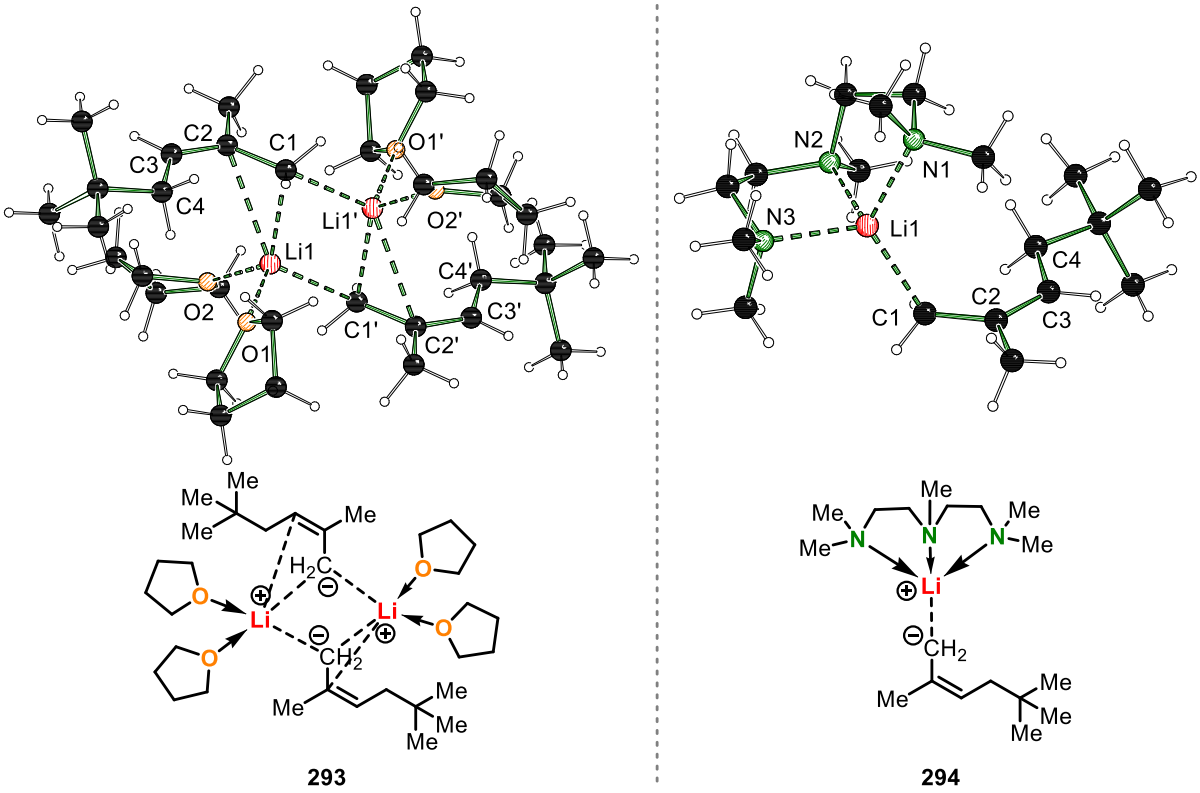
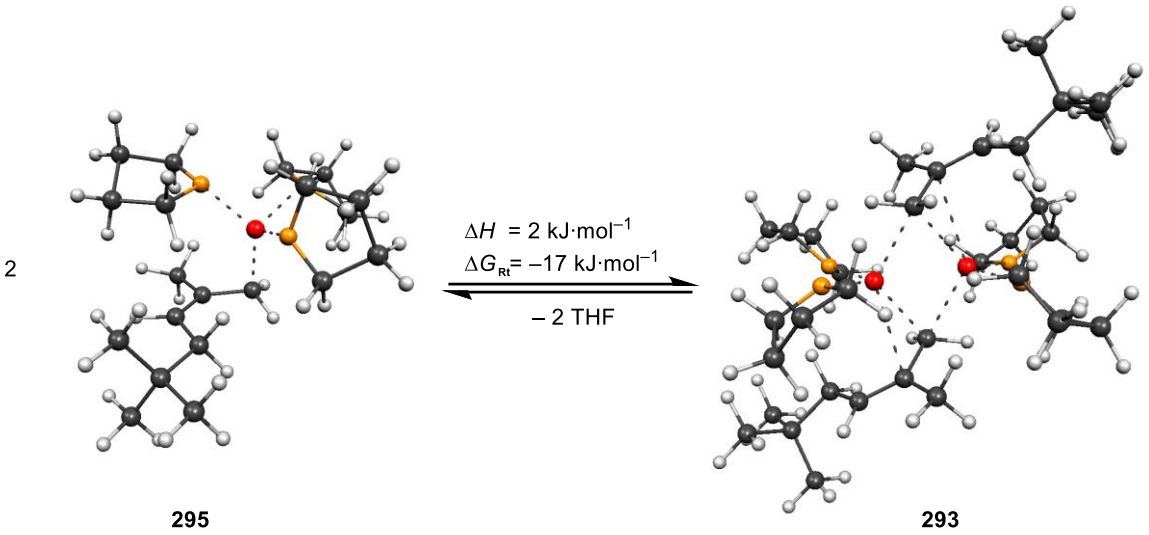


Abbildung 4.6.7: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen des ersten Additionsproduktes von *tert*-Butyllithium an Isopren mit THF (**293**) und PMDTA (**294**). Fehlordnungen sind nicht abgebildet. Die Protonen an den Kohlenstoffzentren C1 und C3 sind jeweils frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **293**: O1–Li1 1.972(3), O2–Li1 1.980(3), Li1–C1 2.250(4), Li1–C2 2.779(4), Li1'–C1 2.331(4), C1–C2 1.451(4), C2–C3 1.348(3), C3–C4 1.503(3); C2–C1–Li1 94.91(13), C2–C1–Li1' 135.42(14), Li1–C1–Li1' 67.32(13) C2–C1–H1A 112.4(12); '2–x, 1–y, –z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **294**: N1–Li1 2.1142(17), N2–Li1 2.1551(17), N3–Li1 2.1486(17), Li1–C1 2.166(3), C1–C2 1.462(4), C2–C3 1.378(3), C3–C4 1.526(3); C2–C1–Li1 121.8(2), C2–C1–H1A 115.7(8).

Für Verbindung **293** wäre ebenfalls denkbar, dass ein analoges monomeres Aggregat wie in Verbindung **294** vorliegt, in der ein Kontakt des Lithiumkations zum zweiten C1–Zentrum durch ein weiteres THF-Molekül besetzt wäre. Um zu untersuchen, inwiefern dieses monomere Aggregat **295** mit dem Vorliegen des isolierten dimeren Aggregats **293** konkurriert, wurden quantenchemische Rechnungen zur Klärung der thermodynamischen Differenz zwischen beiden Formen durchgeführt (Schema 4.6.11).



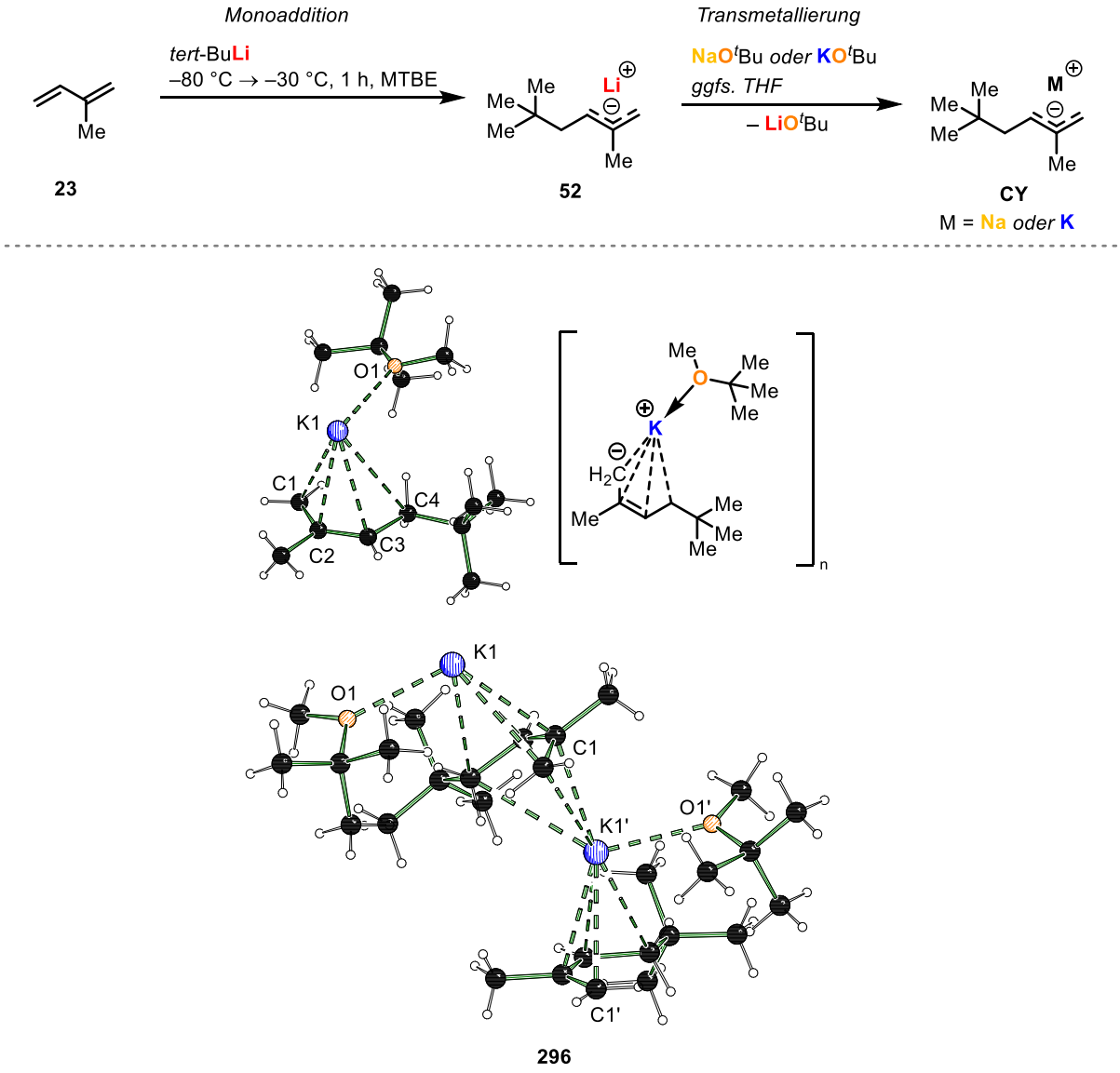
Schema 4.6.11: Berechnung thermodynamischer Unterschied von Verbindung **293** zu dessen monomerer Variante **295**, M062X/6-311+G(d).

Die Enthalpie-Differenz zwischen beiden Formen des Aggregats ist mit ΔH = 2 kJ·mol^{-1} zu vernachlässigen. Somit wurde keine thermodynamische Bevorzugung eines der beiden Aggregate mit der hier verwendeten Methode M062X/6-311+G(d) berechnet. Die Differenz der freien *Gibbs*-Energie von mit ΔG_{Rt} = –17 kJ·mol^{-1} spricht für eine energetische Bevorzugung der dimeren Verbindung **293** zumindest bei hohen Temperaturen. Die geringen Energieunterschiede zwischen beiden Formen lassen jedoch auf ein mögliches Vorliegen von beiden Verbindungen unter Polymerisationsbedingungen schließen. Als kinetische Teilordnung der Polymerisation von Isopren in THF wurde ein Wert von 1 ermittelt.[152] Dies könnte sowohl darauf hindeuten, dass unter den in der Studie gewählten Bedingungen nur die monomere Form **295** vorliegt oder, dass nur die monomere Form **295** an der Propagationsreaktion teilnimmt oder, dass von der Reaktionsteilordnung nicht ohne Weiteres auf das vorliegende Aggregat geschlossen werden sollte. Die Untersuchung von Allyllithium mittels NMR-Spektroskopie ergab hingegen, dass die Verbindung in THF in etwa als Dimer vorliegt.[20]

Nachdem die Kristallisation des aktiven Intermediats der anionischen Isopren-Polymerisation mit Lithium als Gegenion möglich war und die beiden strukturell unterschiedlichen Verbindungen **293** und **294** erhalten wurden, sollte schließlich noch versucht werden ein solches Intermediat auch mit einem anderem Gegenion zu erhalten. Dazu wurde in Kooperation mit *Yurdagül Hergül* aus dem eigenen Arbeitskreis die Monoaddition von *tert*-Butyllithium an Isopren in MTBE durchgeführt, anschließend eine Transmetallierung mit Natrium- oder Kalium-*tert*-butanolat durchgeführt und ggfs. THF als zusätzlicher Ligand hinzugegeben (Schema 4.6.12, für experimentelle Details siehe Kapitel 6.2.8.3.2).[318]

Von den durchgeführten Ansätzen konnte eine Kristallbildung nur mit dem Gegenion Kalium im Lösungsmittel MTBE beobachtet werden. Die daraus folgende Festkörperstruktur ist in Schema 4.6.12 abgebildet. Verbindung **296** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem als ein Koordinationspolymer entlang der Achse [001]. In der asymmetrischen Einheit ist das formale Additionsprodukt von *tert*-Butylkalium an Isopren enthalten, in dem das Kaliumkation durch das Sauerstoffzentrum eines MTBE-Liganden koordiniert wird. Durch einen weiteren Kontakt des Kaliumkations zu einem zweiten Isoprenyl-Anion baut sich das Koordinationspolymer auf. Das Kaliumkation ist dabei auf der Allyl-Einheit lokalsiert und bildet Kontakte zu den C1-, C2-, C3- und C4-Kohlenstoffzentren beider

Isoprenyl-Anionen aus. Der kürzeste Kontakt wird dabei jeweils zum C2-Kohlenstoffatom ausgebildet mit Bindungslängen von K1–C2 2.9631(17) und K1–C2' 2.9562(17) Å. Aus der Position des Gegenions lässt sich auf eine ausgeprägte Delokalisierung der negativen Ladung über die Allyl-Einheit schließen. Dies spiegelt sich auch in den C1–C2- und C2–C3-Bindungslängen von 1.390(3) bzw. 1.379(3) Å wider. Auch das C1-Kohlenstoffzentrum ist mit einem C2–C1–H1A-Winkel von 118.9(13)° fast planar, was auf ein stark sp^2-artiges Carbanion schließen lässt. Die positive Ladung des großen Kalium-Kations bildet also möglichst viele Kontakte zur Allyl-Einheit aus und führt so im Gegensatz zu dem kleineren Lithium-Gegenion zu einer starken Delokalisierung der negativen Ladung über die Ally-Einheit.



Schema 4.6.12: Reaktionsgleichung zur Synthese von Monoadditionsprodukten von *tert*-Butyllithium an Isopren mit anschließender Transmetallierung (oben). Übersicht über die erhaltene Festkörperstruktur des ersten Additionsproduktes von *tert*-Butylkalium an Isopren mit MTBE (**296**) (unten). Fehlordnungen sind nicht abgebildet. Die Protonen an den Kohlenstoffzentren C1 und C3 sind jeweils frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.698(4), K1–C1 3.109(2), K1–C2 2.9631(17), K1–C3 3.0978(19), K1–C4 3.3889(19), K1–C1' 3.106(2), K1–C2' 2.9562(17), K1–C3' 3.0577(17), K1–C4' 3.3209(19), C1–C2 1.390(3), C2–C3 1.379(3), C3–C4 1.497(3); C2–C1–K1 70.97(10), C2–C1–K1' 70.80(11), C1–K1–C1' 122.31(6), C2–C1–H1A 118.9(13); 'x, 1.5–y, –0.5+z.

In Analogie zu der in Schema 4.6.12 beschriebenen Vorschrift wurden ebenfalls Ansätze mit Myrcen statt Isopren durchgeführt (siehe Kapitel 6.2.8.5.1). Hierbei konnte jedoch keine Kristallbildung beobachtet werden.

Die in diesem Kapitel erhaltenen Festkörperstrukturen des ersten Additionsproduktes an Isopren zeigen die vielfältigen Strukturmotive, die die Allyleinheit ausbilden kann. Monomere und dimere Strukturen und η_1-und η_3-Koordinationsmodi wurden erhalten (Abbildung 4.6.8).

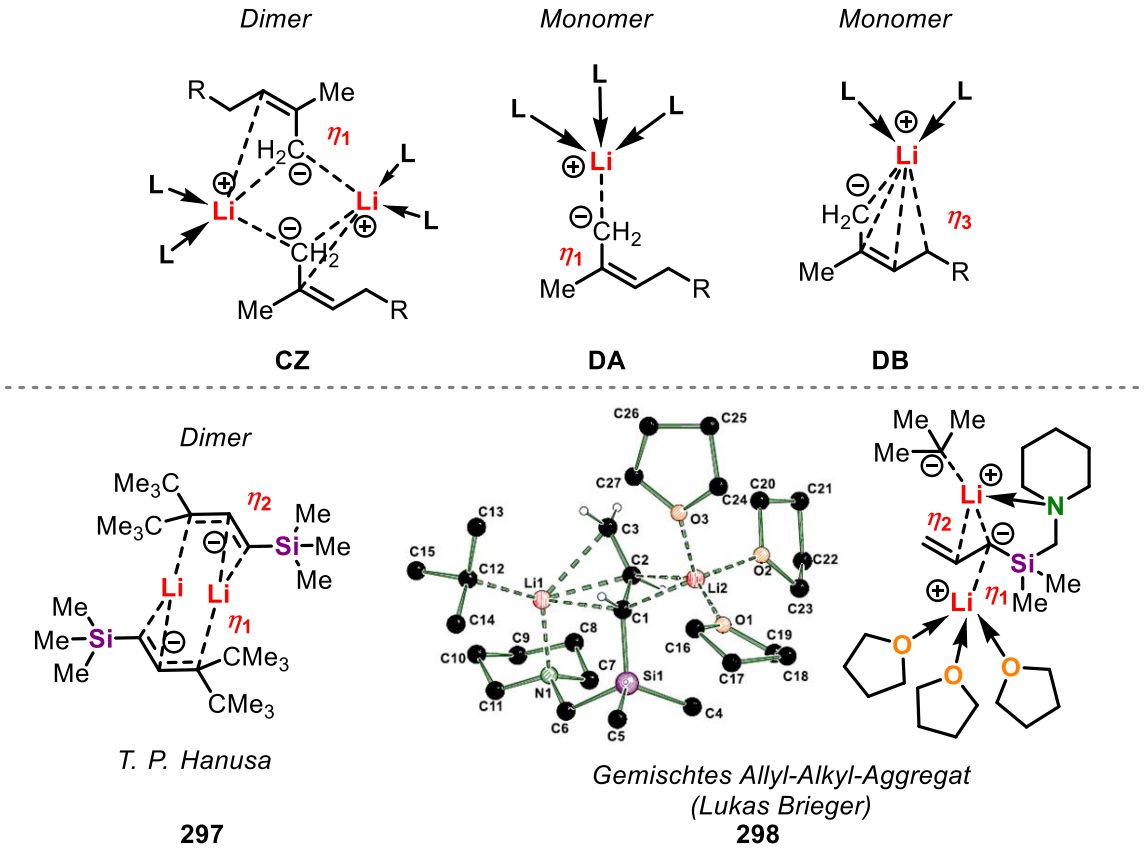


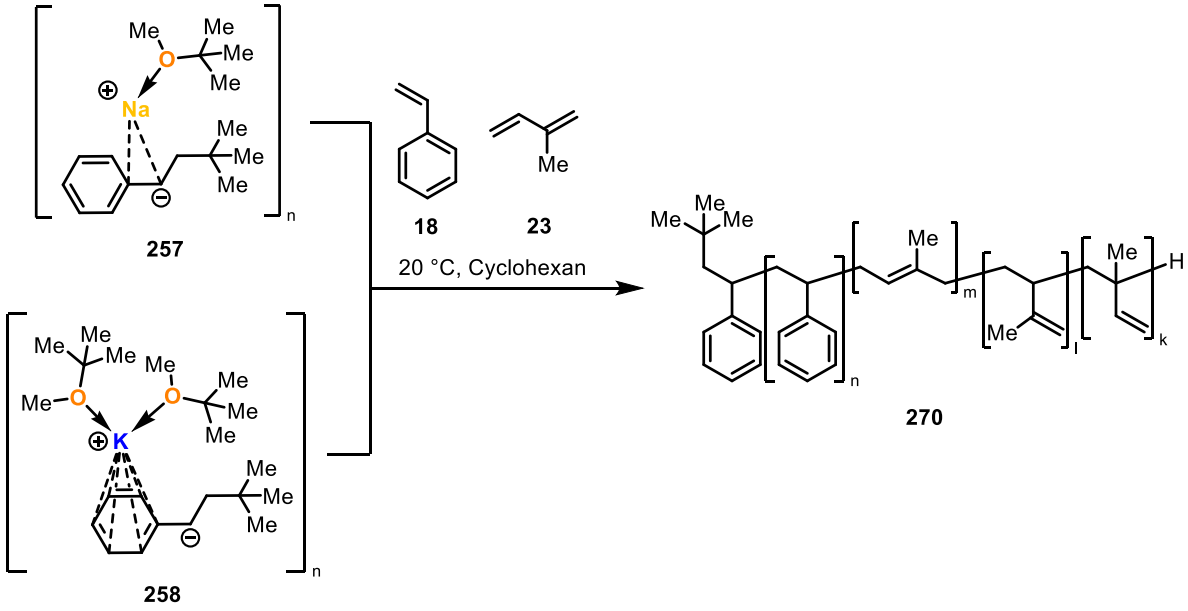
Abbildung 4.6.8: Überblick über in dieser Arbeit erhaltene Strukturmotive der Allyl-Einheit (oben) und weitere Strukturmotive aus Literaturstudien von *Hanusa et al.* und von *Lukas Brieger* aus dem eigenen Arbeitskreis; R = org. Subst..[319,320]

Neben diesen Strukturmotiven können auch weitere Kombinationen von Allyl-Einheiten ausgebildet werden. So erhielten *Hanusa et al.* beispielsweise ein Dimer **297**, in denen die Allyl-Einheit das Lithiumzentrum innenständig koordiniert und so jeweils eine η_1- und eine η_2-Koordination zu einem der beiden Lithiumkationen ausgebildet wird.[320] Aus der zahlreichen Literatur zu Allyllithium-Verbindungen sei diese Struktur hier nur exemplarisch gezeigt. Im Besonderen soll hier noch auf ein gemischtes Allyl-Alkyl-Aggregat eines Silicium-stabilisierten Allyllithiums mit *tert*-Butyllithium (**298**) hingewiesen werden, das von *Lukas Brieger* aus dem eigenen Arbeitskreis erhalten wurde.[319] Hier koordiniert die Allyl-Einheit das Lithiumzentrum η_1, das zusätzlich von drei THF-Liganden koordiniert wird. Ein zweiter Kontakt der Allyl-Einheit wird zu einem zweiten Lithiumzentrum η_2-ausgebildet, das zusätzlich von einem *tert*-Butylanion koordiniert wird. Die Lithiumzentren werden hier von dem innenliegenden Kohlenstoffzentrum koordiniert, im Gegensatz zu den Strukturen **293** und **294**, was vermutlich auf den stabilisierenden Einfluss des benachbarten Siliciumzentrum zurückgeführt werden kann. Besonders im Kontext der Initiationsreaktion der anionischen Polymerisation von Dienen sind solche gemischten Strukturen denkbar und könnten somit die Reaktivität der Reaktion maßgeblich mitbestimmen.

Die erhaltenen Festkörperstrukturen der Isoprenyle wurden zusätzlich auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie bei –30 °C und bei Raumtemperatur untersucht. Dabei wurde jedoch beobachtet, dass eine geringe Stabilität in Lösung vorliegt und vermutlich die protonierten Additionsprodukte gebildet wurden. In zukünftiger Forschung sollten NMR-Experimente bei noch geringeren Temperaturen durchgeführt werden.

Wie bereits in Kapitel 4.5.2 beschrieben wurden Styrol-Isopren Copolymerisationen mit den schweren Alkalimetall-Gegenionen Natrium und Kalium in MTBE in einem Kooperationsprojekt mit *Frédéric Petrov* (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) durchgeführt. Nachdem nun auch das aktive Intermediat des Isoprenylkettenendes dieser Polymerisation isoliert werden konnte, sollen die von *Frédéric Petrov* erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Isoprenyl-Kettenendes kurz vorgestellt werden (Tabelle 4.6.5) und anschließend aufbauend auf der Festkörperstruktur von Verbindung **296** diskutiert werden.

Tabelle 4.6.5: Übersicht über Polymer-Eigenschaften für Styrol/Isopren-Copolymere, hergestellt mit **257** und **258**, und Vergleich zu analogen Polymeren, initiiert mit *sec*-BuLi; 20 °C; durchgeführt und ausgewertet von *Frédéric Petrov*.[303]



Initiator	M_n^{SEC} [a] [kg·mol^{-1}]	r_S [b]	r_I [b]	3,4 [%]	*trans*-1,4 [%]	*cis*-1,4 [%]	1,2 [%]	X_S [c] [%]	X_I [c] [%]
sec-BuLi[312]	88.2	0.015	10.03	3.8	96		0.6	100	100
257	27.2	7.34	0.136	65.8	11.1	15.9	7.2	100	89.1
258	29.2	46.5	0.022	50.7	32.2	12.2	4.9	100	53.4

[a] Bestimmt mittels GPC (Eluent THF, Kalibrierung Polystyrol); [b] bestimmt über die *Jaacks* Gleichung, [c] Umsatz bestimmt mittels *in situ* NIR-Spektroskopie.

Obwohl sinkende r_I-Werte innerhalb des Trends der homologen Reihe beobachtet werden konnten, darf nicht davon ausgegangen werden, dass das Isoprenyl-Kettenende mit größeren Gegenion unreaktiver wird. Die sinkenden r_I-Werte sind dem Vergleich zum Styryl-Kettenende geschuldet, das im Vergleich zum Isoprenylkettenende mit größerem Gegenion relativ gesehen reaktiver wird. Tatsächlich konnte *Frédéric Petrov* bestimmen, dass die Isopren-Homopolymerisation mit Kalium als Gegenion ca. 90-mal schneller abläuft als mit Lithium als

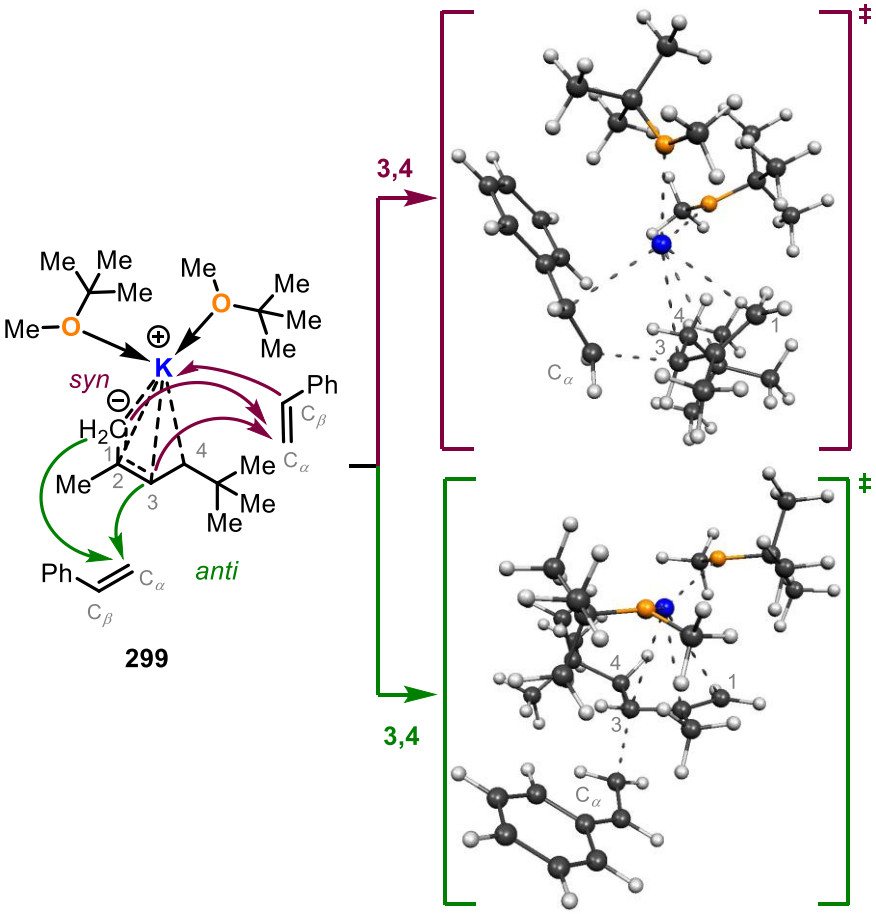
Gegenion. Es kann also davon ausgegangen werden, dass ähnliche Effekte das Isoprenyl-Kettenende beeinflussen wie das Styryl-Kettenende. Der größere Metall-Kohlenstoff-Abstand, wie in Verbindung **296** beobachtet, könnte hier zum Tragen kommen. Auch der beobachtete Effekt der erhöhten Delokalisierung der negativen Ladung in Verbindung **296**, im Vergleich zu den Verbindungen **293** und **294** könnte hier, in Analogie zu den Styryl-Verbindungen aus Kapitel 4.5, eine Rolle spielen. Im Besonderen im Vergleich zu den Festkörperstrukturen des aktiven Intermediats der Styrol-Polymerisation ist außerdem anzumerken, dass die Stabilisierung der negativen Ladung in der Allyl-Einheit nur über zwei Bindungen stattfinden kann, im Vergleich zu den sechs Bindungen der Benzyl-Einheit. Da in Kapitel 4.5.2 gefunden wurde, dass der Effekt der Ladungsstabilisierung auch im Übergangszustand wirkt und es so zu einer Stabilisierung der Übergangszustände kommt, könnte dies ebenfalls der Grund für die stärkere Erhöhung der Reaktivität des Styryl-Kettenendes im Vergleich zum Isoprenyl-Kettenendes mit steigendem Ionenradius des Gegenions sein. Aufgrund von fehlenden Vergleichsstrukturen des Isoprenyl-Intermediats mit Lithium- und Natrium-Gegenionen mit MTBE soll dieser Effekt hier nur vermutet werden

Außerdem wurde beobachtet, dass der Anteil an 3,4-Mikrostruktur der Isopren-Einheiten für die schweren Alkalimetallhomologe Natrium und Kalium im Vergleich zu Lithium deutlich zunimmt. In einer qualitativen Bewertung ausgehend von den erhaltenen Festkörperstrukturen könnte dies erneut auf die erhöhte Elektronendichte am C3-Kohlenstoffzentrum in Verbindung **296** im Vergleich zu den stark an C1-lokalisierten Strukturen **293** und **294** hindeuten. Da bisher keine Festkörperstruktur einer Addition des Lithiumalkyls in 2-Position erhalten wurde, soll die Bildung von 1,2-Mikrostruktur hier nicht bewertet werden.

Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen auf dem Niveau M062X/6-311+G(d) durchgeführt, um zu überprüfen, ob die experimentell beobachtete Mikrostruktur ausgehend von Verbindung **296** auch theoretisch reproduziert werden kann (Tabelle 4.6.6). Falls dies so ist, wäre das ein guter Hinweis auf die Relevanz des isolierten Intermediats **296** im Propagationsmechanismus. Dazu wurde ausgehend von Verbindung **296** ein molekulares Intermediat der Isoprenyl-Kette modelliert, indem die Koordination des Kalium-Kations zu dem nächsten Isoprenyl-Anion durch ein weiteres MTBE-Molekül besetzt wurde. Erneut wurden Additionen in *syn*- und in *anti*-Anordnung sowohl für die 1,4- als auch die 3,4-Angriffe an ein nächstes Styrol- und ein nächstes Isopren-Monomer berechnet.

Unabhängig vom addierten Monomer wurden erneut niedrigere *syn*- als *anti*-Übergangszustände beobachtet, die auf die Relevanz des Alkalimetall-Ions im Übergangszustand zur besseren Ladungsstabilisierung hindeuten (siehe Kapitel 4.5.2). Außerdem wurde gefunden, dass der 3,4-*syn*-Übergangszustand eine niedrigere Barriere als der 1,4-*syn*-Übergangszustand aufweist. Diese Beobachtung stimmt also mit dem experimentell beobachteten größeren Anteil an gebildeter 3,4-Mikrostruktur in den Isopren-Einheiten des Polymers überein und stützt so die Relevanz des isolierten Intermediats **296** für den Propagationsmechanismus.

Tabelle 4.6.6: Berechnete Additionsbarrieren des Intermediats **299** (aufbauend auf Verbindung **296** wurde eine Koordinationsstelle durch einen MTBE-Liganden ersetzt) an Styrol und Isopren. Sowohl *syn*- als auch *anti*-Anordnungen der Übergangszustände wurden betrachtet und Additionen in 1,4- und 3,4-Position wurden berechnet. Exemplarisch sind zwei Übergangszustände der 3,4-Addition an Styrol in *syn*- und *anti*-Anordnung abgebildet. M062X/6-311+G(d).



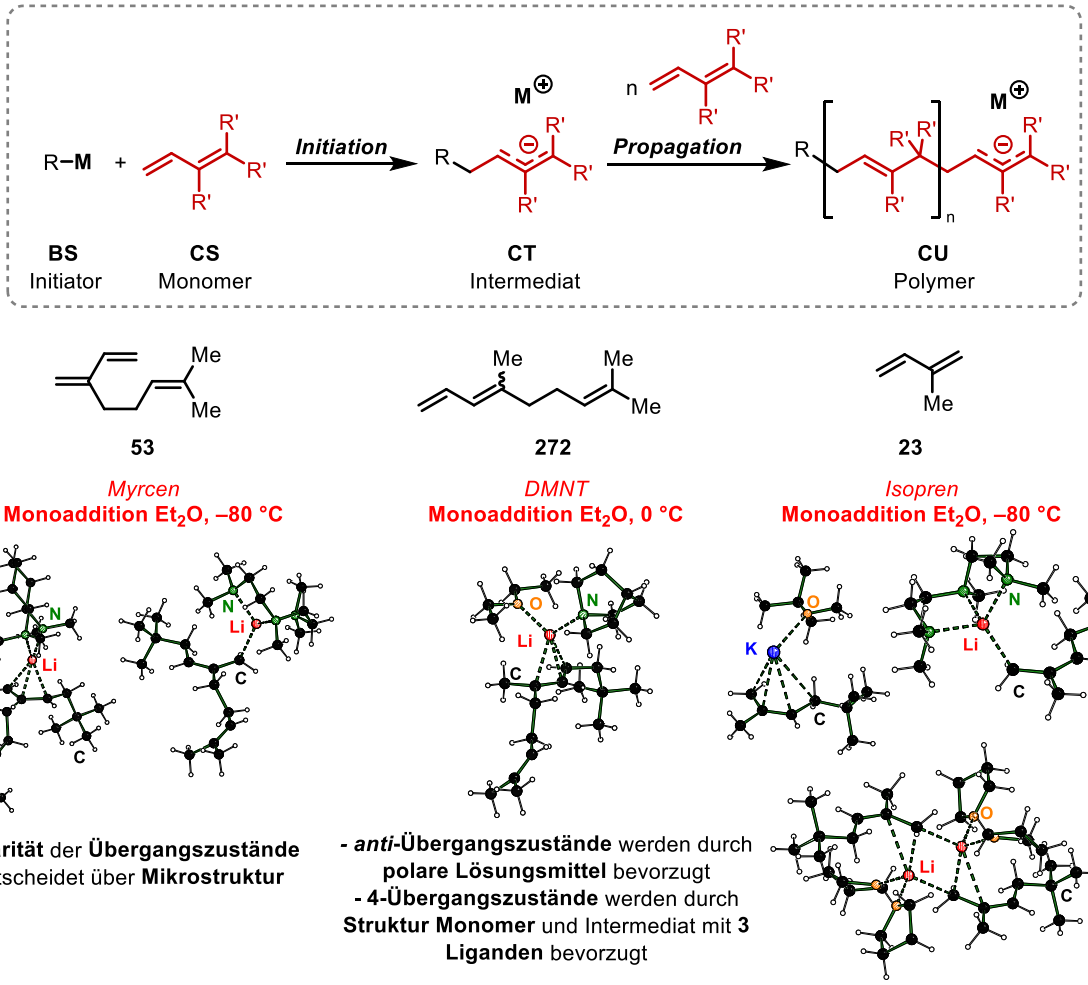
		Addition an Styrol		Addition an Isopren	
Position	**Geometrie**	**$\Delta H^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}]**	**$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [kJ·mol^{-1}]**	**$\Delta H^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}]**	**$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [kJ·mol^{-1}]**
1,4	*syn*	42	59	53	71
1,4	*anti*	45	59	69	80
3,4	*syn*	32	44	43	55
3,4	*anti*	55	72	82	95

Ist die Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation von Dienen aufbauend auf isolierten reaktiven Intermediaten möglich?

In diesem Kapitel wurde die erarbeitete Methode der Isolierung von organometallischen Intermediaten für das Verständnis des Mechanismus der anionischen Polymerisation auf Diene als Monomere übertragen. Es konnten erneut Festkörperstrukturen der isolierten Intermediate erhalten werden, deren Untersuchung Einblicke in den Ablauf der Propagationsreaktion und insbesondere die Bildung von verschiedenen Regioisomeren lieferten.

Als untersuchte Diene wurde Myrcen, DMNT und Isopren gewählt. Das Anhalten der Polymerisationsreaktion war für alle drei Monomere in Diethylether, jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen, möglich, was durch unterschiedliche Reaktivitäten in der Initiationsreaktion erklärt werden kann. Auch die erhaltenen Regioisomere des protonierten Monoadditionsprodukts konnten mittels NMR-Spektroskopie analysiert und zugeordnet werden.

*Das vom Myrcen abgeleitete Intermediat kristallisierte mit den zwei Amin-Liganden (*R,R*)-TMCDA und PMDTA jeweils in einer η_3- und η_1-Koordination des Allyls zum Lithiumzentrum. Mit DMNT konnte ein Intermediat mit Chinuclidn/Diethylether erhalten werden, das auch eine delokalisierte Allyl-Einheit mit η_3-Koordination zum Lithiumzentrum zeigte. Das Isoprenyl-Intermediat kristallisierte mit THF und PMDTA mit Lithium als Gegenion, sowie mit MTBE als Ligand und Kalium als Gegenion. Dimere und monomere Strukturmotive mit η_1- und η_3-Koordinationsmustern wurden beobachtet.*



Schema 4.6.13: Fazit dieses Kapitels.

Aufbauend auf diesen Intermediaten konnten mittels quantenchemischer Rechnungen Einblicke in den Mechanismus erlangt werden. Die Propagation des Myrcen ist stark abhängig von der Polarität des Lösungsmittels und der experimentelle Trend der bevorzugten 3,4-Mikrostrukturbildung für polare Lösungsmittel wurde durch polare Übergangszustände der 3,4-Addition abgebildet. Die Propagationsreaktion des DMNT ist sowohl abhängig von dem vorliegenden Aggregat (Anzahl Liganden) als auch der Position des Angriffs (syn vs. anti). Die Stabilisierung der Ladung im Übergangszustand durch die 4,4-Substitution des Monomers führt schließlich zur unerwartet bevorzugten Bildung der 1,4-Mikrostruktur im Lösungsmittel THF. Der Mechanismus der Isopren-Polymerisation wurde nicht durch DFT-Rechnungen untersucht, dennoch zeigen quantenchemische Rechnungen, dass sowohl das Vorliegen eines monomeren als auch eines dimeren Aggregats in THF realistisch sind.

Tabelle 4.6.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **280**, **281** und **286**.

	280	**281**	**286**
Empirische Formel	$C_{24}H_{47}LiN_2$	$C_{25}H_{53}LiN_3O_{0.5}$	$C_{26}H_{50}LiNO$
Formelmasse [g/mol]	370.57	410.64	399.61
Temperatur [K]	100.0	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.7561(7)	12.9141(9)	9.770(7)
b [Å]	15.2682(7)	15.1611(10)	10.050(8)
c [Å]	16.5015(7)	16.0056(11)	14.542(11)
α [°]	90	78.590(4)	78.22(4)
β [°]	93.354(3)	71.508(4)	72.85(3)
γ [°]	90	75.195(4)	85.61(5)
Zellvolumen [Å^3]	2453.8(2)	2849.9(3)	1335.5(18)
Z	4	4	2
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.003	0.957	0.994
μ [mm^{-1}]	0.414	0.415	0.427
F(000)	832.0	924.0	448.0
Kristallgröße [mm^3]	0.237 × 0.144 × 0.108	0.676 × 0.144 × 0.101	0.378 × 0.236 × 0.195
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2Θ [°]	5.364 to 158.85	5.87 to 137.298	6.48 to 138.836
Indexbereiche	–12 ≤ *h* ≤ 11, –19 ≤ *k* ≤ 19, –20 ≤ *l* ≤ 21	–14 ≤ *h* ≤ 15, –17 ≤ *k* ≤ 18, 0 ≤ *l* ≤ 19	–11 ≤ *h* ≤ 11, –11 ≤ *k* ≤ 12, 0 ≤ *l* ≤ 17
Gemessene Reflexe	87518	10218	4928
Unabhängige Reflexe	10448 [R_{int} = 0.0386, R_{sigma} = 0.0178]	10218 [R_{int} = 0.1126, R_{sigma} = 0.0811]	4928 [R_{int} = 0.1039, R_{sigma} = 0.0404]
Daten/Restraints/Parameter	10448/1/864	10218/33/593	4928/0/279
Goodness-of-fit an F^2	1.025	1.073	1.083
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0299, wR_2 = 0.0759	R_1 = 0.0721, wR_2 = 0.1952	R_1 = 0.0809, wR_2 = 0.2348
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0776	R_1 = 0.1001, wR_2 = 0.2112	R_1 = 0.0954, wR_2 = 0.2446
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.20/–0.12	0.29/–0.22	0.28/–0.20
Flack-Parameter	–0.01(11)	-	-

Tabelle 4.6.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **294**, **293** und **296**.

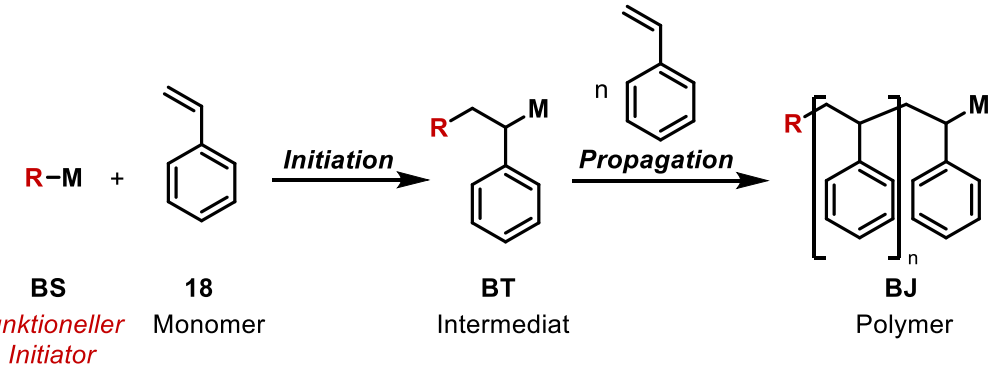
	294	**293**	**296**
Empirische Formel	$C_{18}H_{40}LiN_3$	$C_{34}H_{66}Li_2O_4$	$C_{14}H_{29}KO$
Formelmasse [g/mol]	305.47	552.74	252.47
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	17.215(4)	8.111(3)	14.8744(11)
b [Å]	9.019(2)	9.352(3)	10.7811(8)
c [Å]	14.083(3)	13.024(6)	10.8291(7)
α [°]	90	74.191(17)	90
β [°]	104.506(9)	72.690(14)	108.006(4)
γ [°]	90	82.450(11)	90
Zellvolumen [Å^3]	2116.8(8)	906.1(6)	1651.5(2)
Z	4	1	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	0.959	1.013	1.015
μ [mm^{-1}]	0.410	0.478	2.660
F(000)	688.0	308.0	560.0
Kristallgröße [mm^3]	0.267 × 0.171 × 0.118	0.456 × 0.4 × 0.392	0.423 × 0.168 × 0.124
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2Θ [°]	5.302 to 148.718	7.336 to 136.66	6.248 to 149.85
Indexbereiche	–21 ≤ h ≤ 21, –11 ≤ k ≤ 11, –17 ≤ l ≤ 17	–9 ≤ h ≤ 9, –10 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 15	–18 ≤ h ≤ 18, –13 ≤ k ≤ 13, –13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	70332	3296	47067
Unabhängige Reflexe	4307 [R_{int} = 0.0545, R_{sigma} = 0.0204]	3296 [R_{int} = 0.2761, R_{sigma} = 0.0365]	3386 [R_{int} = 0.0802, R_{sigma} = 0.0308]
Daten/Restraints/Parameter	4307/120/347	3296/9/265	3386/65/300
Goodness-of-fit an F^2	1.033	1.064	1.016
Endgültige R-Werte [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0355, wR_2 = 0.0908	R_1 = 0.0725, wR_2 = 0.2073	R_1 = 0.0379, wR_2 = 0.0888
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0405, wR_2 = 0.0951	R_1 = 0.0767, wR_2 = 0.2123	R_1 = 0.0633, wR_2 = 0.1048
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.28/–0.20	0.56/–0.26	0.20/–0.24

4.7. Synthese und Verwendung funktioneller Initiatoren

Nachdem sich die vorherigen Kapitel mit dem vertieften Verständnis des Mechanismus der anionischen Polymerisation beschäftigten sollen einige der erhaltenen Einblicke innerhalb dieses Kapitels nun angewendet werden.

Dazu wird im Folgenden die Synthese und Verwendung funktioneller Initiatoren untersucht. Aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen der anionischen Polymerisation durch die Verwendung von Alkalimetallorganylen ist der Einbau von Funktionalitäten in die Polymere schwierig und nur für unreaktive oder geschützte Funktionalitäten möglich. Außerdem kann es bei langen Polymerketten zu diffusionskontrollierten Reaktionen kommen, die so den Grad der Funktionalisierung einschränken. Die Verwendung von funktionalisierten Initiatoren hingegen stellt sicher, dass tatsächlich jede Polymerkette funktionalisiert ist. Daher soll in diesem Kapitel untersucht werden, welchen Beschränkungen die Initiation mit funktionalisierten Initiatoren unterliegt und wie diese potenziell umgangen werden können.

Wie können funktionelle Initiatoren hergestellt und deren Reaktivität erhöht werden?



Schema 4.7.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Synthese funktioneller Initiatoren für die anionische Styrol-Polymerisation. R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

Im ersten Teil des Kapitels werden daher verschiedene funktionelle Initiatoren, klassifiziert nach den Gruppen

1. sp^2-hybridisierte Carbanionen
2. Heteroatom-stabilisierte Carbanionen
3. Stabilisierte Carbanionen von ausgeweiteten π-Systemen

verwendet und deren Reaktivität in der Initiationsreaktion nach Möglichkeit optimiert. Dabei wurde die Reaktivität eines jeweiligen Initiators stets in der Additionsreaktion an 1,1-Diphenylethen getestet, um Propagationsreaktionen ausschließen zu können. Die hier erhaltenen Ergebnisse entstanden in Kooperation mit *Tamara Binnenbrinkmann*, *Thokozire Sweetland* und *Yurdagül Hergül* aus dem eigenen Arbeitskreis.[295,304,318]

Im zweiten Teil des Kapitels wird der Fokus auf die Synthese von sonst schwer zugänglichen lithiierten Verbindungen gerichtet, die formal Initiatoren der anionischen Polymerisation darstellen könnten. Die direkte α-Deprotonierung von tertiären Aminen ist kinetisch gehemmt und daher normalerweise nur über aufwendige Austauschreaktionen möglich. Aufbauend auf Vorarbeiten von *Rebecca Scheel* aus dem eigenen Arbeitskreis wurde daher die Deprotonierung von einem tertiären Amin mittels Mikrowellenstrahlung in Kooperation mit *Andrea Ost* (ebenfalls eigener Arbeitskreis) untersucht.

4.7.1. Verwendung stabilisierter Lithiumalkyle als Initiatoren

4.7.1.1. Heteroatom-stabilisierte Carbanionen

Bereits in der eigenen Masterarbeit konnte die Fähigkeit der Carbolithiierung an 1,1-Diphenylethen von einer Vielzahl an lithiumorganischen Verbindungen untersucht werden.[121] Dabei wurde beobachtet, dass α-substituierte Heteroatome einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität haben. Während Heteroatome der zweiten Periode (N, O) weiterhin eine Carbolithiierung bei tiefen Temperaturen ermöglichen ist dies für α-Heteroatome der dritten Periode (S, Si) nicht möglich (Abbildung 4.7.1). Solche Verbindungen, obwohl gut zugänglich und chemisch interessant, können also nicht ohne Weiteres als Initiatoren eingesetzt werden. Denn bei zu geringer Reaktivität in der Initiationsreaktion kommt es zu einer ungleichen Verteilung der Kettenlängen, da die bereits initiierten Ketten viel schneller polymerisieren, als nachgebildet zu werden.

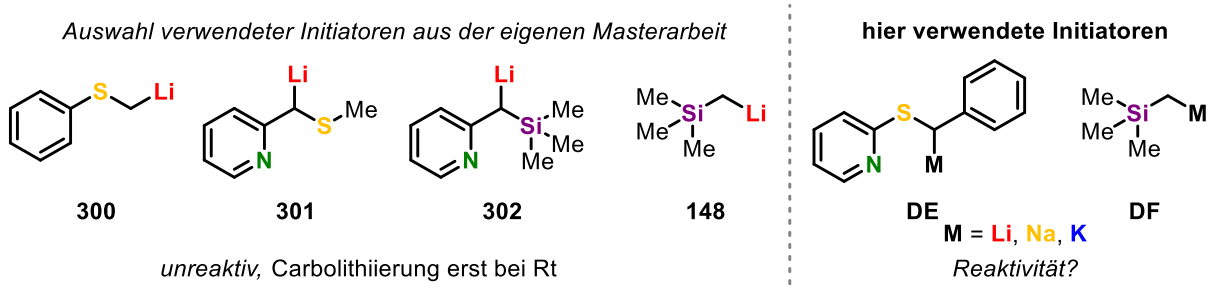
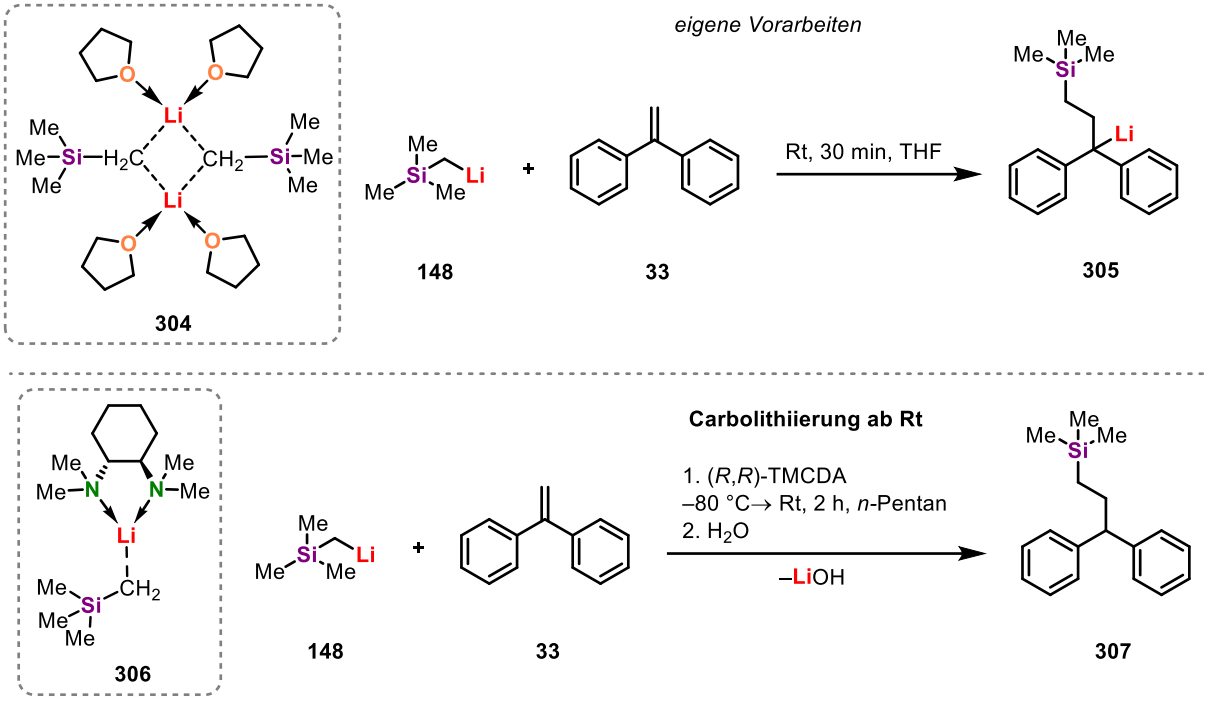


Abbildung 4.7.1: Übersicht über Initiatoren, die ein Heteroatom-stabilisiertes Carbanion aufweisen.

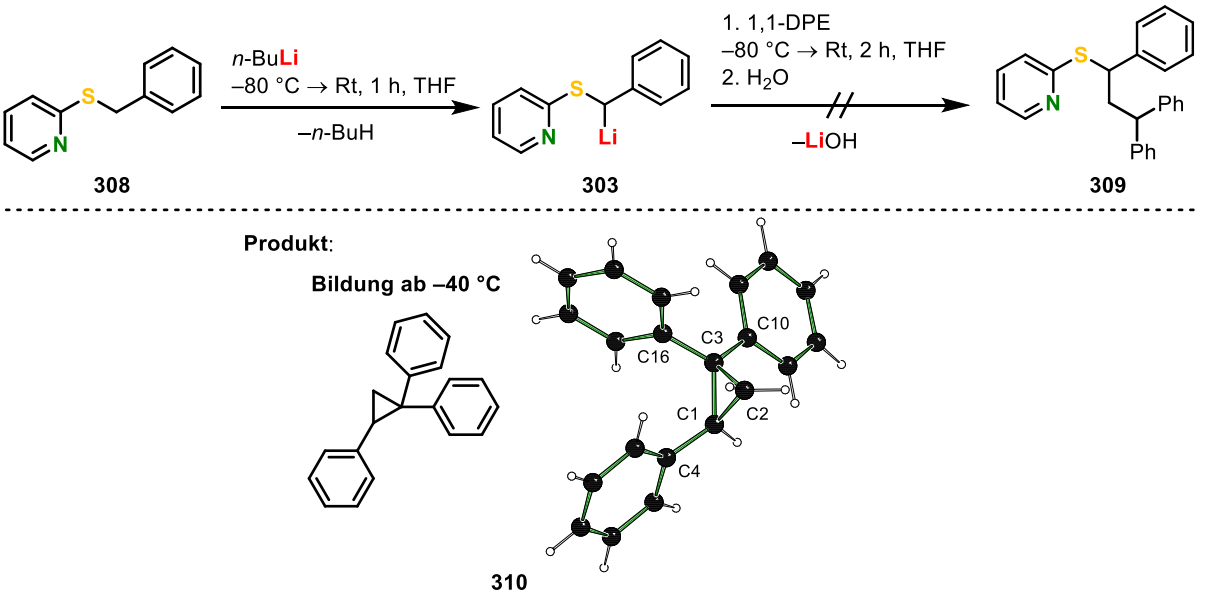
Innerhalb dieser Arbeit wurde nun ein neuer Initiator **303** verwendet, der bereits in der Dissertation von *Rana Seymen* aus dem eigenen Arbeitskreis synthetisiert werden konnte.[321] Hierfür und für das bereits verwendete Trimethylsilylmethyllithium (**148**) wurden außerdem die Alkalimetall-Gegenionen variiert.

In eigenen Vorarbeiten wurde beobachtet, dass Trimethylsilylmethyllithium (**148**) erst bei Raumtemperatur an 1,1-Diphenylethen addiert, es jedoch nach einer Reaktionszeit von 30 min bei Raumtemperatur zu einem vollständigen Umsatz kommt (Schema 4.7.2, oben). Da bekannt ist, dass Trimethylsilylmethyllithium im Festkörper mit THF ein dimeres Aggregat (**304**) bildet,[50] wurde zunächst in einem Versuch zur Erhöhung der Reaktivität die Addition an 1,1-Diphenylethen in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA in *n*-Pentan durchgeführt. Mit diesem bidentaten Amin-Liganden wurde eine monomere Festkörperstruktur **306** erhalten,[51] sodass sich von diesem monomeren Aggregat eine höhere Reaktivität versprochen wurde. Um dies zu testen wurde das Lithiumorganyl bei –80 °C zu dem Reaktionsgemisch gegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei wurde in Intervallen von 20 °C eine kleine Probe entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Auf diese Weise kann die minimal Temperatur ermittelt werden unter der die Carbolithiierung abläuft und dies als Maß für die Reaktivität eines Initiator-Systems verwendet werden. Dieses Vorgehen wird so analog für die weiteren Initiatoren dieses Kapitels und der weiteren verfolgt. Die Bildung des Produkts **307** konnte jedoch erneut erst bei Raumtemperatur mittels GC/EI-MS nachgewiesen werden, sodass es nicht zu einer Erhöhung der Reaktivität kommt.



Schema 4.7.2: Reaktionsgleichungen der Addition von $TMSCH_2Li$ (**148**) an 1,1-DPE (**33**) in THF (oben) und mit (*R*,*R*)-TMCDA (unten). *Lewis*-Strukturen der Aggregate im Festkörper sind zusätzlich angegeben.[50,51]

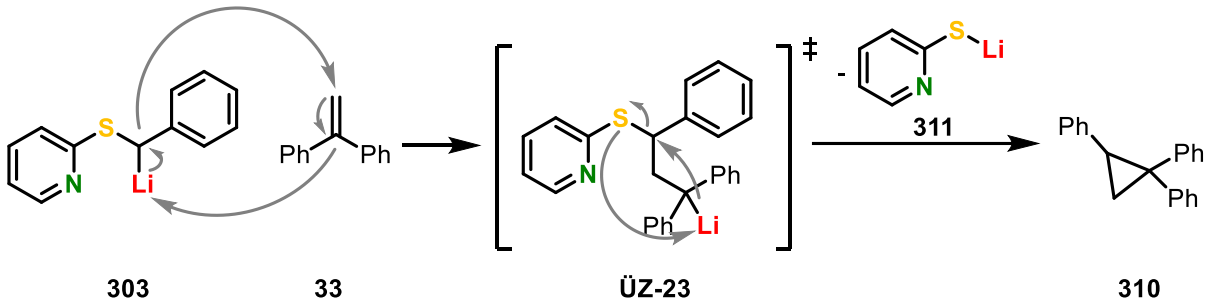
Nach diesem unerfolgreichen Versuch die Reaktivität des Initiators über eine Veränderung der Aggregatgröße zu erhöhen, soll hier nun zunächst der Fokus auf den weiteren, hier erstmalig verwendeten Initiator **303** gelegt werden. Dazu wurde 2-Benzylthiopyridin (**308**) nach einer Vorschrift von *Rana Seymen* synthetisiert.[321] Auch die Lithiierung des 2-Benzylthiopyridins (**308**) erfolgte nach einer Vorschrift von *Rana Seymen*.[321] Die daraufhin erhaltene gelbe Lösung des Initiators **303** in THF wurde direkt *in situ* für die Carbolithiierung an 1,1-Diphenylethen verwendet (Schema 4.7.3).



Schema 4.7.3: Reaktionsgleichung der Deprotonierung von 2-Benzylthiopyridin (**308**) zum Initiator **303** mit anschließender in situ Carbolithiierung an 1,1-Diphenylethen (oben). Festkörperstruktur des gebildeten Produkts **310** (unten). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–C2 1.502(2), C1–C3 1.533(2), C1–C4 1.491(2), C2–C3 1.508(2), C3–C10 1.507(2), C3–C16 1.497(2). Zwillingsgesetz für den pseudo-meroedrischen Zwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, 1) BASF [0.1522(11)].

Mittels GC/EI-MS konnte die Bildung einer neu entstehenden Verbindung ab –40 °C nachgewiesen werden. Dabei wurde jedoch bereits festgestellt, dass das Massenspektrum nicht mit der gewünschten Verbindung des Additionsproduktes **309** übereinstimmt. Nach wässriger Aufarbeitung der Reaktionslösung, Destillation mittels Kugelrohdestillation (10^{-1} mbar) bei 190 °C und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden jedoch farblose Kristalle dieses Produkts erhalten, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Schema 4.7.3, unten).

Verbindung **310** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ und stellt ein 1,1,2-Triphenyl-substituiertes Cyclopropan dar. Die C1–C3-Bindung ist im Vergleich zu den übrigen Bindungen des Cyclopropan-Rings um ca. 0.03 Å verlängert, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der an diesen Kohlenstoff-Zentren substituierten Phenylringe zurückgeführt werden kann. Die Bildung dieses Cyclopropans **310** kann entsprechend der in Schema 4.7.4 beschriebenen intramolekularen Umlagerungsreaktion nachvollzogen werden.

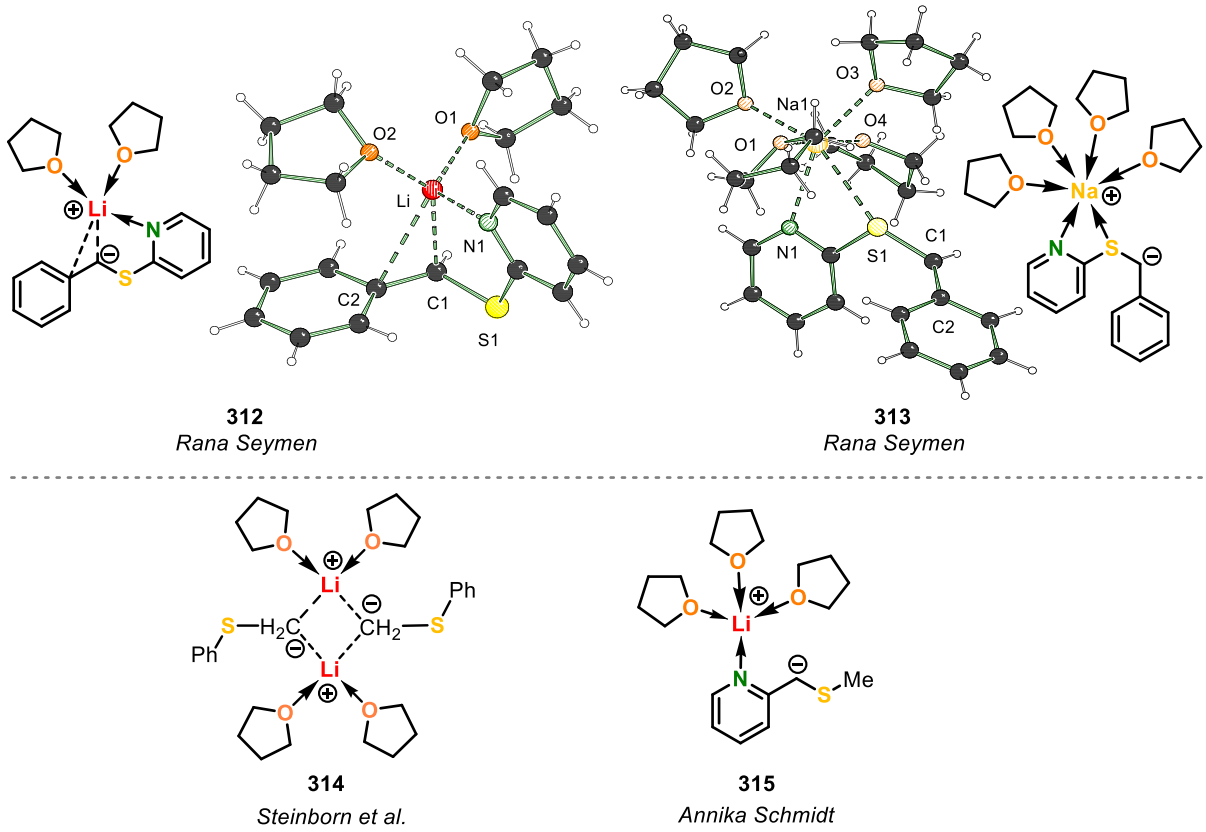


Schema 4.7.4: Reaktionsgleichung zur Bildung des Cyclopropan **310** aus dem Carbolithiierungsprodukt **303** nach intramolekularer Umlagerung und Eliminierung des Sulfids **303**.

Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich das gewünschte Additionsprodukt bildet, dieses unter den Reaktionsbedingungen jedoch instabil ist und es unter Eliminierung des Sulfids **311** zum Ringschluss zum Cyclopropan kommt. *Katritzky et al.* berichten über eine analoge Eliminierungsreaktion von Thiophenolat nach der Addition von α-lithiiertem Phenylthiomethylbenzotriazol an 1,1-Diphenylethen.[322]

Die beginnende Produktbildung ab –40 °C nach Addition von **303** an 1,1-Diphenylethen deutet dennoch auf eine niedrigere Barriere in der Carbolithiierung von **303**, im Vergleich zu den übrigen bisher verwendeten Schwefel-basierten Initiatoren **300** und **301**. Um diese höhere Reaktivität des Initiators nachzuvollziehen, wurde daher die von *Rana Seymen* erhaltene Festkörperstruktur des lithiierten Initiators **312** mit THF genauer betrachtet (Abbildung 4.7.2). So wurde ein monomeres Aggregat des lithiierten 2-Benzylthipyridins mit THF erhalten. Das Lithiumkation bildet einen Kontakt mit dem formal carbanionischen Kohlenstoff und wird weiterhin von dem Stickstoffzentrum des Pyridins und zwei THF-Liganden koordiniert. Im Vergleich zu den bisherigen isolierten Benzyl-Verbindungen dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.1) wird außerdem eine vergleichsweise lange Bindung des Phenylrings zum carbanionischen Kohlenstoffzentrum (C_{carb}–C_{ipso}) von 1.432(2) Å erhalten, was vermutlich auf die zusätzliche Stabilisierung der negativen Ladung durch das Schwefel-Zentrum zurückzuführen ist. Die höhere Reaktivität dieser Verbindung könnte also zum einen im monomeren Aggregat begründet sein (lithiiertes Thioanisol (**300**) liegt mit THF dimer vor)[323] und zum anderen in den definierten Koordinationsumgebungen des carbanionischen Kohlenstoffs und des Lithiumkations. Die zusätzliche Koordination des Lithium-Zentrums durch das Pyridin-Stickstoffatom könnte so zu einer stärken Lokalisierung des Lithiumzentrum am carbanionischen Kohlenstoffatom führen, sodass hier eine vergleichsweise erhöhte

Elektronendichte lokalisiert ist und diese weniger stark durch die stabilisierenden Substituenten delokalisiert wird. Damit könnte diese für die Carbolithiierungsreaktion besser zur Verfügung stehen.



312
Rana Seymen

313
Rana Seymen

314
Steinborn et al.

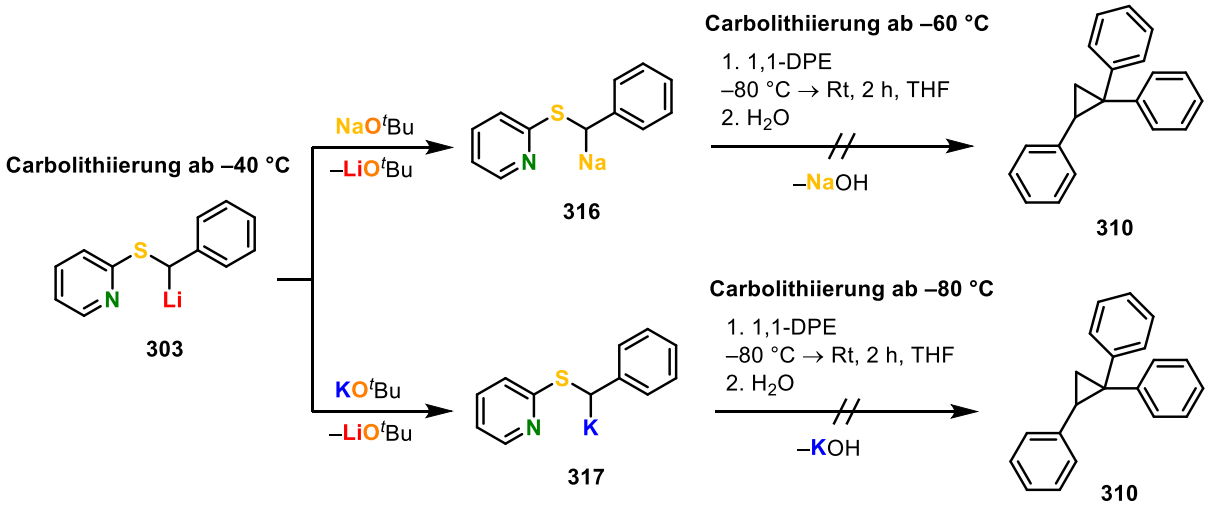
315
Annika Schmidt

Abbildung 4.7.2: Festkörperstrukturen von lithiierten und sodiiertem 2-Benzylthiopyridin **312** und **313** von *Rana Seymen* (oben).[321] Bindungslängen können der Dissertation entnommen werden. *Lewis*-Strukturen der Festkörperstrukturen von lithiiertem Thioanisol mit THF (*Steinborn et al.*)[323] und von Initiator **301** mit THF (eigene Masterarbeit) (unten).[121] Ladungen wurden zur besseren Nachvollziehbarkeit des carbanionischen Kohlenstoffs angegeben.

Der bereits verwendete Initiator **301** konnte innerhalb der eigenen Masterarbeit mit THF kristallisiert werden (**315**) und zeigte ein Lithiumzentrum, das abgelöst von carbanionischem Kohlenstoff vorliegt. Da hier jedoch eine geringere Reaktivität in der Carbolithiierung beobachtet wurde, könnte die erhöhte Stabilisierung der Ladung durch die Substituenten des Carbanions hier einen negativen Einfluss haben. Auch die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslänge ist hier mit 1.396(3) Å deutlich verkürzt, was ebenfalls auf eine stärkere Delokalisierung der Ladung hindeutet.

Neben der Festkörperstruktur **312** konnte *Rana Seymen* zusätzlich eine weitere Struktur mit Natrium-Gegenion isolieren (**313**). Auch hier liegt das Alkalimetallzentrum abgelöst vom carbanionischen Kohlenstoff vor und wird durch das Stickstoffzentrum des Pyridin-Rings und das Schwefelzentrum koordiniert. Zusätzlich wird das Natrium-Zentrum von vier THF-Molekülen koordiniert. Da die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungslänge mit 1.422(7) Å nicht wesentlich verkürzt vorliegt, der Abstand zwischen Alkalimetallzentrum und carbanionischen Kohlenstoff dennoch deutlich verlängert ist, erscheint diese Verbindung als vielversprechender Kandidat, um die Reaktivität des Initiators in der Carbolithiierungsreaktion an 1,1-Diphenylethen weiter zu steigern.

Dazu wurde der lithiierte Initiator **303** erneut hergestellt und das Alkalimetall durch eine Transmetallierung mit Natrium- und Kalium-*tert*-butanolat ausgetauscht. Die so sodiierten und kaliierten Initiatoren **316** und **317** wurden anschließend *in situ* für die Carbolithiierung an 1,1-Diphenylethen verwendet (Schema 4.7.5).



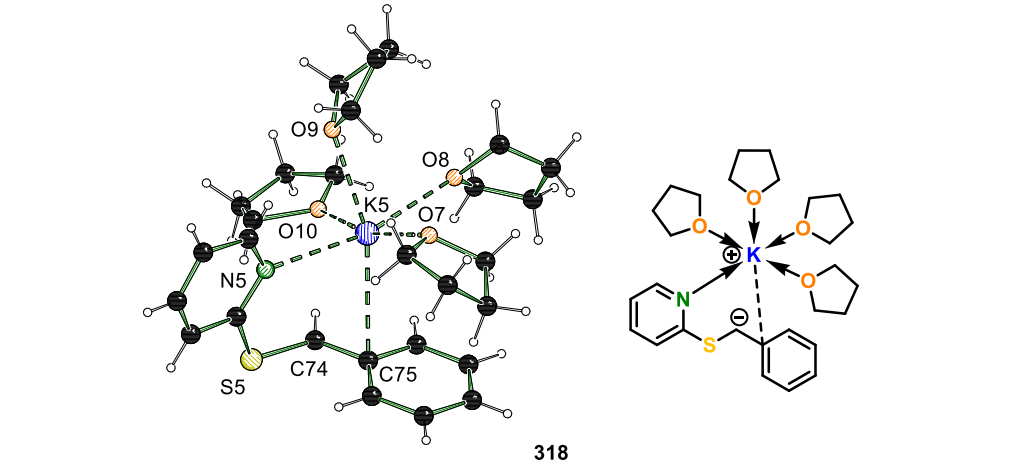
Schema 4.7.5: Reaktionsschema zur Transmetallierung von **303** zu **316** und **317** und *in situ* Carbometallierung an 1,1-Diphenylethen.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC/EI-MS verfolgt und es wurde festgestellt, dass die Bildung des Cyclopropans **310** mit steigendem Radius des Alkalimetall-Gegenions bereits bei tieferen Temperaturen einsetzt. Damit führt die Verwendung von schweren Alkalimetallhomologen für die vom 2-Benzylthiopyridin abgeleiteten Initiator-Systeme zu einer Erhöhung der Carbolithiierungsfähigkeit, sodass unter Verwendung von Kalium-Gegenionen die Carbolithiierung bei –80 °C abläuft und somit konkurrenzfähig zur Propagationsreaktion wird. Wie in Kapitel 4.5.2 festgestellt, wird außerdem die Propagationsreaktion der Styrol-Polymerisation in THF mit zunehmenden Radius der Alkalimetalle langsamer, was zusätzlich die Bildung von einheitlichen Ketten begünstigen sollte.

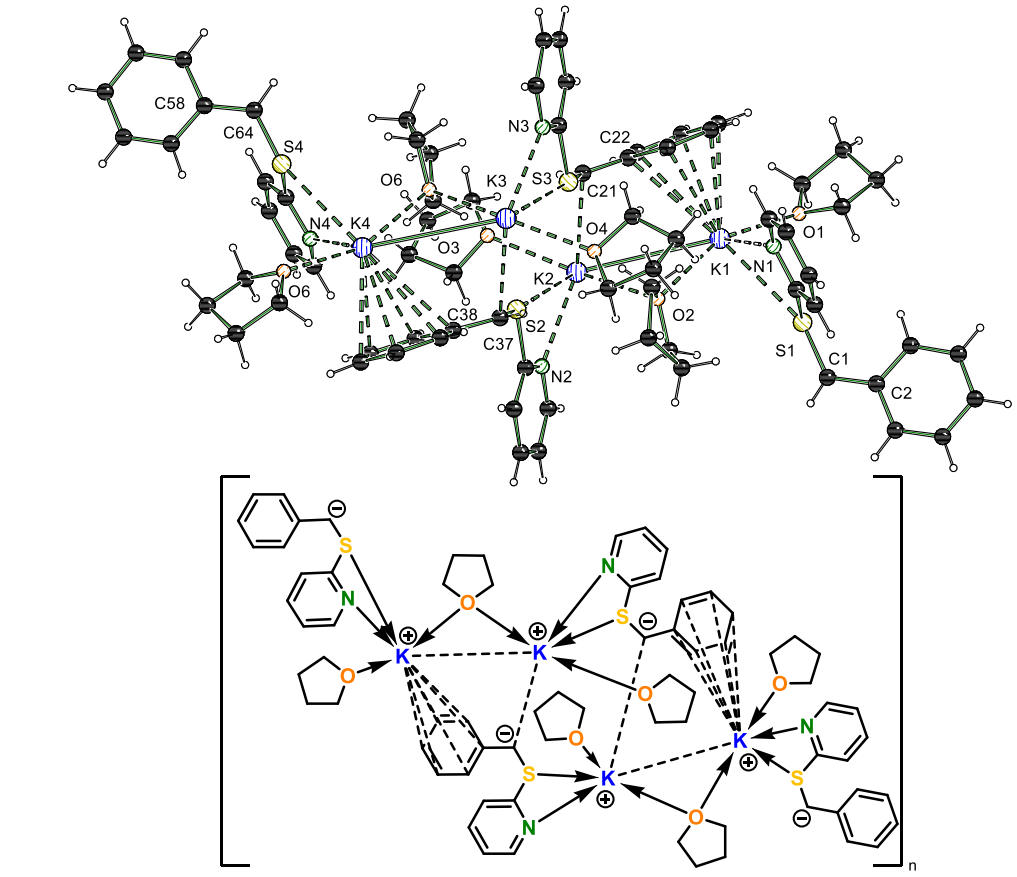
Dennoch wurde auch bei diesen tiefen Temperaturen nicht die Bildung des gewünschten Additionsprodukts beobachtet, sondern direkt das nach Eliminierung entstandene Cyclopropan **310** erhalten. Diese Beobachtung stützt also die Umlagerung aus dem gewünschten Additionsprodukt. Somit wird **310** in Abhängigkeit des Alkalimetall-Gegenions bei unterschiedlichen Temperaturen gebildet, die anschließende Umlagerung läuft dann spontan auch bei tiefen Temperaturen ab. Ob diese Umlagerung auch in der Addition an andere Substrate, wie Styrol oder polymerisierbare Diene abläuft, müssten zukünftige Polymerisationsstudien klären.

Weiterhin wurden nach Synthese des kaliierten Initiators **317** und Lagerung bei –80 °C die Bildung von roten Kristallen beobachtet, die mittels einer Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Abbildung 4.7.3). In der asymmetrischen Einheit in der Raumgruppe *P*1 im triklinen Kristallsystem kristallisierten zwei verschiedene Strukturmotive des kaliierten Initiators **317** gemeinsam. Zum einen wurde die monomere Verbindung **318** kristallisiert, sowie das Koordinationspolymer **319**, das auch insgesamt vier symmetrisch unabhängigen Einheiten des Initiator-Moleküls besteht. In der monomeren Verbindung **318** wird das Kalium-Zentrum vom Stickstoffatom des Pyridins und dem carbanionischen Rest, vor allem über das C_{ipso}-Zentrum C75 koordiniert. Zusätzlich koordinieren vier THF-Moleküle das

Kalium-Zentrum. In der koordinationspolymeren Struktur **319** werden die Kalium-Zentren in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen koordiniert.



318



319

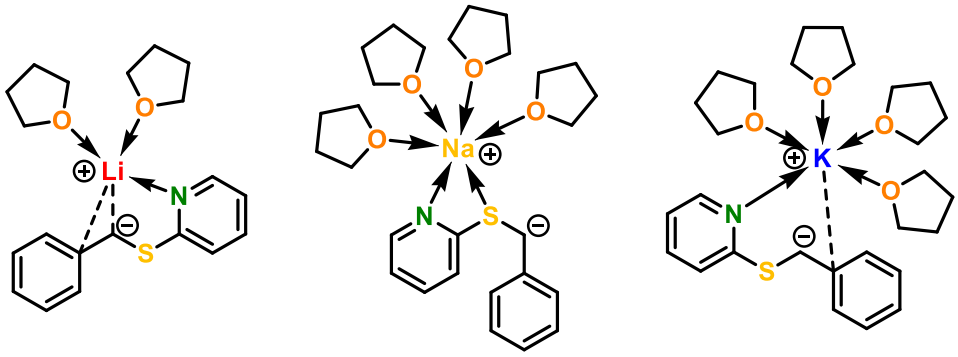
Abbildung 4.7.3: Co-kristallisierte Strukturen von **318** und **319** im Festkörper. Fehlordnungen der THF-Moleküle sind nicht abgebildet. Nur eine von zwei Verbindungen von **318** der asymmetrischen Einheit sind abgebildet. Ladungen wurden zur besseren Nachvollziehbarkeit des carbanionischen Kohlenstoffs angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **318**: K5–O7 2.765(8), K5–O8 2.668(10), K5–O9 2.744(8), K5–O10 2.675(13), K5–N5 2.800(9), K5–C75 3.107(8), S5–C74 1.691(17), C74–C75 1.430(17). Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **319**: K1–S1 3.456(2), K1–N1 2.855(7), K1–O1 2.692(6), K1–O2 2.764(5), K1–C22 3.489(7), K1–K2 4.114(2), K2–O2 2.789(6), K2–O3 2.743(6), K2–S2 3.424(2), K2–N2 2.913(7), K2–C21 3.045(8), K3–O4 2.681(6), K3–C37, K3–S3 3.456(2), K3–N3 2.853(7), K3–O5 2.758(5), K3–K4 4.110(2), K4–O5 2.778(5), K4–N4 2.914(7), K4–O6 2.726(6), K4–S4 3.425(2), K4–C38 3.500(7), C1–C2 1.414(11), C1–S1 1.727(8), C21–C22 1.413(12), C21–S3 1.729(9), C37–C38 1.405(11), C37–S2 1.722(8), C64–C58 1.412(12), C64–S4 1.722(8). Zwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1) BASF [0.48(3)].

K1 und K4 werden η_6 vom Phenylring des carbanionischen Restes koordiniert, sowie zusätzlich durch jeweils ein Stickstoff- und ein Schwefel-Zentrum eines weiteren carbanionischen Restes. Ein THF-Molekül koordiniert das Kalium-Zentrum zusätzlich, sowie ein weiteres THF-Molekül überbrückend jeweils K1 und K2, sowie K3 und K4. Die anderen Kaliumzentren K2 und K3 werden ebenfalls jeweils von einem Stickstoff- und Schwefel-Zentrum koordiniert, sowie vom carbanionischen Kohlenstoffzentrum eines anderen Moleküls. Eine weitere Koordinationsstelle wird jeweils von einem THF-Liganden besetzt. Da somit jeder carbanionischer Substituent ein Kalium-Zentrum sowohl η_6 über den Phenylring als auch η_1 über das carbanionische Kohlenstoffzentrum koordiniert, sind keine bedeutenden Unterschiede in den Bindungslängen um den carbanionischen Kohlenstoff zu beobachten.

Da angenommen werden kann, dass das koordinationspolymere Strukturmotiv so nicht in Lösung vorliegt, erscheint die monomere Verbindung **318** als wahrscheinlichere Anordnung des aktiven Initiators in Lösung. Aus diesem Grund werden wichtige Bindungslängen für die Lithium-, Natrium- und Kalium-Derivate des vom 2-Benzylthiopyridins abgeleiteten Initiators in der folgenden Tabelle 4.7.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.7.1: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **312**, **313** und **318**. Ladungen wurden zur besseren Nachvollziehbarkeit des carbanionischen Kohlenstoffs angegeben.

	Bindungslängen [Å]		
	312	**313**	**318**
C_{carb}–C_{ipso}	1.432(3)	1.422(7)	1.430(17)
C_{carb}–S	1.736(2)	1.722(5)	1.691(17)
M–C_{carb}	2.215(4)	4.596(5)	3.058(14)
M–O	1.940(4)	2.357(4)	2.765(8)
	1.914(4)	2.357(4)	2.668(10)
	–	2.361(4)	2.744(8)
	–	2.353(4)	2.675(13)
M–N	2.032(4)	2.536(5)	2.800(9)



312 **313** **318**

Der steigende Ionenradius des Alkalimetallkations innerhalb der homologen Reihe führt zu verlängerten koordinativen Bindungen an das Metallzentrum. So werden die M–O- und M–N-Bindungslängen länger im Vergleich der Strukturen **312** zu **313** zu **318**. Der Abstand des Metallzentrums zum formal carbanionischen Kohlenstoff folgt keinem klaren Trend, was auf die unterschiedlichen Koordinationsmodi zurückzuführen ist. Während in Verbindung **312** ein Kontakt zwischen dem Lithiumzentrum und dem carbanionischem Kohlenstoffzentrum besteht, ist bei der ähnlich koordinierenden Kalium-Verbindung **318** das Kalium-Zentrum stärker in Richtung des Phenylrings verschoben, sodass die erwartete längere M–C_{carb}-Bindung durch diesen Effekt zusätzlich verlängert wird. Da in der Natrium-Verbindung **313** kein

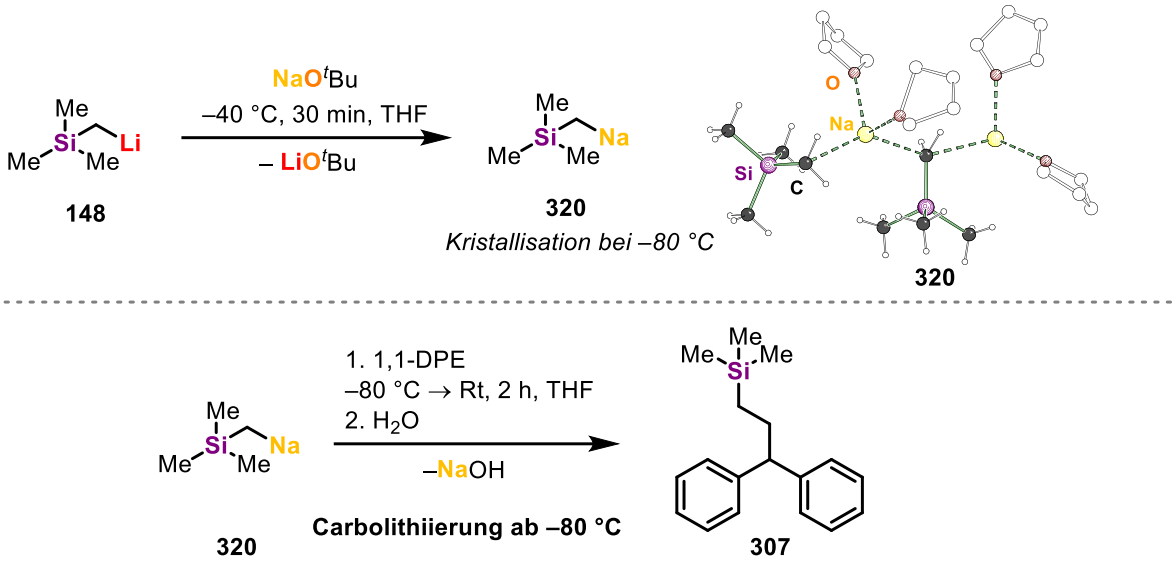
Kontakt des Metallzentrums zu einem Kohlenstoffzentrum ausgebildet wird, wird hier der längste M–C_{carb}-Abstand beobachtet. Trotz dieser unterschiedlichen Koordinationsmodi zeigen die C_{carb}–C_{ipso}-Bindungen mit 1.432(3) Å bis 1.422(7) Å vergleichbare Bindungsabstände. Dies ist vermutlich auf den Ausgleich der Ladungsstabilisierung durch das Schwefel-Zentrum zurückzuführen. Mit steigendem Ionenradius des Alkalimetallkations ist eine Verkürzung der S–C_{carb}-Bindung sichtbar, was für einen höheren Anteil der Ladungsstabilisierung durch das Schwefelzentrum spricht. Trotz des abgelösten carbanionischen Zentrums im Natrium-Derivat **313** wird hier nicht die ausgeprägteste Stabilisierung der Ladung durch das Schwefelzentrum beobachtet, was möglicherweise darauf zurückgeführt werden kann, dass das Schwefelzentrum auch an der Koordination des Natriumzentrums teilnimmt. Die steigende Reaktivität des vom 2-Benzylthiopyridins abgeleiteten Initiator-Systems mit steigendem Ionenradius des Alkalimetallkations kann also vermutlich durch eine Kombination von Effekten begründet werden, die auf Änderungen des M–C_{carb}-Abstands und Ladungsstabilisierungen der negativen Ladung zurückgehen. In zukünftiger Forschung könnten DFT-Rechnungen helfen, die zugrunde liegenden Effekte besser zu verstehen.

In der koordinationspolymeren Festkörperstruktur des Kalium-basierten Initiators **319** wird außerdem das Strukturmotiv eines überbrückenden THF-Liganden beobachtet. In anderen Studien dieses Arbeitskreises konnte dieses Strukturmotiv mit einer erhöhten Reaktivität der Verbindung in Zusammenhang gebracht werden, da so durch vergleichsweise geringen Energieaufwand eine Koordinationsstelle freigegeben wird, die dem Substrat zur Verfügung steht.[37] Falls dieses Strukturmotiv auch in Lösung eine Rolle in Gegenwart des großen Kalium-Kations spielen sollte, könnte auch dies einen weiteren Beitrag zur erhöhten Reaktivität darstellen.

Nach dem Erfolg der Reaktivitätserhöhung des Initiator-Systems durch die Verwendung von höheren Alkalimetallhomologen, sollte dieser Ansatz schließlich auch für den eingangs beschriebenen Initiator Trimethylsilylmethyllithium überprüft werden. Dazu wurde das Alkalimetall erneut in einer Transmetallierungsreaktion mit Natrium-*tert*-butanolat (als Lösung in THF) ausgetauscht. Nach Kristallisation bei –80 °C konnten farblose Kristalle der bereits zuvor von *Ulrike Kroesen* im eigenen Arbeitskreis isolierten Verbindung **320** erhalten werden (Schema 4.7.6).[324]

Diese farblosen Kristalle konnten anschließend von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und erneut in THF gelöst werden. Nach anschließender Zugabe von 1,1-Diphenylethen wurde das Additionsprodukt **307** bereits ab einer Reaktionstemperatur von –80 °C mittels GC/EI-MS nachgewiesen. Auch hier kommt es also zu einer ausgeprägten Reaktivitätssteigerung des Trimethylsilylmethyl-Initiators in der Carbolithiierung durch die Verwendung eines größeren Alkalimetall-Gegenions.

Zur Evaluation möglicher Gründe sollen hier wieder die erhaltenen Festkörperstrukturen angeführt werden. Die Ableitung einer molekularen Verbindung in Lösung aus der koordinationspolymeren Festkörperstruktur von **320** kann nur mit Vorsicht durchgeführt werden. Durch den Ersatz eines Li–C-Kontakts durch einen weiteren THF-Liganden wäre so eine monomere Verbindung in Lösung möglich. Während Trimethylsilylmethyllithium mit THF ein Dimer bildet (siehe Schema 4.7.2), könnte die erhöhte Reaktivität so durch die verringerte Aggregatgröße erklärt werden. Nach den vorherigen Carbolithiierungs-Studien in Anwesenheit des bidentaten (*R*,*R*)-TMCDA-Liganden (Schema 4.7.2), die trotz eines monomeren Aggregats nicht zu einer Reaktionserhöhung führten, erscheint dieser Erklärungsansatz jedoch wenig plausibel.

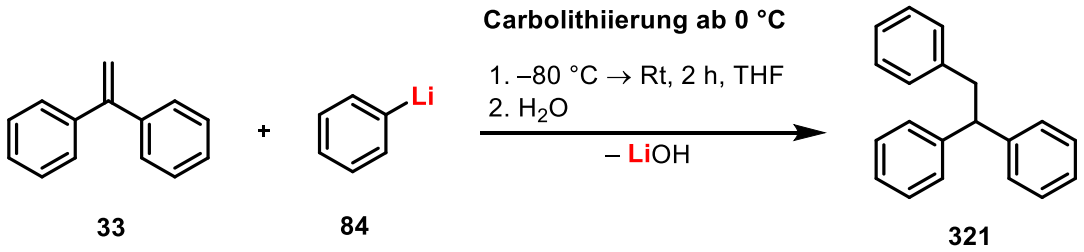


Schema 4.7.6: Reaktionsgleichung zur Synthese von Trimethylsilylmethylnatrium mit THF (oben) und Festkörperstruktur von *Ulrike Kroesen*.[324] Reaktionsgleichung der Carbolithiierung von **320** an 1,1-Diphenylethen (unten).

Alternativ könnte eine Änderung der elektronischen Situation des carbanionischen Kohlenstoffs zur Erhöhung der Reaktivität führen. In Verbindung **320** wird ein stärker sp^2-artiges carbanionisches Kohlenstoffzentrum beobachtet als in Verbindung **304**. Außerdem wird erneut der Metall–Kohlenstoff-Abstand vergrößert. Diese beiden Einflussfaktoren könnten schließlich die veränderte Reaktivität begründen. In zukünftigen Studien könnten quantenchemische Rechnungen einen weiteren Einblick in dieses Systems geben.

4.7.1.2. sp^2-Hybridisierte Carbanionen

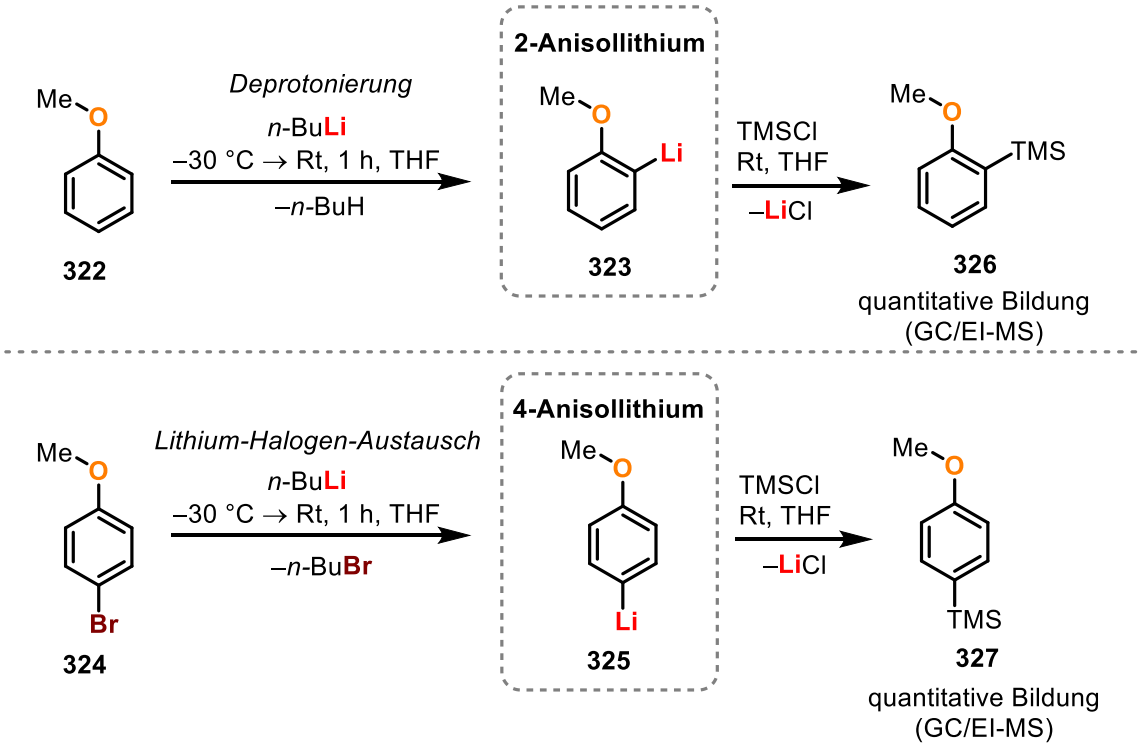
Neben α-substituierten Heteroatomen führen auch sp^2-hybridisierte Carbanionen zu einer verringerten Reaktivität in der Carbolithiierungsreaktion, wie beispielsweise die Addition von Phenyllithium an 1,1-Diphenylethen in THF (Schema 4.7.7) zeigt.



Schema 4.7.7: Reaktionsgleichung der Addition von Phenyllithium an 1,1-Diphenylethen.

Das Additionsprodukt konnte erst ab einer Reaktionstemperatur von 0 °C mittels GC/EI-MS im Reaktionsgemisch beobachtet werden. Um die Reaktivität der Carbolithierung von Phenyllithium-Derivaten zu untersuchen und zu steuern, wurde daher Anisol (**322**) in 2-Position und in 4-Position metalliert und als Initiator für die anionische Polymerisation verwendet (Schema 4.7.8). Dadurch sollten sowohl sterische als auch elektronische Effekte berücksichtigt werden. Durch die Methoxysubstituenten in *ortho*- und *para*-Position zum carbanionischen Kohlenstoff sollte die Elektronendichte im Phenylring erhöht werden und somit ebenfalls die Fähigkeit zur Carbolithiierung verbessert werden. Um die erhaltenen

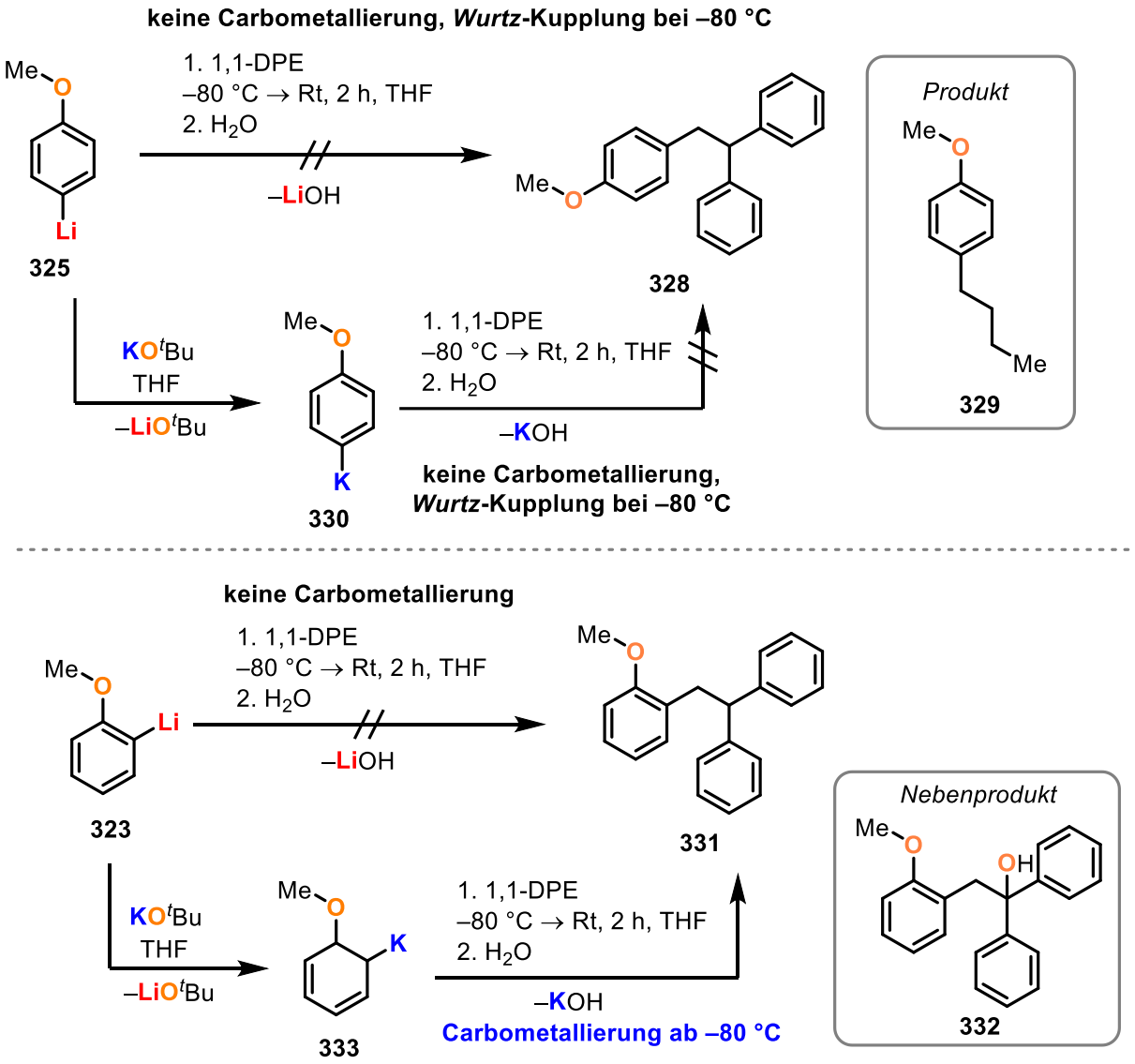
Ergebnisse von dem zusätzlichen Effekt der dirigierenden Methoxygruppe zu separieren, wurden beide Isomere **323** und **325** verwendet.



Schema 4.7.8: Reaktionsgleichungen zur Synthese von 2-Anisollithium (**323**) und 4-Anisollithium (**325**).

Die Metallierung erfolgte für 2-Anisollithium durch die direkte Deprotonierung von Anisol (**322**) regioselektiv aufgrund des dirigierenden Effekte der Methoxygruppe, die zu einer Vorkoordination des Lithiumalkyls führt (CIP-Effekt). Die Metallierung zu 4-Anisollithium erfolgte durch eine Lithium-Halogen-Austauschreaktion von 4-Bromanisol (**324**). Zur Überprüfung der erfolgreichen Metallierung wurden beide Initiatoren mit TMSCl umgesetzt, woraufhin eine quantitative Bildung der Abfangprodukte **326** und **327** im Gaschromatogramm sichtbar war.

Anschließend konnte also die Carbolithiierung von 2-Anisollithium (**323**) und 4-Anisollithium (**325**) an 1,1-Diphenylethen überprüft werden (Schema 4.7.9). Die Addition von 4-Anisollithium (**325**) an 1,1-Diphenylethen führte nicht zur Bildung des gewünschten Additionsprodukts **328**. Stattdessen konnte im Gaschromatogramm **329** als gebildetes Hauptprodukt identifiziert werden, was auf eine *Wurtz*-Kupplung von 4-Anisollithium mit 1-Brombutan zurückgeführt werden kann. 1-Brombutan entstand aus dem Lithium-Halogen-Austausch von 4-Bromanisol (**324**) als Koppelprodukt. Das *Wurtz*‘sche Kupplungsprodukt **329** wurde nicht nach der Umsetzung mit dem Elektrophil TMSCl erhalten, bildete sich hier jedoch bereits bei –80 °C. Um die Reaktivität des Initiators zu erhöhen wurde erneut eine Transmetallierung zu dem Kalium-Derivat 4-Anisolkalium (**330**) durchgeführt und dieser ohne weitere Isolierung mit 1,1-Diphenylethen umgesetzt. Auch hier wurde jedoch bereits bei –80 °C das Kupplungsprodukt **329** gebildet. Die weitere Erwärmung der Reaktionslösung führt außerdem ebenfalls nicht zur Bildung des gewünschten Additionsproduktes **328**. In zukünftiger Forschung sollte daher zunächst eine Isolierung des 4-Anisollithiums (**325**) nach dem Halogen-Lithium-Austausch angestrebt werden. Innerhalb dieser Arbeit konnte 4-Anisollithium zumindest nicht aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert werden.



Schema 4.7.9: Übersicht über durchgeführte Additionsreaktionen von 2-Anisollithium (**323**) und -kalium (**333**), sowie 4-Ansiollithium (**325**) und -kalium (**330**) an 1,1-Diphenylethen.

Auch die Verwendung des Initiators 2-Anisollithium führte nicht zur Bildung des gewünschten Additionsproduktes **331** im Temperaturbereich von –80 °C bis Raumtemperatur. Stattdessen konnte bereits bei –80 °C das Nebenprodukt **332** im Gaschromatogramm identifiziert werden, was vermutlich auf die Addition an Benzophenon zurückgeführt werden kann, das sich als Verunreinigung im 1,1-Diphenylethen befand.

Der Lithium-Kalium-Austausch des 2-Anisollithiums durch eine erneute Transmetallierung mit Kalium-*tert*-butanolat ergab das Kalium-Derivat **333**. Dieses zeigte eine hohe Reaktivität in der Carbometallierung und führte zur Bildung des gewünschten Additionsproduktes **331** bereits bei –80 °C. Durch die weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte schließlich quantitativer Umsatz des Initiators beobachtet werden (Abbildung 4.7.4).

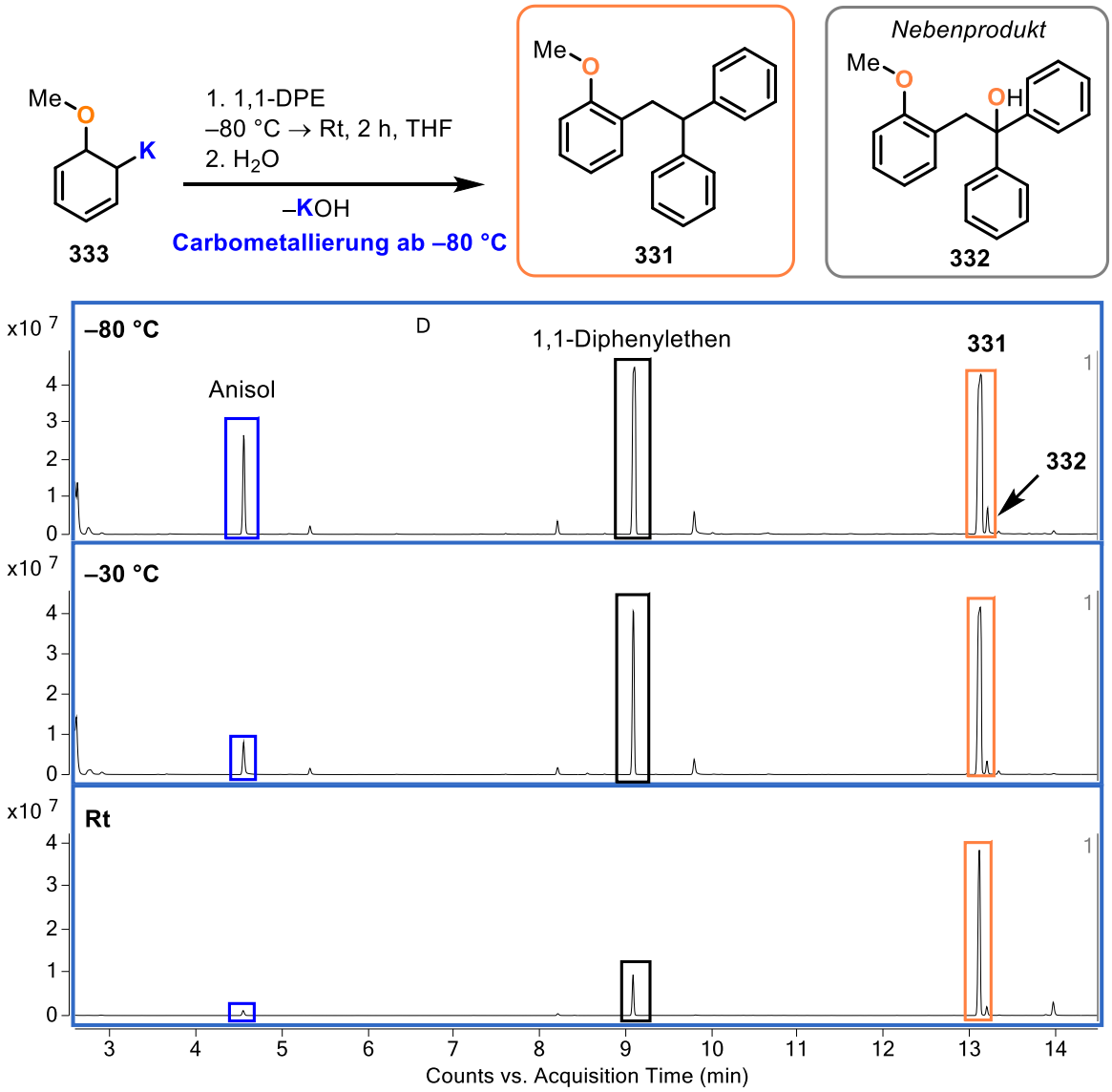
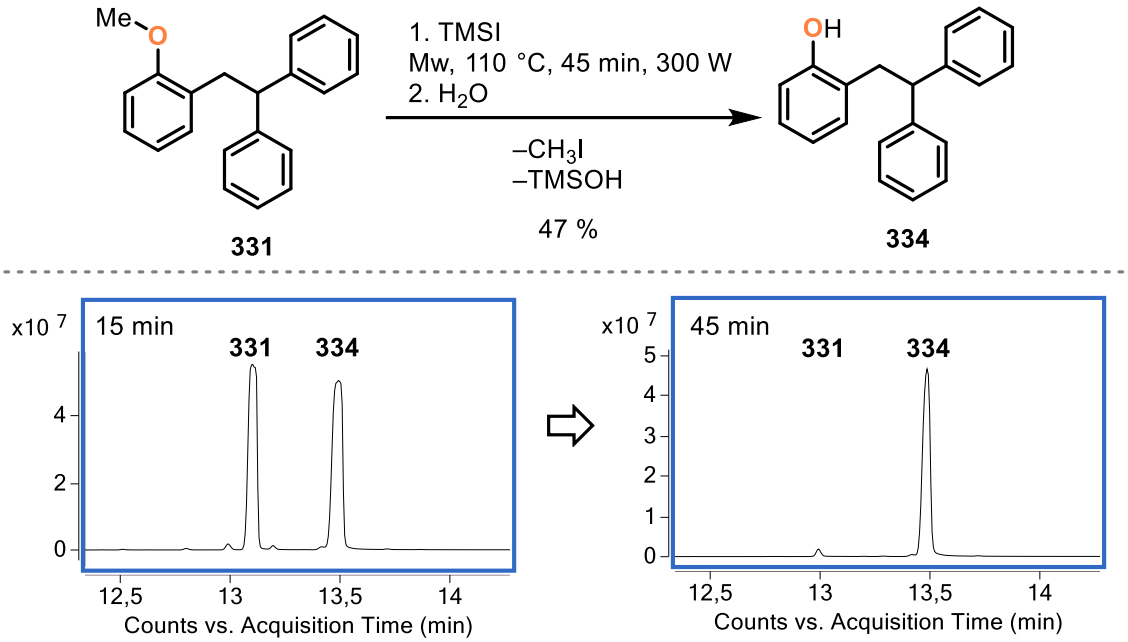


Abbildung 4.7.4: Temperaturverlauf der Addition von **333** an 1,1-Diphenylethen (**33**) mittels GC/EI-MS.

Nach wässriger Aufarbeitung und destillativer Aufreinigung konnte die Verbindung **331** isoliert werden und zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse verifiziert werden (siehe Kapitel 6.2.9). Das so designte Initiator-System 2-Anisolkalium (**333**) besitzt also ein hohes Potenzial, um Anwendung als Initiator für anionische Polymerisationen zu finden. Um die so eingeführte funktionelle Methoxygruppe weiter zu funktionalisieren, wurde anschließend in einem *proof-of-principle* schließlich die Überführung von **333** in die entsprechende Hydroxy-funktionalisierte Verbindung überführt. Nach einer Vorschrift von *Sato et al.* wurde die Demethylierung durch Iodtrimethylsilan in einer Labormikrowelle durchgeführt (Schema 4.7.10).[325] Diese Methode eignet sich im Besonderen auch zur Übertragung auf Polymere, da kein Lösungsmittel verwendet wird. Durch diese Methode wären also α-Hydroxy-funktionalisierte Polymere durch anionische Polymerisationen zugänglich. Die Übertragung auf Polymerisationsreaktionen sollte in zukünftiger Forschung erprobt werden.



Schema 4.7.10: Reaktionsgleichung der Demethylierung von **331** mittels TMSI unter Mikrowellenstrahlung nach *Sato et al.* (oben), Ausschnitt aus Gaschromatogrammen der Reaktionslösung nach 15 und 45 min Reaktionszeit.[325]

Um nachzuvollziehen, wieso die verschiedenen Anisol-basierten Initiator-Systeme die beobachtete unterschiedliche Reaktivität zeigen, wurden schließlich Kristallisationsansätze der aktiven Initiatoren **323**, **325**, **330** und **333** bei –80 °C durchgeführt. Hiernach konnten jedoch nur Kristalle des 2-Anisollithiums erhalten werden (Abbildung 4.7.5).

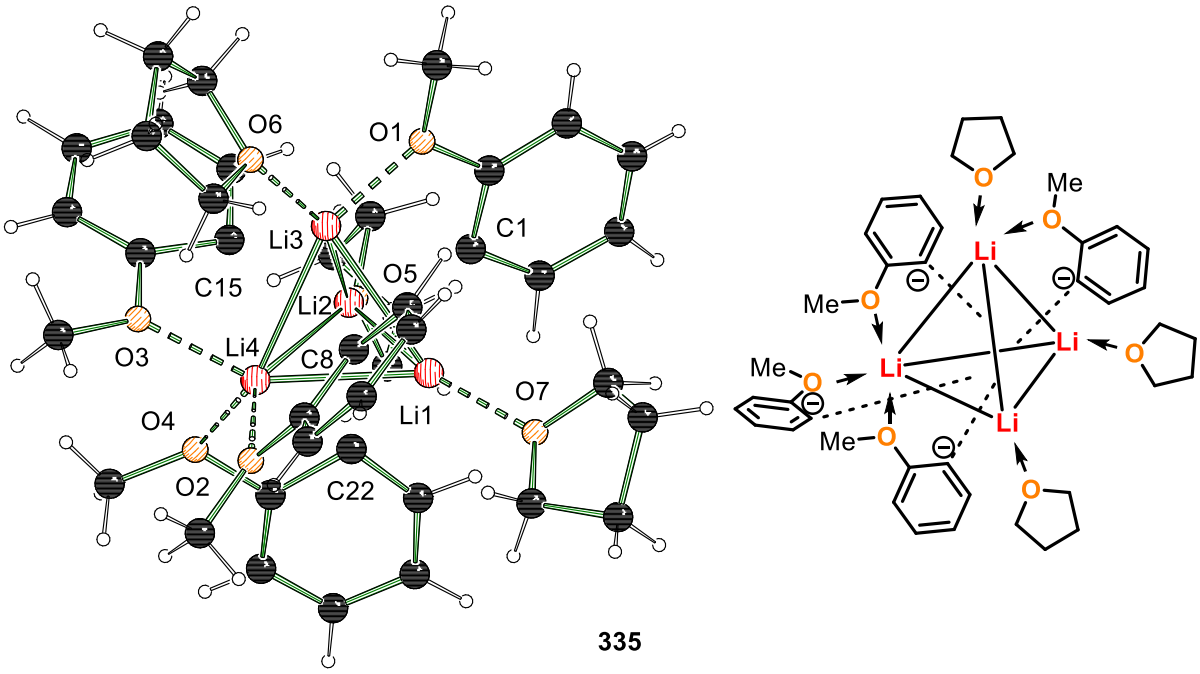


Abbildung 4.7.5: Festkörperstruktur von **335** mit koordinierendem THF. Fehlordnungen sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das carbanionische Anisol-Fragment mit O4 ist nur zu 80% besetzt. Die chemische Struktur der zweiten Lage konnte nicht bestimmt werden. Bindungslängen können aufgrund der Kristallqualität nicht diskutiert werden und sind daher nicht angegeben.

Verbindung **335** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem. Es wurde ein tetrameres Lithium-Aggregat erhalten, in der das carbanionische Kohlenstoffzentrum jeweils eine Fläche des Tetraeders koordiniert. Die Sauerstoffdonorzentren koordinieren zusätzlich die Lithium-Zentren an den Ecken des Tetraeders. Dabei werden die Lithiumzentren jedoch nicht symmetrisch koordiniert. Während das Lithiumzentrum Li4 von drei Methoxygruppen der Anisol-Reste koordiniert wird, wird das Lithiumzentrum Li3 von jeweils einer Methoxygruppe und einem zusätzlichen THF-Liganden koordiniert. Die Lithiumzentren Li1 und L2 werden nur jeweils einem zusätzlichen THF-Liganden koordiniert. Der Anisol-Rest, der das Sauerstoffzentrum O4 beinhaltet ist in der erhaltenen Festkörperstruktur nur zu 80% besetzt, die chemische Struktur der zweiten Lage konnte nicht verfeinert werden. Außerdem lässt die Kristallqualität keine Diskussion der Bindungslängen zu.

Dennoch könnte die erhaltene Festkörperstruktur die beobachtete geringe Reaktivität des 2-Anisollithiums in der Carbolithiierungsreaktion erklären. Das „große“ tetramere Aggregat könnte sich somit vergleichsweise inert verhalten und eine geringe Reaktivität zeigen. Die carbanionischen Kohlenstoffzentren sind durch die Koordination auf eine Li_3-Dreiecksfläche gut stabilisiert und sterisch schlecht zugänglich. Da keine weiteren Festkörperstrukturen der anderen Initiatoren erhalten werden konnten, ist hier kein Vergleich möglich. Phenyllithium in THF bildet jedoch in Lösung eine monomere oder dimere Struktur.[36,43] Für diesen Initiator wurde außerdem auch eine höhere Carbolithiierungsreaktivität beobachtet. Der Wechsel des Lithiumkations zum Kaliumkation für 2-Anisollithium führte zu einer erheblichen Steigerung der Reaktivität, sodass hier davon ausgegangen wird, dass sich ein anderes, vermutlich kleineres und reaktiveres Aggregat bildet. Zukünftige Studien über die Aggregation der Verbindungen in Lösung könnten hier neue Einblicke ermöglichen.

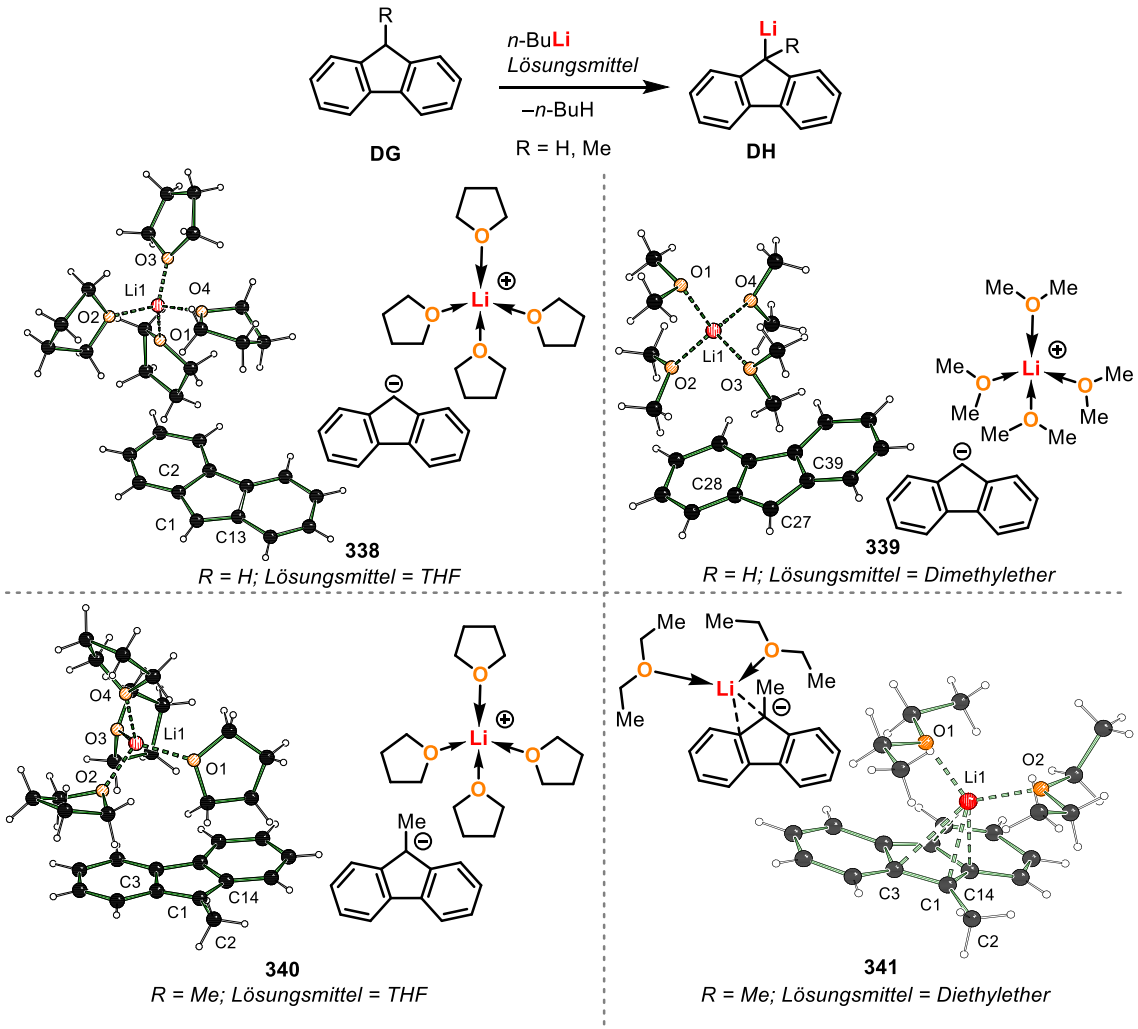
Die Verwendung von Anisollithium-Derivaten mit Elektronen-schiebenden Methoxygruppen statt Phenyllithium führte also nicht zur Erhöhung der Reaktivität in der Carbolithiierung. Stattdessen wurde für 2-Anisollithium ein unreaktives tetrameres Aggregat beobachtet, das den Effekt einer Elektronendichte-Erhöhung überlagert. Für 4-Anisollithium kann angenommen werden, dass sich aufgrund der 4-Position der Methoxygruppe kein analoges tetrameres Aggregat bilden kann. Die Untersuchung des Elektronen-donierenden Einflusses der Methoxygruppe konnte jedoch aufgrund der konkurrierenden *Wurtz*’schen Kupplungsreaktion nicht durchgeführt werden.

4.7.1.3. Stabilisierte Carbanionen von ausgeweiteten π-Systemen

Eine weitere Funktionalität, die in Polymere eingebaut werden kann und damit zu interessanten Materialeigenschaften führen könnte, ist ein ausgeweitetes π-System, das zur Fluoreszenz der Verbindung führt. Daher wurden in diesem Kapitel Fluorene als Initiatoren verwendet und deren Carbolithiierungsfähigkeit an 1,1-Diphenylethen evaluiert.

Zunächst wurde daher 9-H-Fluoren (**336**) und 9-Methylfluoren (**337**) mit *n*-Butyllithium lithiiert (Schema 4.7.11). Nach Lagerung bei –80 °C konnten Festkörperstrukturen der Verbindungen mit den verschiedenen etherischen Lösungsmitteln THF, Diethylether und DME erhalten werden. Dabei bilden sich mit den stark polaren etherischen Liganden THF und DME Lösungsmittel-separierte Ionenpaare sowohl für 9-H-Fluoren als auch für 9-Methylfluoren (Verbindungen **338**, **339** und **340**). Das Lithiumzentrum ist dabei vom formal carbanionischen Kohlenstoff abgelöst und wird stattdessen tetraedrisch von vier Liganden koordiniert. Diese Strukturen zeigen damit eine hohe Ähnlichkeit zu den Strukturen des Additionsprodukts von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen mit THF und DME (siehe Verbindungen **46** und **226** in

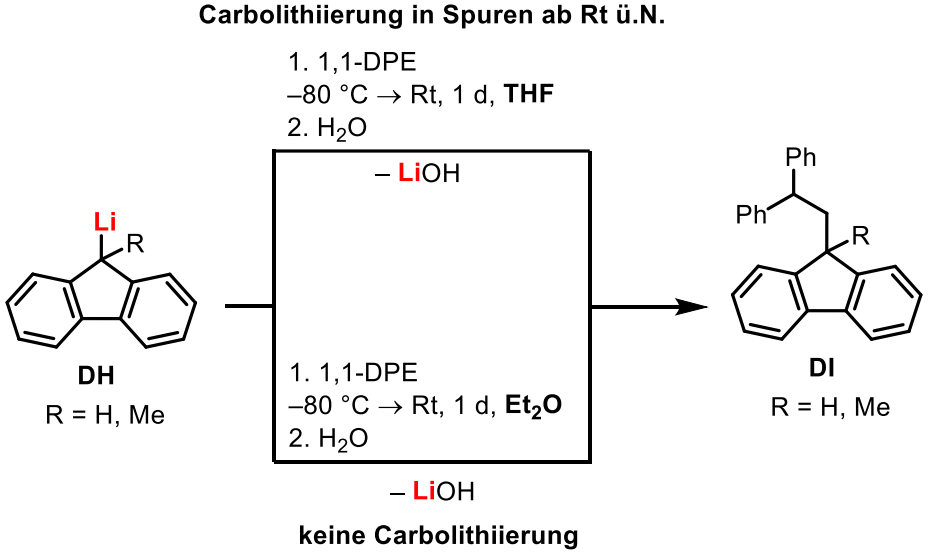
Kapitel 4.3.2). Hier soll außerdem besonders hervorgehoben werden, dass Kristalle von Verbindung **338** bereits von *Pregosin et al.* erhalten werden konnten, hier jedoch keine Strukturlösung möglich war.[326] Auch die Festkörperstrukturen von lithiiertem Difluorenylethan und Difluorenylhexan sind Lösungsmittel-separierte Ionenpaare im Festkörper, sowie Fluorenyllithium mit Diglyme.[327]



Schema 4.7.11: Deprotonierung von 9-H-Fluoren und 9-Methylfluoren (oben) und erhaltene Festkörperstrukturen von lithiierten Fluorenyl-Derivaten **338**, **339**, **340** und **341**. Fehlordnungen der THF-Ringe für **338** sind nicht abgebildet; Fluorenyl kristallisiert auf zwei speziellen Lagen in der asymmetrischen Einheit, die jeweils zur Hälfte besetzt sind; nur eine der Lagen ist abgebildet. Nur eins der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit von Verbindung **339** ist abgebildet; Fluoren kristallisiert in einem der Moleküle fehlgeordnet (nicht abgebildet) und in dem anderen Molekül auf zwei speziellen Lagen der asymmetrischen Einheit, die jeweils zur Hälfte besetzt sind; nur eine der Lagen ist abgebildet. Nur eins der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit von Verbindung **340** sind abgebildet; Fehlordnungen der THF-Ringe sind nicht abgebildet. Fehlordnungen der Diethylether für Verbindung **341** sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **338**: Li1–O1 1.909(4), Li1–O2 1.900(3), Li1–O3 1.969(4), Li1–O4 1.886(5), C1–C13 1.412(7), C1–C2 1.430(6); O1–Li1–O2 106.83(17), O3–Li1–O2 104.35(17), O4–Li1–O1 111.4(2), O3–Li1–O1 111.85(17). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **339**: Li1–O1 1.946(2), Li1–O2 1.909(2), Li1–O3 1.917(2), Li1–O4 1.914(2), C27–C28 1.431(3), C27–C39 1.428(3); O1–Li1–O2 108.62(10), O3–Li1–O2 108.35(11), O4–Li1–O1 107.65(11), O3–Li1–O1 114.22(11). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **340**: Li1–O1 1.906(10), Li1–O2 1.885(10), Li1–O3 1.904(10), Li1–O4 1.914(9), C1–C2 1.500(7), C1–C14 1.404(8), C1–C3 1.428(8); O1–Li1–O2 106.2(5), O3–Li1–O2 104.5(5), O4–Li1–O1 108.4(5), O3–Li1–O1 118.1(5). Zwillingsgesetz für den nicht-meroedrischen Zwilling (1, 0, 0, 0, –1, 0, –1, 0, –1); BASF [0.1023(18)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **341**: Li1–O1 1.9636(19), Li1–O2 1.939(2), Li1–C1 2.3609(19), Li1–C14 2.311(2), Li1–C3 2.6672(19), C1–C14 1.4253(12), C1–C3 1.4272(12); O1–Li1–O2 111.65(10), O1–Li1–C1 132.82(9).

Die Festkörperstruktur von 9-Methylfluorenyllithium mit Diethylether (**341**) hingegen wird als Kontakt-Ionenpaar erhalten. Auch die Festkörperstrukturen von 9-H-Fluorenyllithium mit Diethylether und Chinuclidin wurden als Kontakt-Ionenpaar im Festkörper erhalten.[328] Das Lithiumzentrum in Verbindung **341** wird dabei nicht symmetrisch vom Fluorenylanion koordiniert, sondern in Richtung des C14-Zentrums verschoben [Li1–C14 2.311(2) Å, Li1–C3 2.6672(19) Å]. Auch in den literaturbekannten Festkörperstrukturen werden asymmetrische Koordinationsmuster beobachtet. Trotz der unterschiedlichen Koordinationsumgebungen in den erhaltenen Festkörperstrukturen sind die Bindungslängen um das formal carbanionische Kohlenstoffzentrum mit ca. 1.40 Å bis 1.43 Å zu den nächsten sp^2-Kohlenstoffzentren vergleichsweise einheitlich. Es fällt außerdem auf, dass für die Fluorenyle mit koordinierendem THF **338** und **340** jeweils eine kürze und eine länge C_{carb}–C_{sp2}-Bindung beobachtet wird, obwohl ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar beobachtet wird.

Nach der erfolgreichen Lithiierung der Fluoren-Derivate sollten diese nun an 1,1-Diphenylethen addiert werden (Schema 4.7.12).



Schema 4.7.12: Reaktionsgleichungen der Addition 9-H- und 9-Methylfluorenyllithium an 1,1-Diphenylethen in THF und Diethylether.

Die Analyse des Reaktionsfortschritts mittels GC/EI-MS zeigte eine sehr geringe Reaktivität der Fluorenyllithium-Derivate in der Carbolithiierung. Das Additionsprodukt konnte erst ab Raumtemperatur und langen Rührzeiten in Spuren beobachtet werden. Die Verwendung von 9-H-Fluorenyllithium oder 9-Methylfluorenyllithium ergab dabei keinen Unterschied. Auch die Wahl des Lösungsmittels THF oder Diethylether führte nicht zu einer merklichen Reaktivitätserhöhung, obwohl unterschiedliche Ionenpaare (Lösungsmittel-separierte *vs.* Kontakt-Ionenpaare) in den Lösungsmitteln vorliegen. Das Lösungsmittel-separierte Ionenpaar in THF erhöht also nicht die Carbolithiierungsfähigkeit des Initiator-Systems. Daher wird hier angenommen, dass der sterische Anspruch des Fluorenyl-Anions und/oder die gute Stabilisierung der negativen Ladung über das ausgedehnte π-System für die geringe Reaktivität verantwortlich sind.

Schließlich wurde in Analogie zu den Initiator-Systemen aus den vorherigen Kapiteln 4.7.1.1und 4.7.1.2 das Alkalimetallkation Lithium durch eine Transmetallierung mit Kalium-*tert*-butanolat gegen Kalium ausgetauscht und erneut die Carbolithiierung an 1,1-Diphenylethen durchgeführt. Auf diesem Weg konnte keine Reaktivitätserhöhung festgestellt

werden. Sowohl in Diethylether als auch in THF wurde keine Bildung des Additionsproduktes beobachtet.

Die Verwendung von größeren Alkalimetall-Ionen führt also nicht grundlegend für jede organometallische Verbindung zu einer höheren Fähigkeit zur Carbolithiierung. Im Besonderen für die Fluorenyl-Derivate in THF kann angenommen werden, dass auch mit dem größeren Kalium-Gegenion, wahrscheinlich sogar bevorzugter, ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar gebildet wird. Da das Metall also so keinen Kontakt mehr zum carbanionischen Kohlenstoffzentrum ausbildet, ist auch ein Einfluss des Alkalimetall-Kations auf die Carbolithiierungsreaktivität unwahrscheinlich. Ob im Fall der Verwendung von Diethylether mit Kalium als Gegenion auch ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar gebildet wird, konnte innerhalb dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dennoch ist zu erwarten, dass die Stabilisierung der negativen Ladung im Fall eines Kontakt-Ionenpaars mit Kalium noch ausgeprägter ist als mit Lithium, sodass sich so die nicht beobachtete Reaktivitätserhöhung erklären lassen könnte.

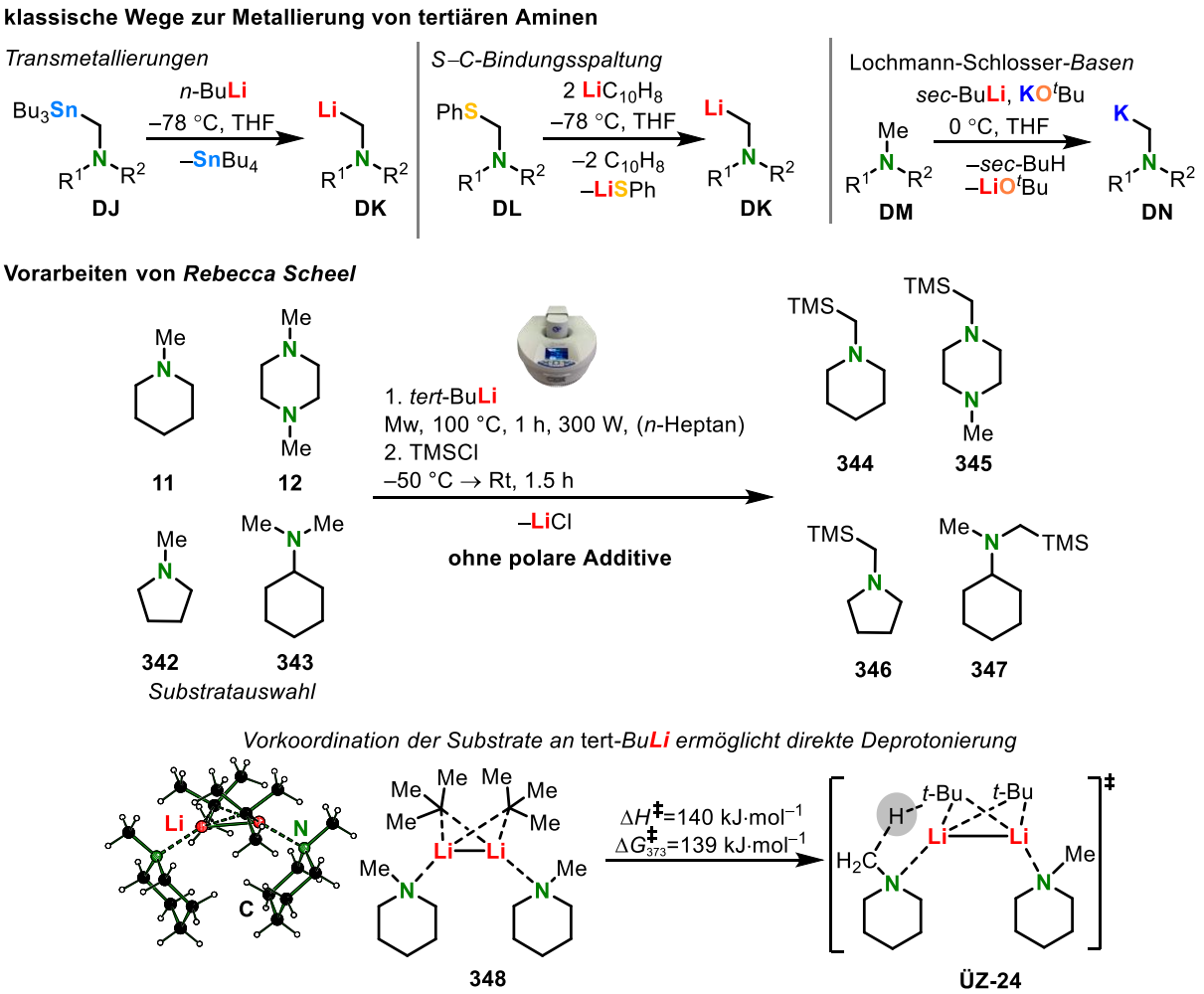
4.7.2. Metallierung kinetisch gehemmter Substrate – Deprotonierung von tertiären Aminen mit Mikrowellenstrahlung

Wie bereits zuvor angesprochen, wurde in vorherigen Studien in der eigenen Masterarbeit beobachtet, dass Heteroatome der dritten Periode (Si, P, S) in α-Position des carbanionischen Kohlenstoffs zu einer starken Verringerung der Reaktivität in der Carbolithiierung führen. Für Heteroatome der zweiten Periode (N, O) wird zwar auch eine Verringerung der Reaktivität beobachtet, jedoch ist diese weniger stark ausgeprägt.[121] Dies ist vermutlich auf die schwächer ausgeprägte Stabilisierung der negativen Ladung durch diese Heteroatome zurückzuführen.

Der synthetische Zugang zu solchen funktionalisierten Initiatoren ist jedoch nicht trivial. Als ein Beispiel soll hier die α-Metallierung von tertiären Aminen vorgestellt werden. Die Deprotonierungsreaktion von tertiären Aminen durch Lithiumalkyle ist kinetisch gehemmt, sodass α-lithiierte tertiäre Amine klassischerweise durch aufwendige Lithium-Austauschreaktionen wie Zinn-Lithium-Transmetallierungen oder Schwefel-Lithium-Austauschreaktionen hergestellt werden müssen (Schema 4.7.13, oben).[329] Dabei werden mehrere Syntheseschritte benötigt, die in der Bildung von teilweise toxischen Koppelprodukten resultieren. Alternativ können *Lochmann-Schlosser*-basische Systeme verwendet werden, die jedoch in der Bildung von Nebenprodukten resultieren.[330] Auch die direkte Erhöhung der Reaktionstemperatur kann für viele Systeme nicht einfach umgesetzt werden, da die verwendeten polaren Additive, die zur Erhöhung der Reaktivität verwendet werden, ebenfalls mit den Lithiumorganylen reagieren, woraufhin es zu deren Zersetzung kommt (siehe Kapitel 2.3.2 und 4.8.2). Die direkte α-Lithiierung von tertiären Aminen wäre also ein wünschenswertes Ziel.

Aus diesem Grund untersuchte *Rebecca Scheel* aus dem eigenen Arbeitskreis die direkte α-Deprotonierung von tertiären Aminen mittels Mikrowellenstrahlung in der Abwesenheit von polaren Additiven (Schema 4.7.13, unten).[275] Dabei führten die Vorteile des Mikrowellen-Setups, wie die eingesetzte Strahlung, höhere Wärmeeffizienz durch vernachlässigbar kleine Wärmegradienten in der Reaktionslösung, bessere Temperaturkontrolle und präzisere Einstellmöglichkeiten zur erfolgreichen Deprotonierung von den tertiären Aminen **11**, **12**, **342** und **343**. Mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **348** wurde

außerdem beobachtet, dass das tertiäre Amin zur Deaggregation des tetrameren *tert*-Butyllithium führt und so ein dimeres Aggregat erhalten wird. Die Deprotonierung des Amins aus diesem Prälithiierungskomplex (**348**) findet mit einer berechneten Barriere von $\Delta H^{\neq}$ = 140 kJ·mol^{-1} statt, was gut mit der benötigten hohen Reaktionstemperatur im Experiment übereinstimmt. Das tertiäre Amin wirkt also gleichzeitig als Deaggregierungsreagenz und als Substrat für die Deprotonierung.



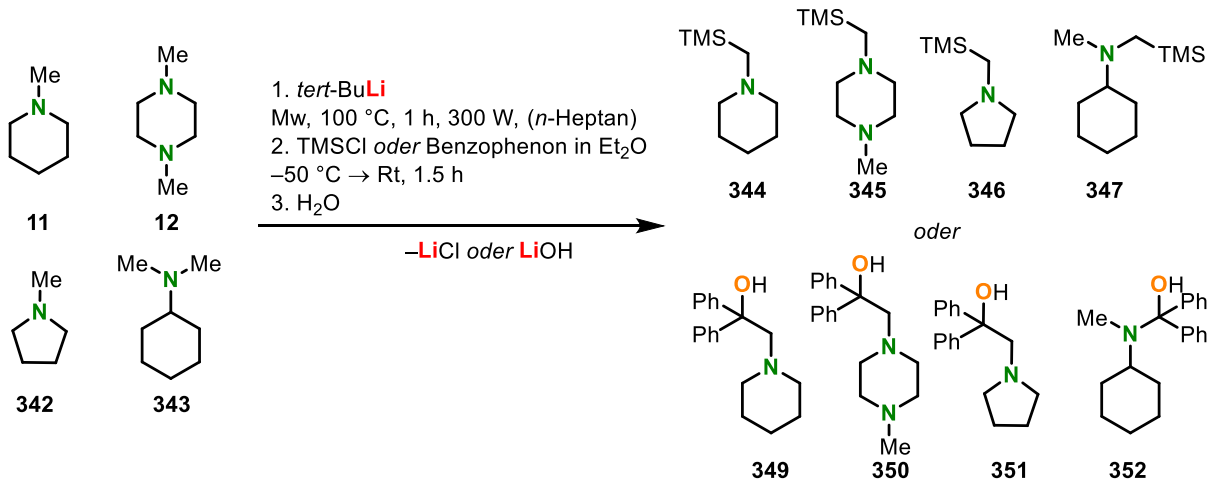
Schema 4.7.13: Übersicht über traditionelle Wege zur Deprotonierung von tertiären Aminen (oben); R^1, R^2 = org. Subst.. Vorarbeiten von *Rebecca Scheel* aus dem eigenen Arbeitskreis (unten): Übersicht über Deprotonierung verschiedener Amine mittels Mikrowellenstrahlung; die Vorkoordination der Amine an *tert*-Butyllithium führt zu dessen Deaggregation in ein dimeres Aggregat, aus dem das Amine deprotoniert werden kann [B3LYP/6–31+G(d,p)/gd3].[53,275]

Die Voraussetzung für den Erfolg der Reaktion unter Mikrowellenbedingungen ist eine effiziente Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit dem Substrat, wofür ein Dipolmoment der Reagenzien benötigt wird. In dem hier beschriebenen Beispiel wird dies ebenfalls durch die Bildung des dimeren Aggregats **348** ermöglicht. Das Dipolmoment von Verbindung **348** auf 4.3 Debye berechnet.[53,275]

Um weitere Einblicke in die Reaktion zu erhalten und diese weiter zu optimieren, wurden in einem ersten Versuch die Reaktionsbedingungen von *Rebecca Scheel* für die Deprotonierung der Amine **11**, **12**, **342** und **343** nachgestellt. Dabei konnten die erwarteten Ergebnisse nicht reproduziert werden (Tabelle 4.7.2 Nr. 1-4, für experimentelle Details siehe Kapitel 6.2.9.5.1). Diese Problematik wurde bereits in vorherigen Studien zur Deprotonierung mittels

Mikrowellenstrahlung im eigenen Arbeitskreis beobachtet. Dabei führen geringe Änderungen am Reaktionssetup, wie bspw. unterschiedliche *tert*-Butyllithium-Gebinde oder andere verwendete Mikrowellen zu starken Veränderungen am Reaktionsausgang. Da nach Ende der Reaktion die Bildung eines Feststoffes beobachtet wurde, wurde zunächst das Elektrophil Chlortrimethylsilan gegen eine Lösung von Benzophenon in Diethylether getauscht. Mit der Verwendung des Chlorsilans konnte nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem beobachteten Feststoff zumindest teilweise neben Lithiumchlorid auch um ein Hydrochlorid des Amins handelt, das somit zur Verzerrung der Ergebnisse führen würde.

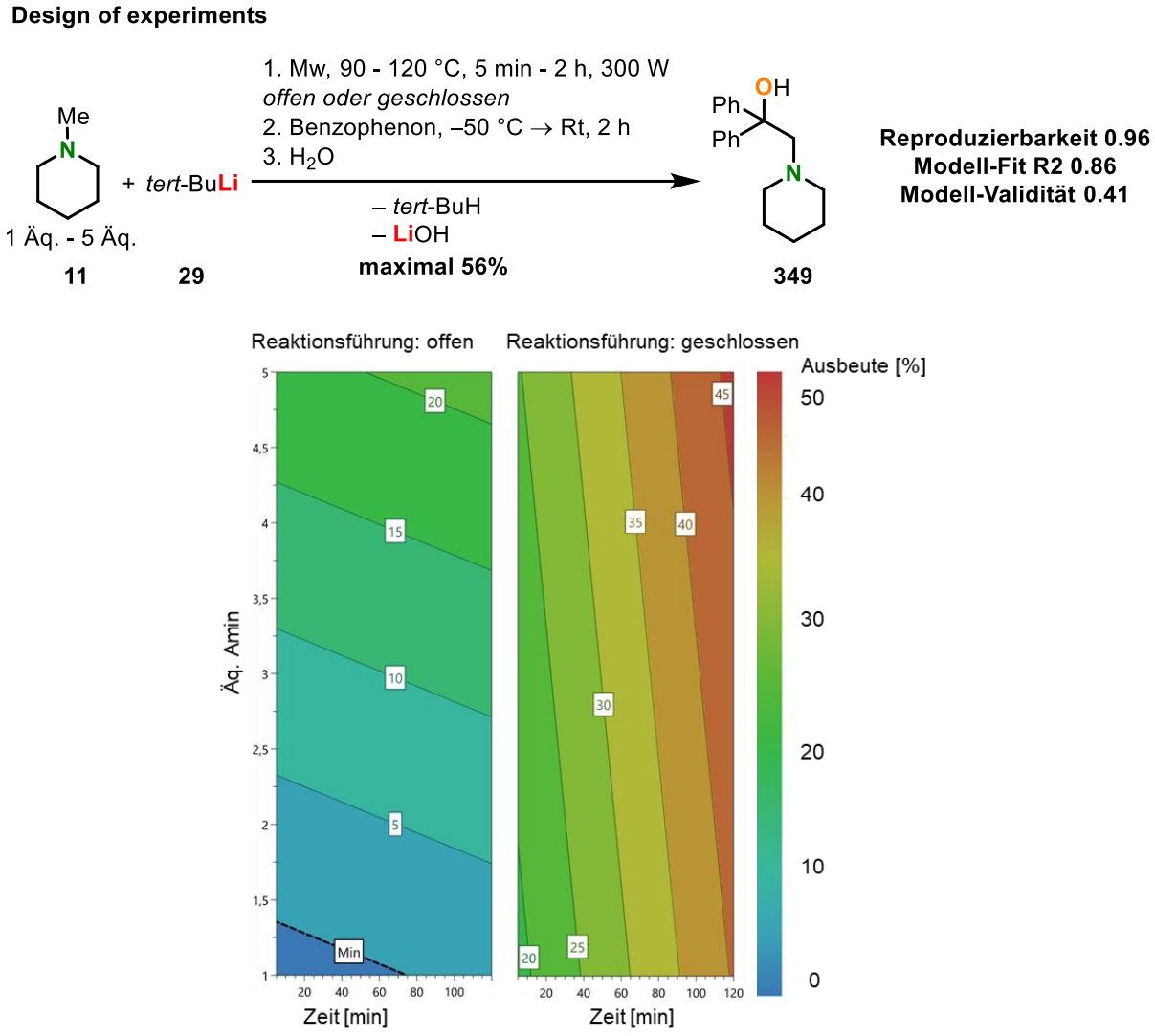
Tabelle 4.7.2: Übersicht über durchgeführte Reaktionen zur Nachstellung der direkten Deprotonierung von tertiären Aminen.



Nr.	Amin	Äq. (Amin)	Lösungs-mittel	Reaktionsführung[a]	Elektrophil	Ausbeute[b] [%]	Erwartete isolierte Ausbeute[c] [%]
1	**11**	4.11	-	offen	TMSCl	31	78
2	**12**	0.5	*n*-Heptan (6.00 mL)	geschlossen	TMSCl	0	43
3	**342**	2	*n*-Heptan (1.50 mL)	geschlossen	TMSCl	0	27
4	**343**	1.67	-	offen	TMSCl	9	21
5	**11**	4.11	-	offen	Benzophenon	43	78
6	**11**	4.11	-	offen	Benzophenon	36	78
7	**11**	4.11	-	geschlossen	Benzophenon	22	78
8	**342**	4.11	-	offen	Benzophenon	0	27
9	**342**	4.11	-	geschlossen	Benzophenon	0	27
10	**343**	4.11	-	offen	Benzophenon	0	21
11	**12**	4.11	-	offen	Benzophenon	0	43

[a] Eine offene Reaktionsführung beschreibt ein thermodynamisch offenes Reaktionssetup mit Rückflusskühler unter einem Argonstrom, der Reaktions-*Schlenk*kolben wird mittels Mikrowellenstrahlung erwärmt; eine geschlossene Reaktionsführung bezeichnet ein geschlossenes Mikrowellenvial, das ein thermodynamisch geschlossenes System darstellt und erhöhte Drücke bis 15 bar erlaubt; [b] bestimmt durch Integration der Flächen des Signals des Amins und des Produkts im Gaschromatogramm; die Angaben stellen keine Absolutwerte dar und sollen nur einen Trend widerspiegeln; [c] isolieret Ausbeuten von *Rebecca Scheel* unter den Reaktionsbedingungen wie Nr. 1-4.[275]

Auch durch Verwendung von Benzophenon als Elektrophil konnte jedoch keine Deprotonierung von *N*,*N*-Dimethylpiperazin (**12**), *N*-Methylpyrrolidin (**342**) und *N*,*N*-Dimethylcyclohexylamin (**343**) beobachtet werden (Tabelle 4.7.2 Nr. 8-11). Auch die durch Integration im Gaschromatogramm bestimmten Ausbeuten der Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin (**11**) liegen deutlich unter der von *Rebecca Scheel* isolierten Ausbeute von **344**. Da die durchgeführten Experimente auch innerhalb der eigenen Ansätze nicht vollständig reproduzierbar sind (siehe Tabelle 4.7.2, Nr. 5 und 6), wurde anschließend ein *Design of Experiments* (*DoE*) für die Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin (**11**) mit Hilfe der Software *MODDE 13.1* durchgeführt (Schema 4.7.14).[53,331] Dabei handelt es sich um ein statistisches Modell, dass die Reaktionsoptimierung durch Verringerung der durchzuführenden Versuche optimiert. Es wurde das *reduced combinatorial* Design verwendet mit einem zugrundeliegenden quadratischen Modell mit 27 Experimenten, wovon drei Experimente Wiederholungen darstellen. Als zu optimierenden Faktor wurde die Ausbeute festgelegt und die variierenden Parameter sind Reaktionszeit (5 min, 60 min, 120 min), Temperatur (90 °C, 100 °C, 120 °C), Äquivalente an Amin (1 Äq., 2 Äq., 5 Äq.) und Reaktionsführung (offen, geschlossen).



Schema 4.7.14: *Design of Experiments* für die Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin mittels Mikrowellenstrahlung. Experimentelle Details und Daten zur Auswertung können Kapitel 6.2.9.5.3 entnommen werden.[53]

Es wurde kein zusätzliches Lösungsmittels verwendet. Damit eine quantitative Auswertung der Experimente möglich ist, wurde die Reaktionslösung nach jedem Versuch mittels NMR-

Spektroskopie untersucht und die Ausbeute über die Integration der Signale I_{11} bei δ = 1.52 ppm [vier Protonen des *N*-Methylpiperidins (**11**)] und I_{349} bei δ = 3.04 ppm (zwei Protonen des Produkts **349**) mit Hilfe der folgenden Formel bestimmt.

$$Y[\%] = \frac{\frac{I_{349}}{2} \times Äq._{Amin}}{\frac{I_{11}}{4} + \frac{I_{349}}{2}}$$

Auf diese Weise kann die Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin optimiert werden, während gleichzeitig die wichtigen Einflussfaktoren für den Erfolg der Reaktion ermittelt werden und zusätzlich statistische Kenngrößen erhalten werden, die die Güte des Modells bewerten und bspw. Probleme bezüglich der Reproduzierbarkeit erkennen. Die Übersicht über die durchgeführten Experimente und die erhaltenen Ausbeuten können Kapitel 6.2.9.5.3 entnommen werden.

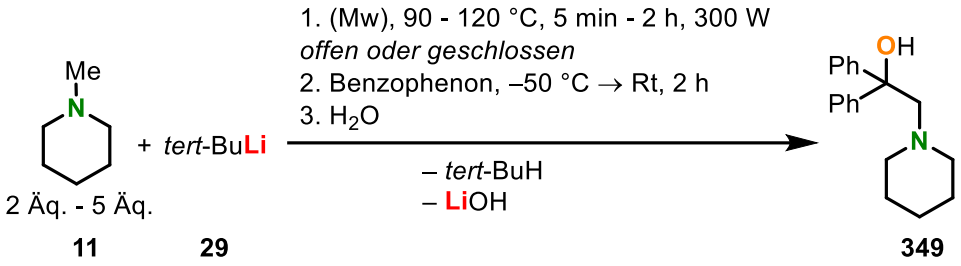
Nach Durchführung aller 27 Experimente und der Vernachlässigung von zwei Experimenten auf Grund von experimentellen Fehlern (siehe Kapitel 6.2.9.5.3) wurde ein gutes Modell erhalten mit einem Modell-Fit von 0.86 (ein Wert von unter 0.5 würde für ein unsignifikantes Modell sprechen), einer Modell-Validität von 0.41 (ein Wert von weniger 0.25 spricht für ein Modell mit statistischen Fehler) und einer Reproduzierbarkeit von 0.96 (ein Wert größer 0.5 spricht für valide Ergebnisse). Die erhaltenen Daten passen also gut zu dem gewählten Modell, sodass weitere Abweichungen aufgrund von experimentellen Fehlern ausgeschlossen werden können.[53]

Innerhalb der durchgeführten Optimierung wurde eine maximale Ausbeute von 56% (100 °C, 120 min, 5 Äq. Amin, geschlossene Reaktionsführung) mittels NMR-Spektroskopie ermittelt.[53] Dieser Wert ist damit immer noch geringer als die erhaltene isolierte Ausbeute von *Rebecca Scheel*, jedoch kann durch die Verwendung des *DoE*-Modells die Reproduzierbarkeit innerhalb der eigenen Experimente unter diesen Bedingungen garantiert werden. Zusätzlich konnten die bestimmenden Faktoren ermittelt werden, die für den Erfolg der Reaktion verantwortlich sind. So zeigt die Auftragung der Contour-Plots in Schema 4.7.14, dass vor allem das geschlossene Reaktionssetup und längere Reaktionszeiten zu einem guten Umsatz der Reaktion führen. Auch höhere Äquivalente an Amin sind vorteilhaft.[53] Diese Beobachtungen können mit dem erhaltenen Aggregat **348** und der Reaktionsführung in der Mikrowelle verstanden werden. So findet die Reaktion mit Temperaturen von 90 °C bis 120 °C am Siedepunkt des Amins (ca. 107 °C) statt. Um sicherzustellen, dass das Amin in der Reaktionslösung verbleibt und für die Deprotonierung zur Verfügung steht, muss die Reaktion also in einem geschlossenen Setup durchgeführt werden. Da das Amin selbst auch zur Deaggregation des *tert*-Butyllithiums beiträgt, sind Überschüsse des Amins im Vergleich zum *tert*-Butyllithium hilfreich.[53]

Um die erhaltenen Beobachtungen weiter zu validieren, wurden zusätzliche Vergleichsexperimente in der Mikrowelle, unter konventionellem Heizen im Ölbad und mit zusätzlichem Lösungsmittel *n*-Heptan durchgeführt (Tabelle 4.7.3). Sowohl die Maximierung aller Reaktionsparameter (Tabelle 4.7.3, Nr. 1) als auch die Mittelung der Reaktionsparameter (Tabelle 4.7.3, Nr. 2) im geschlossenen Mikrowellensetup führten nicht zu einer weiteren Erhöhung der Ausbeute von Verbindung **349**. Dies bestätigt zum einen die Nützlichkeit des *DoE*-Experiments für die Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin und zeigt zudem, dass die Eckpunkte des Modells gut gewählt wurden. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei zu extremen Reaktionsparametern Nebenreaktionen, wie die Zersetzung des *tert*-Butyllithiums eine zunehmende Rolle spielen und daher keine weitere Optimierung der Ausbeute möglich ist.

Auch die Verwendung von *n*-Heptan wurde für vielversprechende Reaktionsparameter getestet (Tabelle 4.7.3, Nr. 7-9). Sowohl im offenen als auch im geschlossenen Reaktionssetup wird die Bildung des Produkts **349** zwar beobachtet. Es wurde jedoch keine höhere Ausbeute als ohne Verwendung des Lösungsmittels beobachtet. Die Lösungsmittel-freie Deprotonierung von **11** ist also vorzuziehen und beweist so die Möglichkeit zur weiteren Ressourcen-Einsparung durch die Metallierung unter Mikrowellen-Bedingungen.

Tabelle 4.7.3: Übersicht über weitere durchgeführte Experimente zur Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin (**11**).



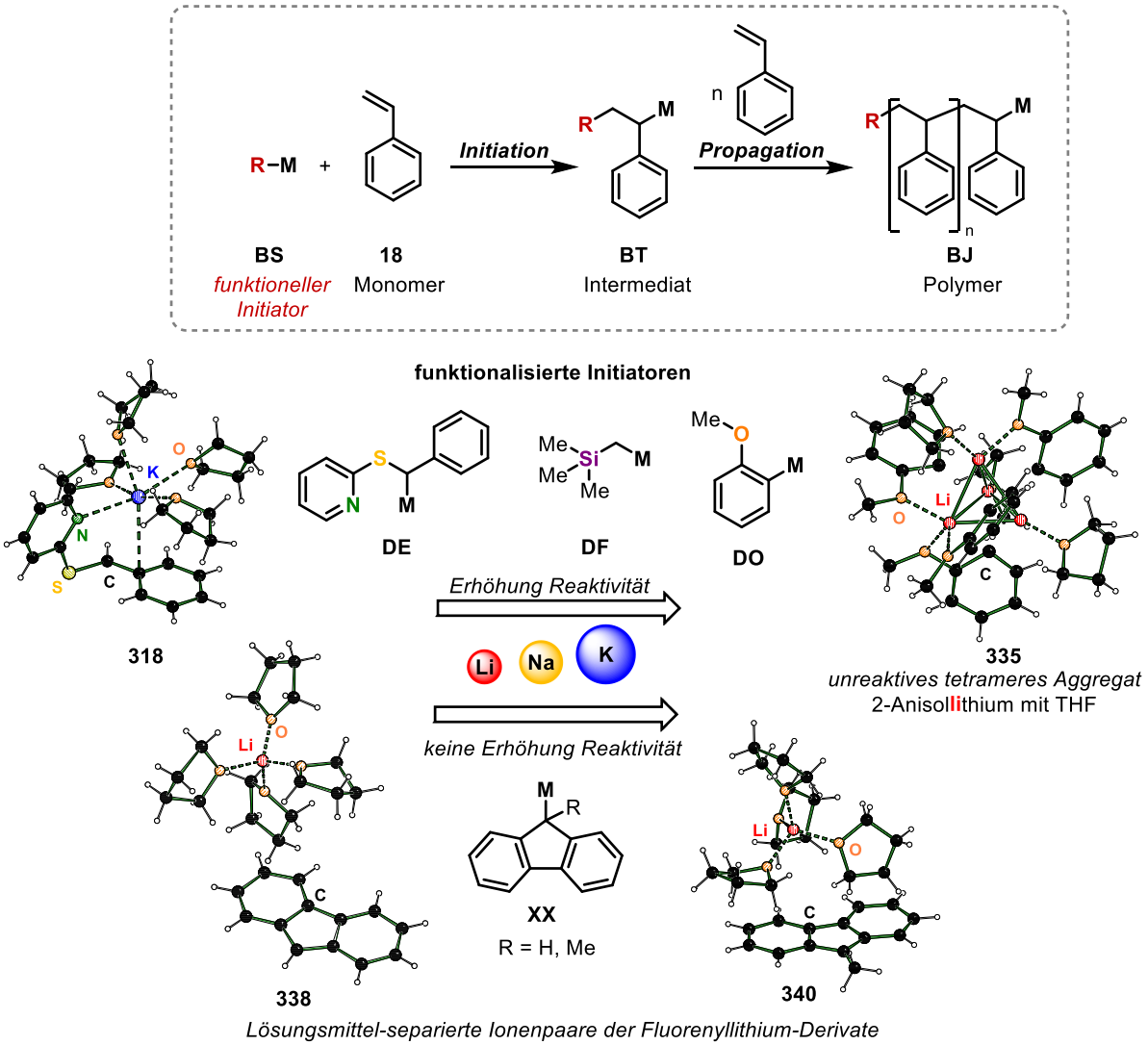
Nr.	Heizquelle	Reaktionsführung	Äq. (Amin)	Zeit	Temp. [°C]	Lösungs-mittel	Ausbeute [%]
1	Mw	geschlossen	5	2 h	120	-	5
2	Mw	geschlossen	3	2 h	107	-	32
3	konventionell	offen	4.11	1 h	100	-	39[a]
4	konventionell	offen	4.11	1 h	100	*n*-Heptan (2.00 mL)	5
5	konventionell	offen	4.11	10 h	100	*n*-Heptan (2.00 mL)	17
6	konventionell	geschlossen	5.00	2 h	100	-	53
7	Mw	offen	2	5 min	100	*n*-Heptan (1.00 mL)	11
8	Mw	offen	5	2 h	90	*n*-Heptan (1.00 mL)	29
9	Mw	geschlossen	2	2 h	120	*n*-Heptan (2.00 mL)	7

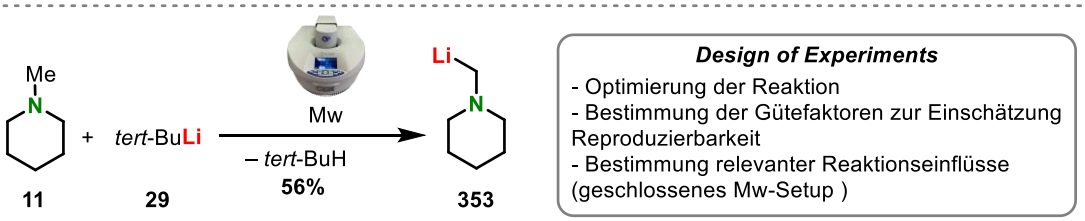
[a] Ausbeute bestimmt durch Integration der Flächen des Signals des Amins und des Produkts im Gaschromatogramm; die Angaben stellen keine Absolutwerte dar und sollen nur einen Trend widerspiegeln.

Schließlich wurde die Methode des konventionellen Heizens der hier vorgestellten Methode unter Mikrowellenstrahlung gegenübergestellt (Tabelle 4.7.3, Nr. 3-6). Auch unter konventionellem Heizen ist die Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin möglich. Die Lösungsmittel-freie Variante (Tabelle 4.7.3, Nr. 3) erzielt hier wieder eine bessere Ausbeute als unter Verwendung von *n*-Heptan. Es ist jedoch anzumerken, dass die optimierte Ausbeute von ca. 53% erneut nur im geschlossenen Setup unter konventionellem Heizen möglich ist (Tabelle 4.7.3, Nr. 6). Da aus Sicherheitsgründen eine Erwärmung des Reaktionsgemisches am bzw. über den Siedepunkt des Amins nicht in einem geschlossenen Glaskolben durchgeführt werden sollte, bietet das Mikrowellensetup hier erneut eine einfache präparative Methode, um die α-Metallierung von *N*-Methylpiperidin mit möglichst guter Ausbeute durchführen zu können.

Wie können funktionelle Initiatoren hergestellt und deren Reaktivität erhöht werden?

In diesem Kapitel wurden verschiedene organometallische Initiatoren synthetisiert und deren Carbolithiierungsfähigkeit evaluiert, um sie für die mögliche Anwendung als Initiator der anionischen Polymerisation vorzustellen. Stabilisierte Carbanionen zeigen dabei eine geringe Reaktivität. So wurde ein α-Schwefel und α-Silicium-basiertes Initiator-System (abgeleitet von 2-Benzylthiopyridin und Trimethylsilylmethan) untersucht. Während die Lithium-basierten Initiatoren geringe Reaktivitäten in der Carbolithiierung an 1,1-Diphenylethen zeigten, konnte deren Reaktivität durch den Metallaustausch zu schwereren Alkalimetallhomologen soweit erhöht werden, dass die Additionsreaktion konkurrenzfähig zu potenziell nachfolgenden Propagationsreaktionen ist. Festkörperstrukturen halfen dabei die Einflüsse der schweren Alkalimetall-Gegenionen zu verstehen. Auch sp^2-hybridisierte Carbanionen zeigen eine geringe Reaktivität in der Carbolithiierung.





Schema 4.7.15: Fazit dieses Kapitels.

Am System von Anisollithium-Isomeren wurde dies gezeigt und auf eine sterisch unzugängliche tetramere Struktur des Initiators in THF-Lösung zurückgeführt. Durch den Austausch zu einem Kalium-Gegenion konnte die Reaktivität erneut gesteigert und das Additionsprodukt isoliert werden, das nach Entschützung das Modell eines α-Hydroxy-funktionalisierten Polymers darstellt. Für die Verwendung von Fluorenyllithium-Initiatoren konnte der Austausch des Gegenions keine Erhöhung der Reaktivität bewirken. Dies wird auf eine geringe Auswirkung des Metallaustausches auf die sowieso Lösungsmittel-separierten Ionenpaare der Fluorenyllithium-Initiatoren und eine gute Delokalisierung der negativen Ladung zurückgeführt.

Im zweiten Teil des Kapitels konnte schließlich die alternativ nur schwer zugängliche Stoffklasse der α-lithiierten tertiären Amine erschlossen werden. In einer Deprotonierung mittels Mikrowellenstrahlung wurde die Metallierung durchgeführt, durch das statistische Tool des Design of Experiment *wurde die Reaktion optimiert und die relevanten Einflussfaktoren für einen erfolgreichen Reaktionsausgang identifiziert. Das geschlossene Mikrowellensetup ist dabei unverzichtbar für eine maximierte Reaktionsausbeute.*

Tabelle 4.7.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **310**, **318/319** und **335**.

	310	**318/319**[1]	**335**
Empirische Formel	$C_{21}H_{18}$	$C_{128}H_{172}K_6N_6O_{14}S_6$	$C_{38.6}H_{49.73}Li_4O_{6.8}$
Formelmasse [g/mol]	270.35	2445.67	650.30
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P1$	$P2_1/n$
a [Å]	11.776(5)	10.4532(7)	12.006(4)
b [Å]	5.734(3)	15.1702(9)	23.331(8)
c [Å]	21.745(15)	21.1319(16)	13.313(4)
α [°]	90	96.714(5)	90
β [°]	90.46(2)	104.214(4)	96.331(15)
γ [°]	90	90.017(3)	90
Zellvolumen [Å^3]	1468.2(14)	3224.7(4)	3707(2)
Z	4	1	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.223	1.259	1.165
μ [mm^{-1}]	0.069	3.198	0.604
F(000)	576.0	1304.0	1391.0
Kristallgröße [mm^3]	0.423 × 0.318 × 0.06	0.323 × 0.239 × 0.116	0.183 × 0.156 × 0.155
Strahlung	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)
Messbereich 2Θ [°]	3.92 - 61.338	4.346 - 137.156	7.578 - 136.1
Indexbereiche	–16 ≤ h ≤ 16, –7 ≤ k ≤ 8, –31 ≤ l ≤ 31	–12 ≤ h ≤ 12, –18 ≤ k ≤ 18, –25 ≤ l ≤ 12	–14 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 28, 0 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	48815	11891	6592
Unabhängige Reflexe	4518 [R_{int} = 0.0481, R_{sigma} = 0.0248]	11891 [R_{int} = 0.0937, R_{sigma} = 0.0280]	6592 [R_{int} = 0.1317, R_{sigma} = 0.0586]
Daten/Restraints/Parameter	4518/0/263	11891/405/1493	6592/177/632
Goodness-of-fit an F^2	1.042	1.043	1.077
Endgültige R-Werte [I>=2σ(I)]	R_1 = 0.0509, wR_2 = 0.1305	R_1 = 0.0805, wR_2 = 0.2131	R_1 = 0.1025, wR_2 = 0.2590
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0603, wR_2 = 0.1398	R_1 = 0.0854, wR_2 = 0.2188	R_1 = 0.1391, wR_2 = 0.2784
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.30/–0.23	1.66/–0.50	0.64/–0.27
Flack-Parameter		0.48(3)	

[1] die erhaltenen Kristalle sind stark verzwillingt und können nicht auf die absolute Struktur schließen lassen; Kristallisation vermutlich als Racemat.

Tabelle 4.7.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **338**, **339**, **341** und **340**.

	338	**339**	**340**	**341**
Empirische Formel	$C_{29}H_{41}LiO_4$	$C_{42}H_{66}Li_2O_8$	$C_{30}H_{43}LiO_4$	$C_{22}H_{31}LiO_2$
Formelmasse [g/mol]	460.56	712.82	474.58	334.41
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P2_1/c$
a [Å]	9.210(4)	10.799(3)	8.5513(13)	16.659(2)
b [Å]	9.544(4)	13.902(4)	36.234(4)	8.9740(9)
c [Å]	16.879(7)	14.726(5)	9.8178(10)	14.5510(13)
α [°]	93.790(14)	84.857(10)	90	90
β [°]	103.547(14)	88.575(10)	115.086(5)	114.261(4)
γ [°]	110.868(13)	79.358(10)	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1329.3(10)	2163.8(11)	2755.1(6)	1983.2(4)
Z	2	2	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.151	1.094	1.144	1.120
μ [mm^{-1}]	0.074	0.073	0.073	0.068
F(000)	500.0	776.0	1032.0	728.0
Kristallgröße [mm^3]	0.854 × 0.567 × 0.232	0.589 × 0.476 × 0.321	0.833 × 0.152 × 0.114	0.862 × 0.498 × 0.298
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.872 - 56.552	3.838 - 56.046	4.496 - 52.922	5.272 - 66.372
Indexbereiche	–12 ≤ *h* ≤ 12, –12 ≤ *k* ≤ 12, –22 ≤ *l* ≤ 22	–13 ≤ *h* ≤ 14, –18 ≤ *k* ≤ 18, –19 ≤ *l* ≤ 19	–10 ≤ *h* ≤ 10, –45 ≤ *k* ≤ 45, –12 ≤ *l* ≤ 12	–25 ≤ *h* ≤ 25, –12 ≤ *k* ≤ 13, –22 ≤ *l* ≤ 17
Gemessene Reflexe	125332	55194	35930	50898
Unabhängige Reflexe	6570 [R_{int} = 0.0570, R_{sigma} = 0.0149]	10413 [R_{int} = 0.0444, R_{sigma} = 0.0279]	11210 [R_{int} = 0.0718, R_{sigma} = 0.0725]	7551 [R_{int} = 0.0515, R_{sigma} = 0.0299]
Daten/Restraints/Parameter	6570/549/530	10413/0/680	11210/8/663	7551/12/290
Goodness-of-fit an F^2	1.057	1.024	1.053	1.038
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0734, wR_2 = 0.2049	R_1 = 0.0448, wR_2 = 0.1024	R_1 = 0.0619, wR_2 = 0.1475	R_1 = 0.0478, wR_2 = 0.1220
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0925, wR_2 = 0.2235	R_1 = 0.0661, wR_2 = 0.1145	R_1 = 0.0830, wR_2 = 0.1649	R_1 = 0.0652, wR_2 = 0.1341
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.51/–0.27	0.38/–0.21	0.27/–0.24	0.41/–0.25
Flack-Parameter	-	-	–0.2(5)	-

4.8. Dimethylether

Dimethylether (DME) ist der kleinste Ether, bestehend aus nur zwei Methylseitengruppen am Sauerstoffzentrum.[201] Bei Raumtemperatur ist Dimethylether gasförmig,[201] was der wesentliche Grund für die bisherige beschränkte synthetische Anwendung von Dimethylether ist (siehe Kapitel 2.3.1). Im Gegensatz dazu stellt dieser kleine Ether jedoch ein oft verwendetes Molekül in quantenchemischen Rechnungen dar, um traditionell synthetisch-verwendete Ether zu modellieren (siehe Kapitel 2.3.1). Aufgrund der geringen Atomzahl des DMEs wird so Rechenzeit eingespart und die Zahl der Freiheitsgrade des Moleküls reduziert.

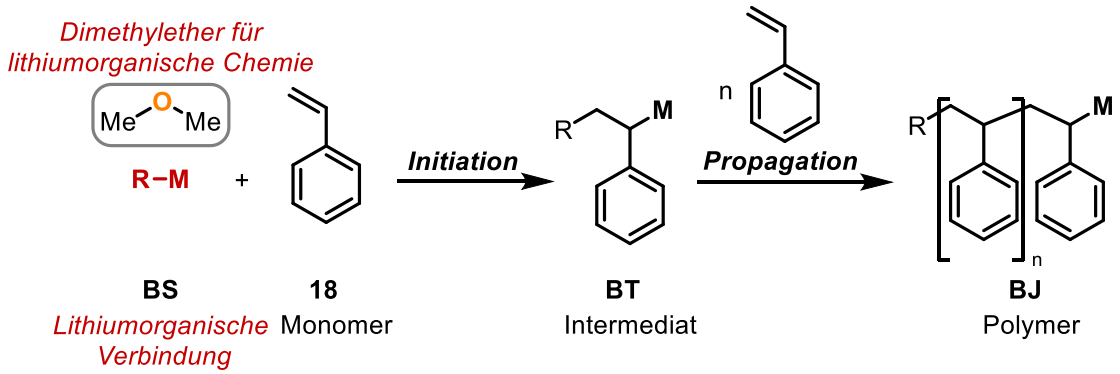
Aufgrund dieser häufigen Verwendung von Dimethylether in theoretischen Rechnungen aber begrenzten synthetischen bzw. strukturellen Nutzung soll in diesem Kapitel ein Grundstein für die experimentelle Anwendung von Dimethylether für lithiumorganische Chemie und der folgenden Leitfrage gelegt werden.

Kann Dimethylether im Kontext der lithiumorganischen Chemie nicht nur als Modell-Ligand sondern auch experimentell verwendet werden?

Dabei gliedert sich das vorliegende Kapitel in zwei Teile:

1. Festkörperstrukturen von Lithiumalkylen und Lithiumhalogeniden mit Dimethylether

Durch die strukturelle Untersuchung von Lithiumorganyl-Festkörperstrukturen werden die Struktur-bestimmenden Faktoren unter Verwendung von Dimethylether als Ligand oder Lösungsmittel analysiert. Im Zuge dessen sollen außerdem neue Erkenntnisse über lithiumorganische Verbindungen, die beispielsweise in der anionischen Polymerisation Anwendung finden, und deren Bindungssituation erhalten werden. Besonders der Vergleich zu Lithiumhalogenid-Festkörperstrukturen mit Dimethylether ermöglicht hier neue experimentelle Einblicke in die Natur der Li–C-Bindung.



Schema 4.8.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Verwendung von Dimethylether für lithiumorganische Verbindungen, die bspw. in der anionischen Polymerisation Anwendung finden, soll hier untersucht werden; R = org. Subst.; M = Li.

2. Deprotonierung von Dimethylether

Die Stabilität von etherischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Lithiumorganyl-Verbindungen ist ein zentraler Baustein in der synthetischen Anwendung dieser Reagenz-Lösungsmittel-Kombinationen. Um Dimethylether als Lösungsmittel in die lithiumorganische Chemie einzuführen, wird daher in diesem Kapitel dessen Deprotonierung durch Lithiumalkyle evaluiert. Im Besonderen liegt hier der Fokus weniger auf der Untersuchung der Vermeidung dieser oft unerwünschten Nebenreaktion, sondern vielmehr auf deren synthetischer Nutzung und dem Verständnis für den mechanistischen Ablauf.

4.8.1. Festkörperstrukturen von Lithiumalkylen und Lithiumhalogeniden mit Dimethylether – Einblicke in die Li–C-Bindungssituation

A) Lithiumorganyle

Für die Evaluierung der Reaktivität von lithiumorganischen Verbindungen ist entsprechend des in Kapitel 2.1 vorgestellten Struktur-Reaktivitäts-Prinzips der strukturelle Aufbau der Verbindungen maßgeblich entscheidend. Daher wurden und werden die Strukturen und Aggregate von lithiumorganischen Verbindungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper untersucht. Um in diesem Kapitel Dimethylether als Ligand/Lösungsmittel für lithiumorganische Verbindungen zu verwenden, wurden daher in einem ersten Ansatz verschiedene kommerziell verfügbare Lithiumalkyle (*iso*-Propyllithium, *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, Methyllithium, Phenyllithium, Ethyllithium, Trimethylsilylmethyllithium und *tert*-Butyllithium) in Kooperation mit *Mara Schöler* aus dem eigenen Arbeitskreis in Dimethylether gelöst und bei –80 °C zur Kristallisation gelagert.[294] Details zum experimentellen Vorgehen können Kapitel 6.2.10.1.1 entnommen werden.

Unter den dort beschriebenen Bedingungen konnten Kristalle der Verbindungen *sec*-Butyllithium (**25**), Methyllithium (**1**), Phenyllithium (**84**), Trimethylsilylmethyllithium (**148**) und *tert*-Butyllithium (**29**) mit Dimethylether erhalten werden, die für eine Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturstrukturanalyse geeignet waren.[332] Die erhaltene Struktur mit *sec*-Butyllithium wird im nächsten Kapitel 4.8.2 vorgestellt. Abbildung 4.8.1 gibt eine Übersicht über die weiteren erhaltenen Festkörperstrukturen.

Verbindung **354** [(MeLi·DME)$_4$] kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem, **140** (*tert*-Butyllithium·3DME) kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und Verbindungen **355** und **356** kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ im triklinen Kristallsystem.

Dabei kann beobachtet werden, dass Dimethylether die einzelnen Lithiumalkyle zu unterschiedlichen Aggregatgrößen deaggregiert. Während die Lithiumzentren des Methyllithiums (**354**) an den Ecken des beobachteten Tetraeders von jeweils einem Dimethylether-Molekül koordiniert werden, werden für Phenyllithium (**355**) und Trimethylsilylmethyllithium (**356**) dimere Strukturen im Festkörper erhalten. Hier koordiniert der Alkylrest jeweils überbrückend die beiden Lithiumzentren, die zusätzlich von jeweils zwei Dimethylether-Liganden koordiniert werden. *tert*-Butyllithium (**140**) wird zu einer monomeren Struktur deaggregiert, in der das Lithiumzentrum von drei DME-Liganden koordiniert wird.

Die Methyllithium-Verbindung **354** wird mit Positionsfehlordnungen der Dimethylether-Liganden und Besetzungsfehlordnungen der Methylgruppen mit Chlorid-Ionen erhalten. Die Chlorid-Ionen lassen sich dabei auf die Herstellung des Methyllithiums zurückführen und wurden so bereits oft mit Methyllithium co-kristallisiert.[333] Die Güte der erhaltenen Daten lässt zwar eine Angabe der Bindungslängen zu, aufgrund der beobachteten Fehlordnungen sollen diese jedoch nicht weiter interpretiert werden.

Die strukturelle Diskussion von **140** wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgenommen.

Der Vergleich der Li–C-Bindungslängen von **355** und **356** zeigt, dass keine symmetrischen Bindungslängen der Li–C–Li–C-Fläche erhalten wurden. Stattdessen können jeweils zwei kürzere (2.19 Å für **355**; 2.20 Å bzw. 2.23 Å für **356**) und zwei längere (2.43 Å für **355**); 2.26 Å bzw. 2.29 Å für **356**) beobachtet werden. Dabei liegen die kürzeren Li–C-Bindungen und die längeren Li–C-Bindungen jeweils parallel zueinander. Ebenfalls werden für beide Strukturen an einem Lithiumkation jeweils eine kürzere und eine längere Li–O-Bindung beobachtet. Im

Schnitt sind sowohl die Li–C-, als auch die Li–O-Bindungen in Verbindung **356** länger. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die zusätzliche Stabilisierung der Ladung durch das Silicium-Zentrum zurückzuführen.

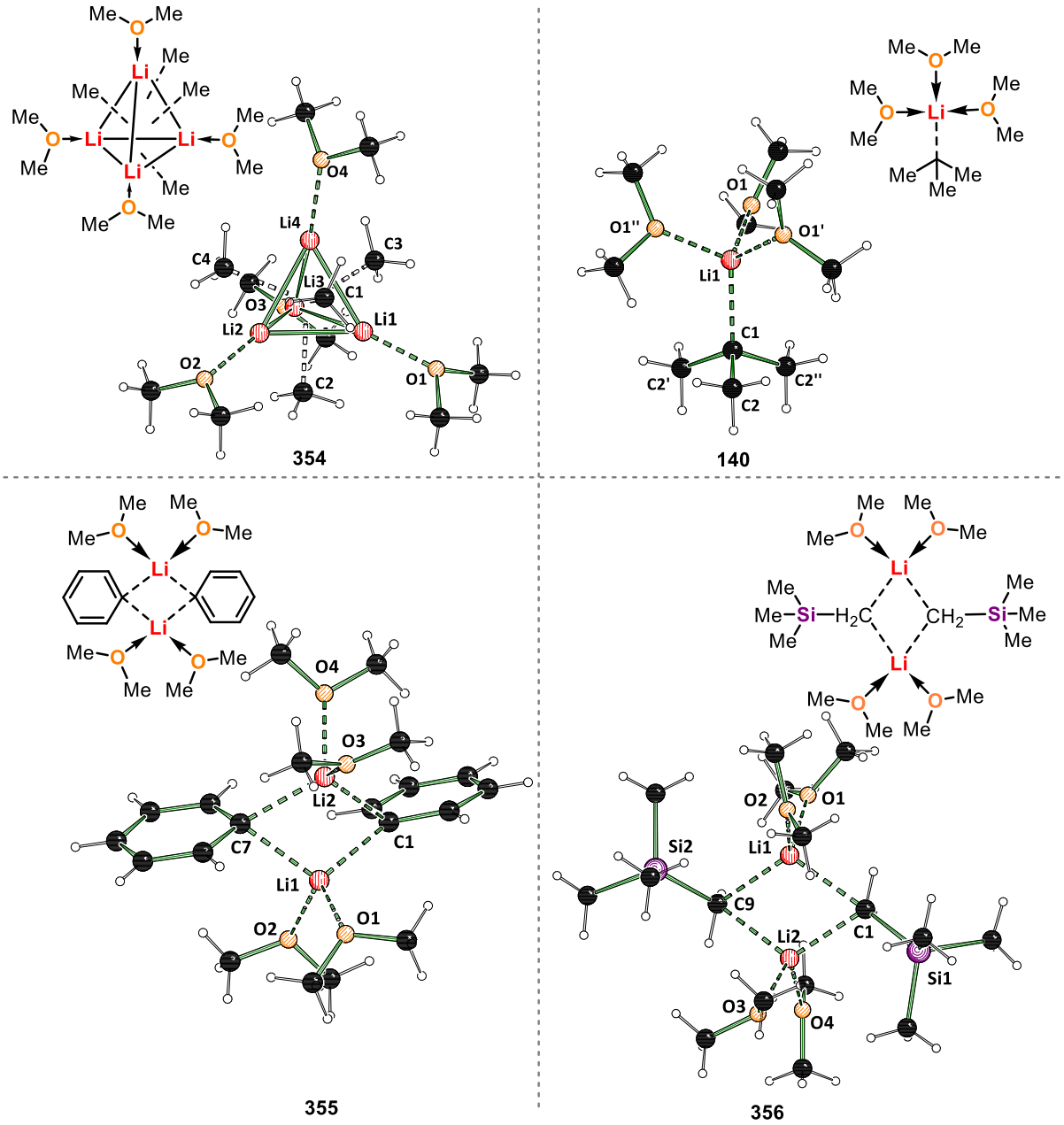


Abbildung 4.8.1: Übersicht über erhaltene Strukturen im Festkörper von kommerziell-verfügbaren Lithiumorganylen mit Dimethylether. Zur Veranschaulichung sind Fehlordnungen von Verbindung **354** nicht abgebildet. Verbindung **140** wurde aufgrund der Güte der erhaltenen Daten mit einem Multipol-Modell von *Dr. Regine Herbst-Irmer* verfeinert. Die angegebenen Bindungslängen wurden nach der Multipol-Verfeinerung erhalten. Für **356** wurden die Protonen am carbanionischen Kohlenstoff frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für $[MeLi{\cdot}DME]_4$ (**354**): O1–Li1 1.991(6), O2–Li2 2.020(5), O3–Li3 1.913(5), O4–Li4 2.143(4), C1–Li3 3.751(4), C2–Li4 3.779(3), C3–Li2 3.802(6), C4–Li1 3.738(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] für *tert*-BuLi·3DME (**140**): O1–Li1 2.0072(4), C1–Li1 2.1672(3); '1-y, 1+x-y, z; '' y-x, 1-x, z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[PhLi{\cdot}2DME]_2$ (**355**): O1–Li1 1.985(3), O2–Li1 2.004(3), O3–Li2 1.983(3), O4–Li2 2.001(3), C1–Li1 2.197(3), C1–Li2 2.243(3), C7–Li1 2.243(3), C7–Li2 2.199(3), Li1–C1–Li2 66.21(11), C1–Li1–C7 107.03(13). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[TMSCH_2Li{\cdot}2DME]_2$ (**356**): Si1–C1 1.8289(9), Si2–C9 1.8286(9), O1–Li1 2.0177(18), O2–Li1 2.0395(17), O3–Li2 2.0306(18), O4–Li2 2.0106(17), C1–Li1 2.2614(18), C1–Li2 2.1996(18), C9–Li1 2.2216(18), C9–Li2 2.2871(19), Li2–C1–Li1 67.94(6), C9–Li1–C1 111.33(7).[332] Used with permission of American Chemical Society, from Small and Prototypic: Dimethyl Ether in Lithiumorganics–Insights from Experimental Charge Density Studies, Annika Schmidt; Mara Schöler; Regine Herbst-Irmer; Dietmar Stalke; Carsten Strohmann, Inorg. Chem., 65, 20, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Die hier erhaltenen Strukturen ermöglichen ebenso einen Vergleich zu bereits bekannten Festkörperstrukturen der Lithiumalkyle mit anderen Ethern. Hier wurde der Vergleich zu THF und Diethylether als die beiden womöglich prominentesten Ether gezogen (Tabelle 4.8.1).

Tabelle 4.8.1: Vergleich der Aggregationsgrade von Festkörper-Aggregaten von Methyllithium, *tert*-Butyllithium, Phenyllithium und Trimethylsilylmethyllithium mit THF, Diethylether und Dimethylether.

	Aggregationsgrad		
Lithiumorganyl	**Diethylether**	**THF**	**DME**
MeLi	4[29]	4[30]	4
tert-BuLi	2[27]	1–1.5[37]	1
PhLi	4[42]	1–2[a,36,43]	2
$TMSCH_2Li$	4[49]	2[50]	2

[a] keine Festkörper-Struktur vorhanden; Aggregationsgrad in Lösung über NMR-Spektroskopie bestimmt.

Dabei fällt auf, dass für alle kristallisierten Lithiumalkyle die Aggregatgröße im Festkörper mit Dimethylether-Liganden der analogen Aggregatgröße wie mit THF-Liganden entspricht. Für Diethylether werden im Vergleich zu DME tendenziell eher größere Aggregate (außer für Methyllithium) beobachtet. Während Methyllithium mit allen drei etherischen Liganden tetramere Festkörperstrukturen bildet, kann für *tert*-Butyllithium mit Diethylether ein dimeres Aggregat, mit THF jedoch ein Monomer beobachtet werden. Auch hier wurde ein monomeres *tert*-Butyllithium mit Dimethylether erhalten. Sowohl Phenyllithium als auch Trimethylsilylmethyllithium bilden mit Diethylether Tetramere, während mit THF (für Phenyllithium nur in Lösung bestimmt) und DME jeweils dimere Strukturen gefunden werden.[332]

Die hier erhaltenen Festkörperstrukturen stellen zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Arbeit die ersten Strukturen von Lithiumalkylen mit Dimethylether dar. Obwohl, wie oben erwähnt, Dimethylether oft als Modell für die synthetisch verwendeten Ether (wie THF und Diethylether) in quantenchemischen Untersuchungen genutzt wird, konnten die so theoretisch modellierten Strukturen bisher nicht experimentell überprüft bzw. „gebenchmarkt“ werden. Die strukturelle Ähnlichkeit von Lithiumorganyl-Aggregaten mit THF und DME, und der Gegensatz zu Aggregaten mit Diethylether wirft jedoch die Frage auf, ob lithiumorganische Verbindungen mit verschiedenen etherischen Lösungsmitteln immer durch Dimethylether angenähert werden dürfen. So könnten beispielsweise Aggregate mit Dimethylether modelliert werden, die so nicht mit Diethylether vorliegen. Auch die Berechnung von bspw. energetischen Unterschieden zwischen gewissen Aggregaten mit Diethylether müssen nicht zwingend für Modellsysteme mit Dimethylether übereinstimmen. Auch andere Ether, die eine ähnliche Strukturchemie der Lithiumalkyle hervorrufen, wie MTBE oder Dioxan, könnten so nicht zweifelsfrei durch Dimethylether angenähert werden.

Um die Möglichkeit der Modellierung von verschiedenen Ethern mittels Dimethylether für Lithiumalkyle zu überprüfen, sollten in einem ersten Schritt die erhaltenen Festkörperstrukturen mittels DFT-Methoden reproduziert werden. Aufgrund der guten Datenqualität von Verbindung **140** wurde dieses System als Benchmark gewählt. Daher wurde die Geometrie der Verbindung aus dem Festkörper als Startpunkt gewählt und eine Geometrie-Optimierung mit verschiedenen Methoden und Basissätzen durchgeführt (Abbildung 4.8.2).

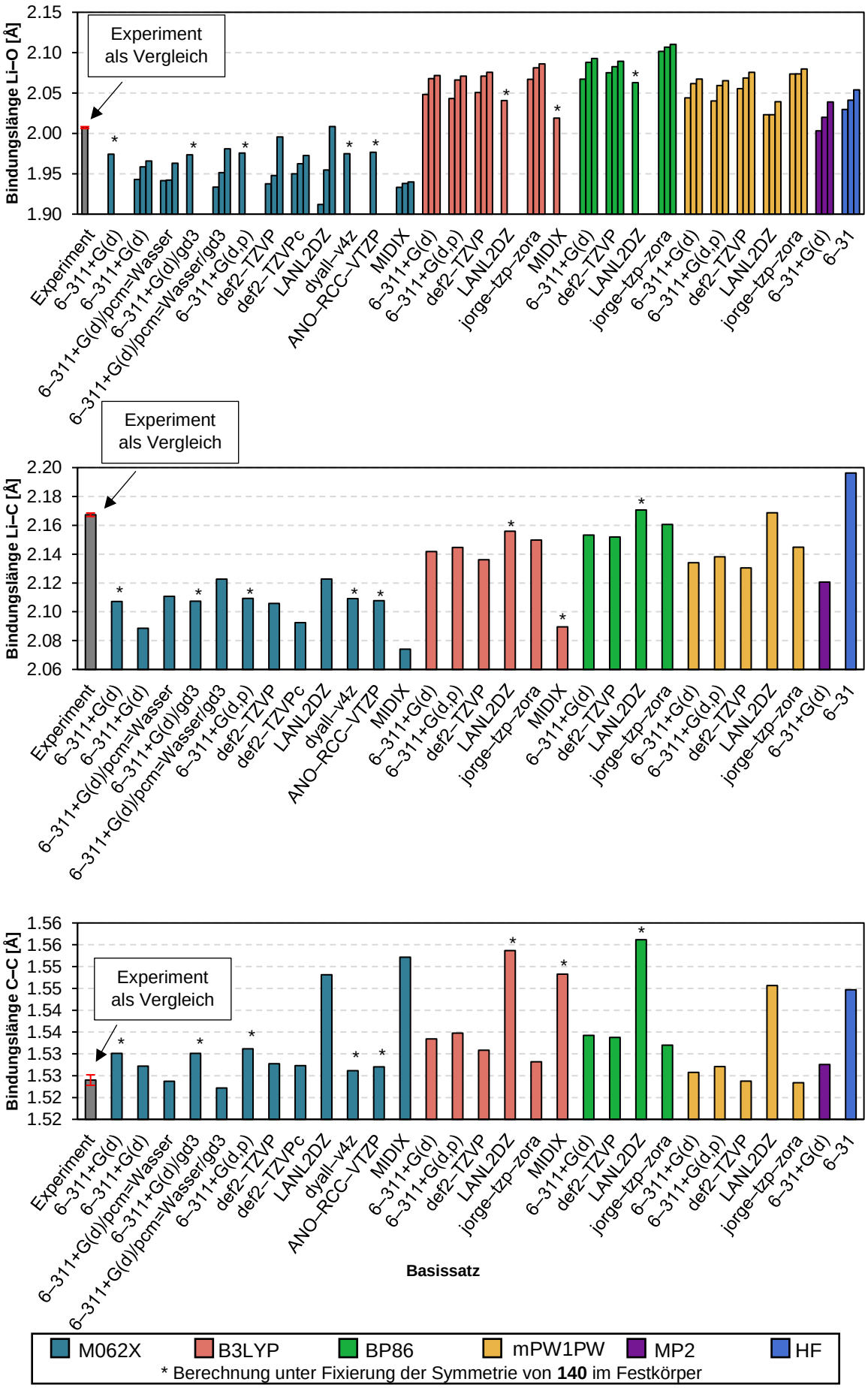


Abbildung 4.8.2: Übersicht über Vergleich der berechneten und experimentellen Bindungslängen von **140**.

Zunächst soll festgehalten werden, dass die Geometrie von **140** im Festkörper mit keiner der verwendeten Methoden reproduziert werden konnte. Die polaren Li–O- und Li–C-Bindungen werden durch Verwendung von M062X als Funktional unterschätzt und sind kürzer als die Referenz in der Festkörperstruktur. Die Verwendung des B3LYP- oder des BP86-Funktionals scheinen die Li–C-Bindungslänge besser widerzuspiegeln, jedoch werden hier die Li–O-Bindungslängen überschätzt, sodass diese, mit einer Ausnahme (siehe unten), 0.04-0.11 Å zu lang sind. Ähnliches gilt für die Verwendung der mPW1PW-Methode. Auch hier werden, erneut mit einer Ausnahme, zu lange Li–O-Bindungslängen (0.06-0.08 Å) berechnet, wobei die Li–C-Bindungslängen tendenziell schlechter beschrieben werden. Anschließend wurde testweise eine hohe DFT-Methode (MP2) und eine HF-Methode gewählt. Während beide Methoden die Li–O-Bindungslängen vergleichsweise gut beschreiben, wird die Li–C-Bindungslänge durch die gewählte MP2-Methode um 0.05 Å unterschätzt und durch die gewählte HF-Methode um 0.03 Å überschätzt.

Innerhalb einer verwendeten DFT-Methode liefern die gewählten Basissätze vergleichsweise ähnliche Bindungslängen. So zeigen Variationen der klassischen 6–311+G(d)- oder def2-TZVP-Basissätze ähnliche Ergebnisse. Auch die Verwendung von einem pcm-Modell oder der Dispersionskorrektur gd3 von *Grimme* führen nicht zu längeren Li–O- und Li–C-Bindungen für die Kombination M062X/6–311+G(d). Es wurden zusätzlich Basissätze verwendet, die relativistische Effekte beschreiben (Dyall-v4z, ANO-RCC-VTZP, jorge-tzp-zora). Wie erwartet, ergeben diese Kombinationen für die Leichtatomstruktur **140** keine grundsätzliche Verbesserung der beobachteten Trends.

Lediglich die Verwendung des Basissatzes LANL2DZ, insbesondere in Kombination mit B3YLP und mPW1PW scheint die polaren Li–O- und Li–C-Bindungen gut zu beschreiben. Da es sich bei diesem Basissatz nicht um einen typischen modernen Basissatz für organometallische Verbindungen handelt, wird hier angenommen, dass diese Kombinationen zufällig die Bindungslängen gut beschreiben. Diese Annahme wird durch den Vergleich mit den nicht-polaren Bindungen, in Abbildung 4.8.2 beispielhaft anhand der C–C-Bindungen gezeigt, bestätigt. Während die klassischen modernen Methoden-Basissatz-Kombinationen diese gut beschreiben, kommt es zu einer Überschätzung der C–C-Bindungslänge durch LANL2DZ für alle verwendeten Methoden.

Aus dem durchgeführten Screening der Methoden und Basissätze soll hier geschlussfolgert werden, dass die gleichzeitige Beschreibung der polaren und unpolaren Bindungen für **140** mit den verwendeten Kombinationen nicht gelang. Ob diese Beobachtung auch auf andere stark polare Lithiumorganyl-Systeme übertragbar ist, sollte in weiterer Forschung untersucht werden. Auch stellt sich die Frage, ob die hier gefundenen Effekte eine Rolle für berechnete Energien oder Energiedifferenzen (bspw. für die Berechnung von Übergangszuständen) spielen.

Als Grund für die problematische Beschreibung der Verbindung **140** mittels DFT-Rechnungen wird hier der polare Charakter der Li–C- und Li–O-Bindungen angenommen. Zur Klärung der Frage, ob die Li–X-Bindungen tatsächlich einen hohen polaren Charakter haben, wurden in bisheriger Forschung Dispute über die Bindungssituation von Lithiumorganylen geführt. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wurde dabei von verschiedenen Gruppen ein eher ionischer oder kovalenter Charakter angenommen.[24] Zu den unterschiedlichen Auffassungen kam es dabei aufgrund unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung des Charakters der Li–C-Bindung. Theoretische Studien postulierten so entweder einen hohen kovalenten oder ionischen Anteil, während NMR-Experimente auf einen kovalenten Charakter hindeuteten. Um experimentelle Einblicke zu erhalten, wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die aktuellsten

experimentellen Studien zeichnen so das Bild einer polaren Bindung mit hohem kovalenten Anteil, wobei die Bindung ionischer mit geringerer Aggregatgröße wird.[39,68–70]

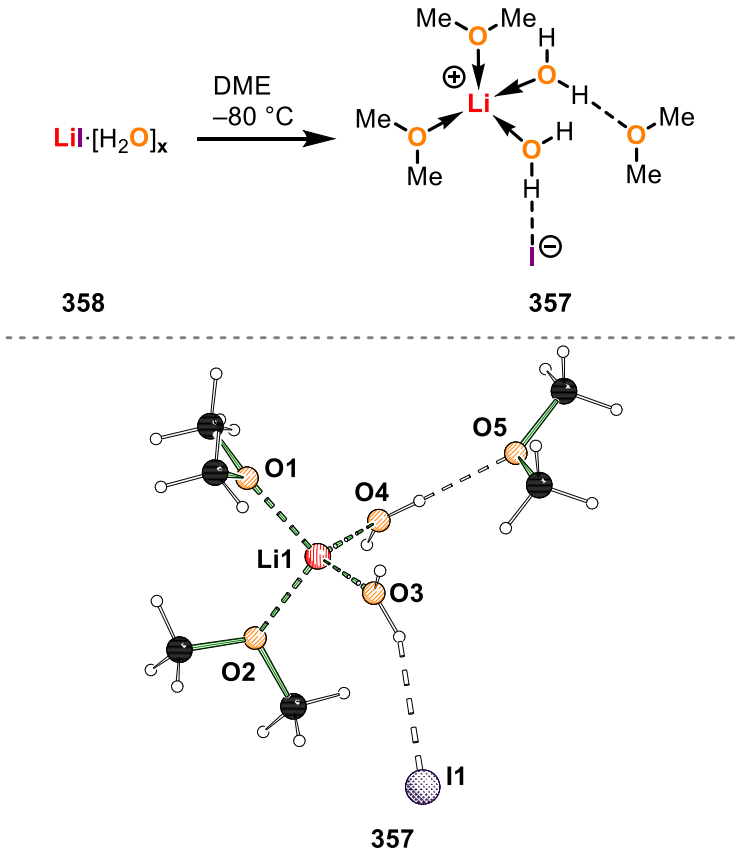
Bei einer Einkristallröntgenstrukturanalyse werden Röntgenstrahlen an der Elektronendichte eines Kristalls gestreut. Durch Interferenz der gestreuten Strahlen entsteht ein Beugungsmuster, aus dem die Elektronendichteverteilung und daraus die Positionen der Atome bestimmt werden können. Die Qualität der Datensammlung kann durch das Vorliegen von exzellenten Kristallen und Strukturen ohne Fehlordnungen so gut sein, dass nicht nur die Analyse der Elektronen der Atomzentren möglich ist, sondern auch der Bindungselektronen. In einem solchen Fall spricht man von einer hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturanalyse.[65,66]

Aufgrund der geringen Atomzahl des Dimethylethers und der geringen Zahl an Freiheitsgraden wird dieser Ether als Modellverbindung für andere Ether in quantenchemischen Berechnungen verwendet. In analoger Weise profitiert die Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen mit definierten Verbindungen ohne Fehlordnungen, wie sie durch Anwesenheit von Dimethylether statt anderen klassischerweise verwendeten Ethern hervorgerufen wird. Dabei zeigen bereits die Verbindungen **140**, **355** und **356** eine vergleichsweise geringe Anzahl an Fehlordnungen trotz der koordinierten Ether. Im Besonderen zeichnet sich Verbindung **140** durch eine hohe Qualität der zugrunde liegenden Daten aus. So ermöglichte die Kristallisation der Verbindung von *tert*-Butyllithium mit Dimethylether die benötigte hohe Qualität der Kristalle für eine hochaufgelöste Messung. Verbindung **140** ermöglicht also die Analyse der Bindungssituation um das Lithiumzentrum und damit neue Einblicke in den Li–X-Bindungscharakter.

B) Lithiumhalogenide

Bevor hier die Ergebnisse dieser Elektronendichte-Studie von **140** vorgestellt werden, sollte zunächst ein Vergleichssystem für **140** hergestellt werden. Um die Polarität der Li–X-Bindungen zu untersuchen, eignen sich Verbindungen, die selbst klassischerweise als stark polar angesehen werden. Als geeignete Stoffklasse erscheinen hier die Lithiumhalogenide. Da auch die Strukturen der klassischen Lithiumhalogenid-Salze mit Dimethylether bisher unbekannt sind, sollten diese zunächst kristallisiert werden, um durch die Verwendung von DME eine hochaufgelöste Einkristallröntgenstruktur-Messung zu ermöglichen.

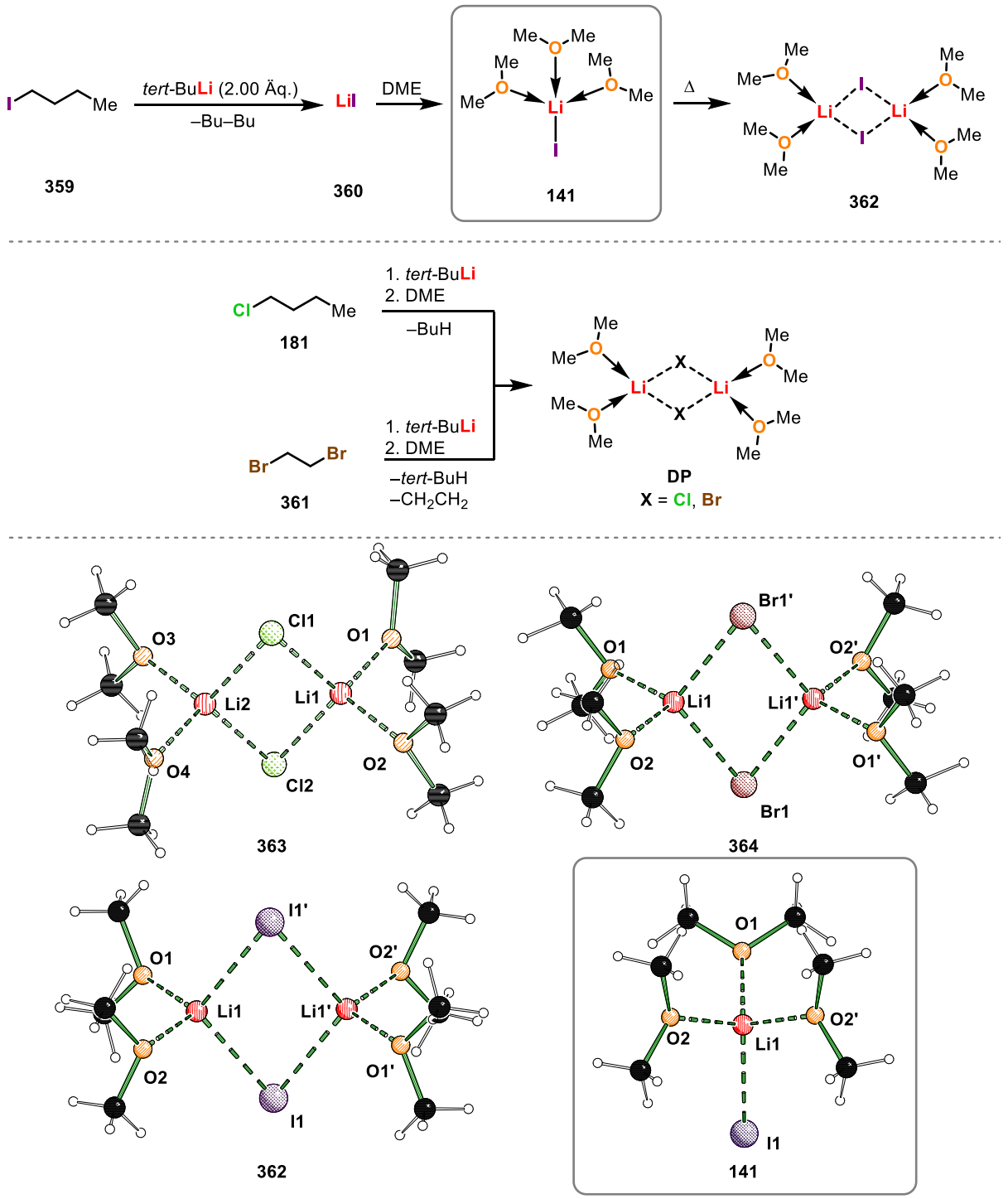
Dazu wurde in einem ersten Ansatz Lithiumiodid in Dimethylether gelöst (Schema 4.8.2). Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle der Verbindung **357** erhalten werden. Verbindung **357** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem. Jedoch handelt es sich nicht um das reine Addukt von Dimethylether und Lithiumiodid, da sich zusätzlich zwei Wasser-Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden. Das Lithiumkation wird von zwei Dimethylether-Liganden mit einer Bindungslänge von 1.950(8) Å bzw. 1.960(8) Å und zwei Wasser-Molekülen mit einer Bindungslänge von 1.911(8) Å bzw. 1.920(8) Å verzerrt tetraedrisch koordiniert [O1–Li1–O2 106.436(9)° und O3–Li1–O4 115.509(7)°]. Die unterschiedlichen Bindungslängen und die verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung des Lithiumzentrums kann vermutlich auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Wasser- und Dimethylether-Moleküle zurückgeführt werden. Die beiden Wasser-Moleküle bilden zusätzlich eine Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Dimethylether-Molekül und dem Iodid-Anion aus. Aufgrund der Gegenwart der Wassermoleküle kommt es zu einem Lösungsmittel-separierten Ionenpaar im Festkörper, da kein Kontakt zwischen Lithium- und Iod-Zentrum ausgebildet wird. Wie gewünscht werden keine Fehlordnungen der Dimethylether-Moleküle beobachtet.



Schema 4.8.2: Reaktionsgleichung zur Synthese von **357** (oben) und Festkörperstruktur von **357** (unten). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 1.950(8), O2–Li1 1.960(8), O3–Li1 1.911(8), O4–Li1 1.920(8), O4–O5 2.7462(3), I1–O3 3.5686(4); I1–O3–Li1 127.419(6), O1–Li1–O2 106.436(9) O3–Li1–O4 115.509(7).

Aufgrund der vorhandenen Wasser-Moleküle kann davon ausgegangen werden, dass das verwendete Lithiumiodid nicht wasserfrei vorlag, und daher wurde es in einem nächsten Schritt direkt wasserfrei synthetisiert. Dazu wurde *n*-Butyliodid (**359**) mit einem Überschuss *tert*-Butyllithium umgesetzt, das entstehende Lithiumiodid inert abfiltriert und anschließend in Dimethylether gelöst (Schema 4.8.3). In analoger Weise wurde die beschriebene Synthese auch für die Lithiumhalogenide Lithiumchlorid und Lithiumbromid durchgeführt, die aus *n*-Butylchlorid (**181**) und Dibromethan (**361**) hergestellt wurden.[334]

Nach Lagerung bei –80 °C konnten die Verbindungen **141**, **363** und **364** als farblose kristalline Feststoffe isoliert werden, die für eine Strukturbestimmung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.[332,334] Während der Präparierung der Lithiumiodid-Kristalle **141** wurde zusätzlich die Kühlung der Präparier-Vorrichtung (*X-Temp*,[335] für Details siehe Kapitel 6.2.10.1.3) auf –40 °C erwärmt und erneut abgekühlt. Daraufhin wurde die Kristallisation von **362** beobachtet. Hier wurde die Messung jedoch nur zur Bestimmung der Atomkonnektivität durchgeführt. Die Diskussion der Bindungslängen ist zwar innerhalb der Standardgütefaktoren der IUCr möglich, deren Interpretation sollte jedoch mit Vorsicht durchgeführt werden.



Schema 4.8.3: Reaktionsgleichungen zur Synthese von **141**, **362**, **363** und **364** (oben) und Festkörperstrukturen von **363**, **364**, **362** und **141** (unten). Für **363** ist zur vereinfachten Darstellung nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **363**: Li1–Cl1 2.313(2), Li2–Cl2 2.320(2), Li1–Cl2 2.325(2), Li2–Cl2 2.316(2), Li1–Li2 2.811(3), Li1–O1 1.948(3), Li1–O2 1.947 (2), Li2–O3 1.943(2), Li2–O4 1.943(2); Li1–Cl1–Li2 74.70(7), Li1–Cl2–Li2 74.55(7), Cl1–Li1–Cl2 105.35(9), Cl1–Li2–Cl2 105.40(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **364**: Li1–Br1 2.496(9), Li1–Br1' 2.501(9), Li1–Li1' 2.956(17), Li1–O1 1.912(9), Li1–O2 1.943(10); Li1–Br1–Li1' 72.5(3), Br1–Li1–Br1' 107.5(3); '1-x, 1-y, 1-z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **362**: Li1–I1 2.76(3), Li1–I1' 2.73(3), Li1–Li1' 3.21(5), Li1–O1 1.93(3), Li1–O2 1.92(3); Li1–I1–Li1' 71.6(9), I1–Li1–I1' 108.4(9); '1-x, 1-y, 1-z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **141**: Li1–I1 2.7470(5), O1–Li1 1.9378(7), O2–Li1 1.9519(4); 'x, 1.5-y, z.[332,334]

Die Verbindungen **362, 363** und **364** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem; Verbindung **141** kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$.

Für die Halogenide Lithiumchlorid und Lithiumbromid wurden dimere Verbindungen erhalten, in denen das Halogenid überbrückend jeweils zwei Lithiumkationen koordiniert. Dieses Lithiumzentrum wird zusätzlich von jeweils zwei Dimethylether-Liganden koordiniert. In Gegenwart von genug Dimethylether-Liganden wird mit dem größten Halogenid-Ion Iodid ein monomeres Aggregat (**141**) erhalten. Sofern jedoch nicht mehr genug Dimethylether-Liganden zur Verfügung stehen, bspw. durch Erwärmung der Verbindung, wird ebenfalls ein analoges dimeres Strukturmotiv beobachtet. Innerhalb der homologen Reihe der Halogenide kommt es mit steigendem Ionenradius sowohl zu einer Verlängerung der Li–Li-Bindungen, sowie der Li–X-Bindungen (X=Cl, Br, I). In analoger Weise kann eine Verringerung des Li–X–Li- und Vergrößerung des X–Li–X-Winkels beobachtet werden.

Wie erhofft führt Dimethylether zu starren Strukturen für alle Verbindungen ohne beobachtete Fehlordnungen. Lediglich die Kristalle der Verbindung **141** zeigten jedoch die benötigte Qualität für eine hochaufgelöste Messung, sodass auch hier die Struktur der Li–I- und Li–O-Bindungen mittels experimenteller Elektronendichte untersucht werden konnte. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit dieser monomeren Verbindung im Vergleich zum monomeren, ebenfalls hochaufgelöst-gemessenen *tert*-Butyllithium-Aggregat mit DME (**140**) ist hier erstmalig ein Vergleich der Bindungssituation der Li–C-Bindung mit einer klassischen polaren Bindung, wie der Li–I-Bindung, mittels experimenteller Elektronendichtestudien möglich.

C) Experimentelle Elektronendichtestudie

Sowohl die Multipol-Verfeinerung der beiden Strukturen **140** und **141** als auch die Analyse der experimentellen Elektronendichte nach *Bader*'s QTAIM-Ansatz (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*)[66] wurde im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit *Dr. Regine Herbst-Irmer* (Georg-August-Universität Göttingen) durchgeführt. Das detaillierte Vorgehen bei der Erstellung und Auswertung einer experimentellen Elektronendichtestudie soll hier nicht beschrieben werden und kann bspw. in der Dissertation von *Felix Otte* aus dem eigenen Arbeitskreis nachgelesen werden.[336] An dieser Stelle werden daher keine Details der Verfeinerungen und Bestimmung der Elektronendichte angegeben, sondern die erhaltenen Werte wiedergegeben und interpretiert (Tabelle 4.8.2).

Tabelle 4.8.2: Bindungseigenschaften der Li–O- und Li–X-Bindungen von **140** und **141** (X=C,I). Used with permission of American Chemical Society, from Small and Prototypic: Dimethyl Ether in Lithiumorganics–Insights from Experimental Charge Density Studies, Annika Schmidt; Mara Schöler; Regine Herbst-Irmer; Dietmar Stalke; Carsten Strohmann, Inorg. Chem., 65, 20, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

	***tert*-BuLi·3DME (140)**		**LiI·3DME (141)**	
	Li–C	**Li–O**	**Li–I**	**Li–O**
Bindungslänge [Å]	2.1672(3)	2.0072(4)	2.7470(5)	1.9378(7) 1.9519(4)
$\rho_{(BCP)}$ [e·Å^{-3}]	0.14 *0.21*[a]	0.12 *0.15*[a]	0.06 *0.11*[a]	0.16 *0.18*[a]
$\nabla^2 \rho_{(BCP)}$ [e·Å^{-5}]	3.14 *3.02*[a]	3.99 *4.12*[a]	1.41 *1.49*[a]	5.11[b] *5.00*[a,b]
ε	0.00 *0.00*[a]	0.00 *0.08*[a]	0.01 *0.01*[a]	0.03 *0.08*[a,b]

[a] ermittelt mit M062X/def2-TZVPP für H, Li, C, O und M062X/MIDIX für I; [b] gemittelter Wert.

In beiden Strukturen konnten die Bindungs-kritischen Punkte gefunden werden, die sich jeweils entsprechend der klassischen Vorstellung auf den Kern-Kern-Verbindungachsen der Li–O- und Li–C- bzw. Li–I-Bindungen befinden. Die in erhaltenen Bindungseigenschaften lassen auf polare Li–O und Li–X-Bindungen (X=C,I) für beide Verbindungen **140** und **141** schließen, da geringe Elektronendichten ρ am Bindungs-kritischen Punkt gefunden wurden.

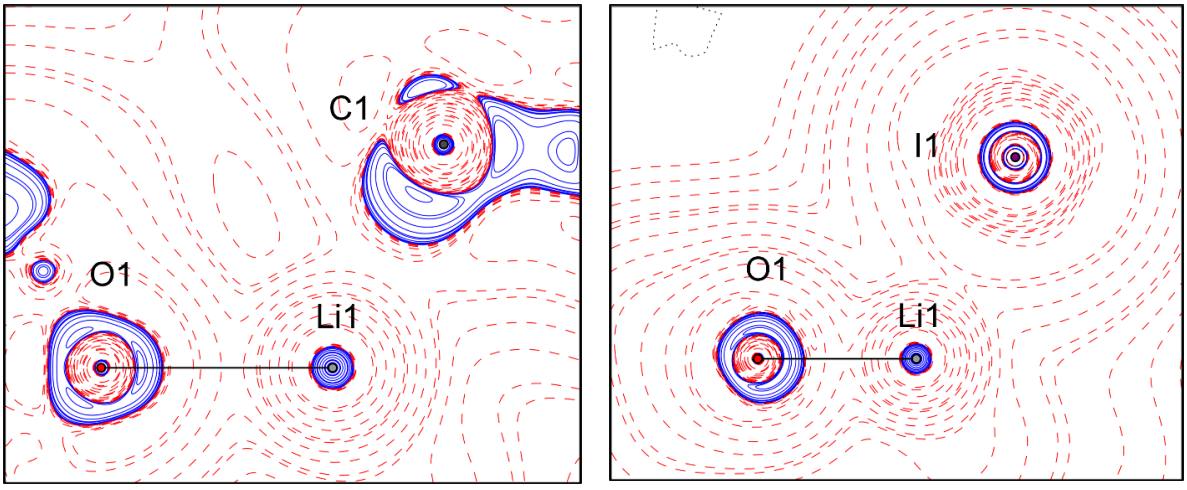
Außerdem ist der Laplacian $\nabla^2 \rho$ dieser Bindungen am Bindungs-kritischen Punkt positiv und die Elliptizität praktisch null. Alle diese Werte sprechen für polare Bindungen.

Der Vergleich zu bisher durchgeführten experimentellen Elektronendichtestudien mit Lithiumalkylen lässt zusätzlich auf eine besonders polare Li–C-Bindung in Verbindung **140** schließen. So wurde für ein vergleichbares monomeres Addukt aus (–)-Spartein (zwei Stickstoffdonorzentren) und *tert*-Butyllithium eine Elektronendichte der Li–C-Bindung am Bindungs-kritischen Punkt von 0.21 e·Å^{-3} erhalten.[39] Für die Li–N-Bindungen wurden Elektronendichten von 0.16 e·Å^{-3} beobachtet. Aus diesen Werten soll hier geschlussfolgert werden, dass die merkliche Erhöhung der Polarität der Li–C-Bindung in **140**, im Vergleich zum (–)-Spartein-Addukt, sowohl auf polarere Li–O-Bindungen als auch auf eine zusätzliche Li–O-Bindung zurückgeführt wird. In einer anschaulichen Vorstellung kann dies so aufgefasst werden, dass die positive Ladung des Lithiumzentrum bereits durch stark polare, elektrostatische Wechselwirkungen mit drei O-Donoren ausgeglichen wird. Daher kommt es auch zu einer stark polaren Li–C-Wechselwirkung.

Dennoch wird für **141** eine noch geringere Elektronendichte am Bindungs-kritischen Punkt (0.06 e·Å^{-3}) gefunden als für die analoge lithiumorganische Verbindung mit *tert*-Butyllithium **140**. Dies deutet auf eine kovalentere Li–C-Bindung im Vergleich zur Li–I-Bindung hin.

Zur Unterstützung der experimentellen Daten wurde die Elektronendichteanalyse auch zusätzlich theoretisch mittels der Software *AIMALL* durchgeführt.[337] Da die Struktur von **140** nicht mit den hier verwendeten DFT-Methoden reproduziert werden konnte, wurde die Geometrie von **140** und **141** aus dem Festkörper verwendet und die Wellenfunktion zur Analyse der Elektronendichte mit der Methode M062X und dem Basissatz def2-TZVPP für H, Li, C, und O und MIDIX für I berechnet. Die erhaltenen Werte unterstützen den Trend der experimentellen Befunde, jedoch werden sowohl für **140** als auch **141** weniger polare Li–O- und Li–X-Bindungen (X=C,I) berechnet. Diese Beobachtung stimmt mit der problematischen Berechnung der Bindungslängen der polaren Bindungen überein.

Auch die Betrachtung der Konturlinien-Plots der Laplacian-Verteilung [$\nabla^2\rho$(r)] bestätigt die bisherigen Interpretationen der Bindungssituation von **140** und **141** (Abbildung 4.8.3).



140 **141**

Abbildung 4.8.3: Laplacian der Elektronendichte-Verteilung [$\nabla^2\rho$(r)] von **140** (links) (Fläche durch C1 Li1 O1) und **141** (rechts) (Fläche durch I1 Li1 O1). Die Konturlinien wurden gezeichnet bei ±1.0·10^n, ±2.0·10^n, ±4.0·10^n, ±8.0·10^n eÅ^{-5} mit n = 0, ±1, ±2, 3, 4. Blaue Konturlinien geben negative Werte an, rote Konturlinien geben positive Werte an. Used with permission of American Chemical Society, from Small and Prototypic: Dimethyl Ether in

Lithiumorganics–Insights from Experimental Charge Density Studies, Annika Schmidt; Mara Schöler; Regine Herbst-Irmer; Dietmar Stalke; Carsten Strohmann, Inorg. Chem., 65, 20, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

So wird in Verbindung **140** eine Konzentration der Valenzschalenladung des Carbanions in Richtung des Lithiumzentrums beobachtet. Das Iod-Zentrum in Verbindung **141** zeigt diese Polarisierung der Valenzschalenladung nicht, sondern zeigt ein atomähnliches, kugelförmiges Verhalten, was wiederum auf einen höheren elektrostatischen Beitrag der Li–I-Wechselwirkung deutet.

Beim Vergleich der Li–O-Bindungslängen der Verbindungen **140** und **141** ist aufgefallen, dass die Bindungen der LiI-Verbindung um bis zu 0.05-0.06 Å verkürzt sind. Die Bindungslängen der Ligand-Metall-Wechselwirkungen in Festkörper werden meist vernachlässigt bzw. Festkörpereffekten, wie Packungseffekten, zugeschrieben. Aufgrund des kleinen, starren Dimethylether-Liganden kann hier jedoch von interpretierbaren Bindungslängen ausgegangen werden. Außerdem wurden für beide Verbindungen **140** und **141** zusätzlich polymorphe kristalline Feststoffe erhalten, die ebenfalls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Abbildung 4.8.4).

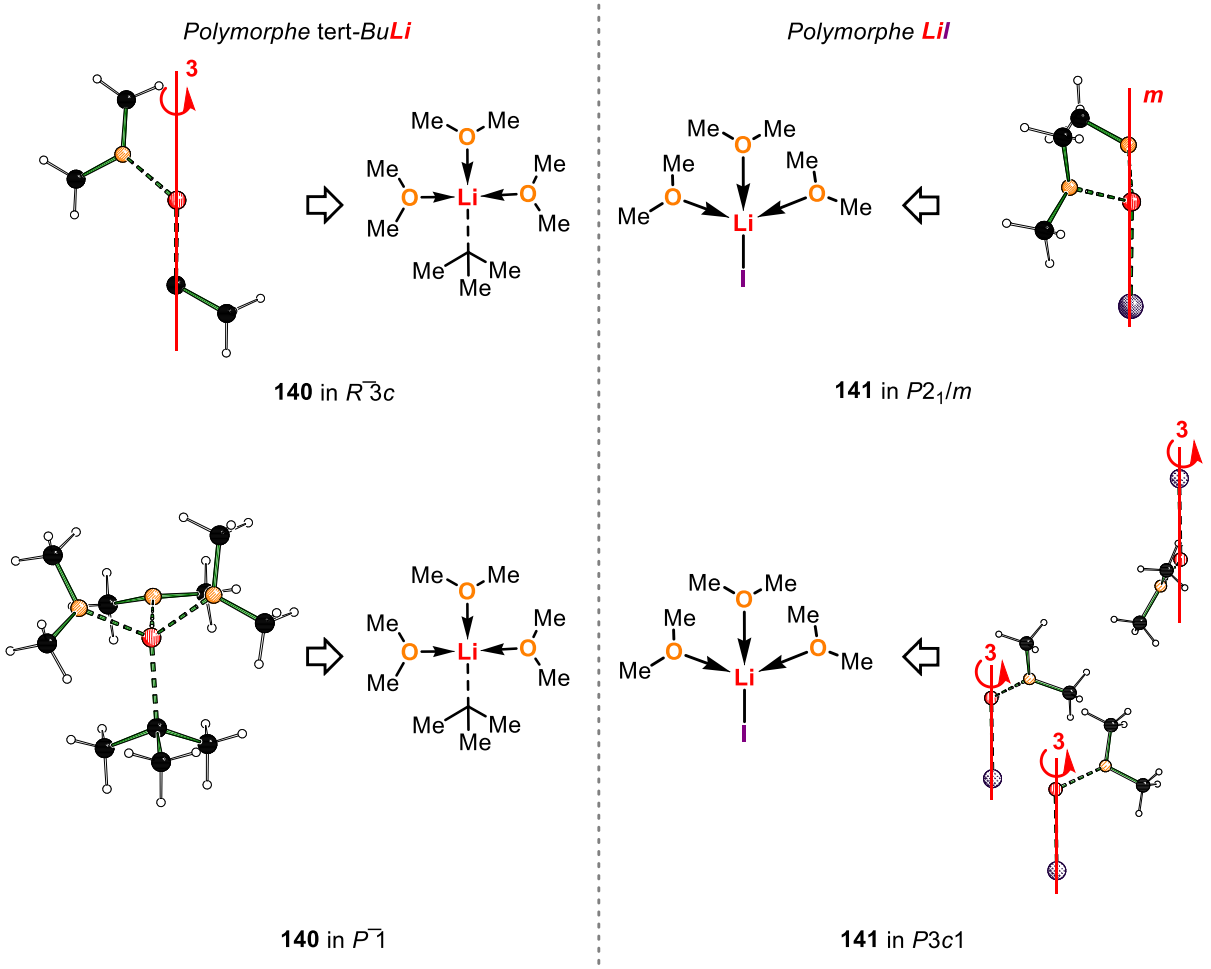


Abbildung 4.8.4: Übersicht über asymmetrische Einheiten der Verbindungen **140** und **141** in den einzelnen Polymorphen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 4.8.3 angegeben.

Neben den bereits vorgestellten Verbindungen, die eine hochaufgelöste Einkristallröntgenstrukturanalyse zuließen (**140** in $R\bar{3}c$ und **141** in $P2_1/m$), kristallisierte **140** zusätzlich in der Raumgruppe $P\bar{1}$ im triklinen Kristallsystem. Hier wird die Symmetrie des Moleküls durch eine andere Anordnung der Dimethylether-Liganden gestört. Verbindung **141**

kristallisierte zusätzlich in der Raumgruppe *P*3*c*1 im trigonalen Kristallsystem. In Analogie zu Verbindung **140** in $R\bar{3}c$ sind hier die Dimethylether-Liganden so angeordnet, dass eine dreizählige Achse in der Li–I-Bindung liegt. Es befinden sich drei symmetrie-unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Für experimentelle Details zur Kristallisation der Polymorphe, siehe Kapitel 6.2.10.1.

Die relevanten Bindungslängen aller erhaltenen Polymorphe sind in Tabelle 4.8.3 aufgetragen und werden verglichen mit monomeren Strukturen von *tert*-Butyllithium und Lithiumiodid mit THF.

Tabelle 4.8.3: Übersicht über Bindungslängen von **140** und **141** in den verschiedenen Polymorphen und Vergleich zu analogen THF-Strukturen (X=C,I). Used with permission of American Chemical Society, from Small and Prototypic: Dimethyl Ether in Lithiumorganics–Insights from Experimental Charge Density Studies, Annika Schmidt; Mara Schöler; Regine Herbst-Irmer; Dietmar Stalke; Carsten Strohmann, Inorg. Chem., 65, 20, 2026; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

	140 in $R\bar{3}c$[a]	**140 in $P\bar{1}$**	***tert*-BuLi·3THF[37],[b]**	**141 in $P2_1/m$[a]**	**141 in *P*3c1**	**LiI·3THF[338]**
Li–O	2.0072(4)	2.0016(16) 2.0325(16) 2.0221(13)	1.9952(13) 1.9926(13)	1.9378(7) 1.9519(4)	1.945(2) 1.937(2) 1.944(2)	1.915 – 1.961
Li–X	2.1672(3)	2.1513(16)	2.1678(12)	2.7470(5)	2.724(5) 2.703(5) 2.712(6)	2.721 – 2.744

[a] hochaufgelöste Messungen; [b] fehlgeordnete THF wurden nicht betrachtet.

Sowohl in den polymorphen Strukturen von **140** und **141** als auch in den Vergleichsstrukturen mit THF ist der Trend der verlängerten Li–O-Bindungen in den *tert*-Butyllithium-Monomeren im Vergleich zu den Lithiumiodid-Monomeren deutlich ausgeprägt. Unter der Annahme, dass das Lithiumzentrum sowohl in *tert*-Butyllithium als auch in Lithiumiodid vergleichbar geladen ist, lassen sich die verlängerten Li–O-Bindungslängen im *tert*-Butyllithium wie folgt erklären. In den Laplacians von **140** und **141** in Abbildung 4.8.3 wurde bereits beobachtet, dass das Iodid dem Lithiumzentrum weniger Elektronendichte zur Verfügung stellt als das Carbanion. Dieser Ladungsmangel am Lithiumkation muss daher durch die Dimethylether-Liganden ausgeglichen werden, sodass kürzere Li–O-Abstände erhalten werden. Mit dieser Betrachtung lassen sich auch die höheren Elektronendichten der Li–O-Bindungen am Bindungs-kritischen Punkt in **141** im Vergleich zu **140** erklären (0.16 $e \cdot Å^{-3}$ *vs.* 0.12 $e \cdot Å^{-3}$). Aufgrund des geringen sterischen Anspruchs des Dimethylether-Liganden kann dieser also auf die elektronische Situation der benachbarten Li–X-Bindung reagieren.

Daher könnte die Li–O-Bindung in zukünftiger Forschung auch für weitere Festkörperstrukturen ein Maß für die elektronische Situation der Bindungen zu anderen Bindungspartnern sein. So könnten Einblicke in den Bindungscharakter von vergleichbaren Systemen auch ohne hochaufgelöste Elektronendichtestudien möglich sein. Ob dieses System nur auf monomere Aggregate übertragen werden kann, sollte in weiterer Forschung untersucht werden.

4.8.2. Deprotonierung von Dimethylether

Im vorherigen Kapitel 4.8.1 wurden Festkörperstrukturen verschiedener kommerziell verfügbarer Lithiumorganyle vorgestellt. Dabei wurde unter Verwendung von *sec*-Butyllithium eine weitere Struktur im Festkörper erhalten (Abbildung 4.8.5).

Verbindung **365** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem. Es wird eine Li_4-Viereckfläche eines gemischten Aggregats aus *sec*-Butyllithium mit deprotoniertem Dimethylether ($MeOCH_2Li$) beobachtet. Dabei koordiniert das carbanionische Zentrum des *sec*-Butylsubstituenten jeweils überkappend zwei Lithiumzentren auf gegenüberliegenden Seiten der Li_4-Viereckfläche. Das carbanionische Zentrum des deprotonierten Dimethylethers koordiniert die Fläche der Li_4-Viereckfläche jeweils von beiden Seiten. Das an diesen carbanionischen Kohlenstoff gebundene Sauerstoffzentrum koordiniert zusätzlich jeweils ein Lithiumzentren überkappend auf ebenfalls gegenüberliegenden Seiten der Li_4-Viereckfläche. Außerdem koordiniert jeweils zusätzlich ein Dimethylether-Ligand ein Lithiumzentrum.

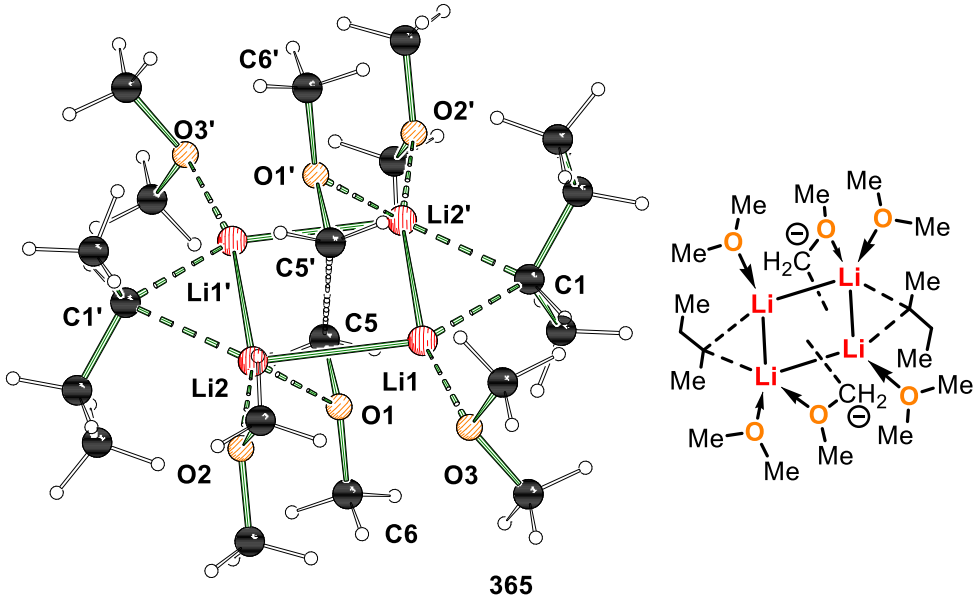


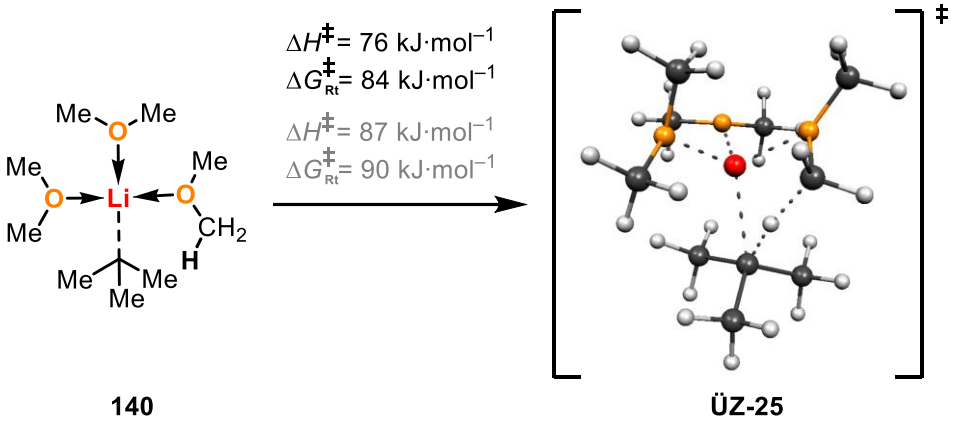
Abbildung 4.8.5: Struktur von Verbindung **365** im Festkörper. Fehlordnungen des Dimethylethers und *sec*-Butylanions sind nicht abgebildet. Die Protonen an den carbanionischen Kohlenstoffen (der höher besetzten Lage) wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 2.0012(16), O1–Li2 2.0395(16), O1–C5 1.4990(10), O2–Li2 1.9904(18), O3–Li1 2.0372(17), C1–Li1 2.136(11), C1–Li2' 2.206(13), O1–C6 1.4200(9), Li1–Li2 2.604(2), Li1–Li2' 2.443(2); Li2–Li1–Li2' 91.04(7), O1–C5–C5' 68.70(4); ' 1–x, 1–y, 1–z.

Die Li_4-Viereckfläche ist fast ideal quadratisch mit einem Winkel von Li2–Li1–Li2' 91.04(7)° und Bindungslängen von Li1–Li2 2.604(2) Å und Li1–Li2' 2.443(2) Å. Außerdem fällt eine Verlängerung der O–C-Bindung zum carbanionischen Kohlenstoffzentrum um ca. 0.08 Å im Vergleich zu der benachbarten O–CH_3 auf (vgl. O1–C5 1.4990(10) Å *vs*. O1–C6 1.4200(9) Å). Diese Verlängerung ist auf die negative Ladung am carbanionischen Kohlenstoff zurückzuführen.

Auch soll hier angemerkt werden, dass Festkörperstrukturen mit *sec*-Butyllithium bisher selten erhalten wurden. Eine Suche in der CCDC-Datenbank (März 2026)[219] ergab für eine reine Lithiumorganyl-Verbindung lediglich einen Treffer: eine monomere Struktur von *sec*-Butyllithium mit (*R*,*R*)-TMCDA aus dem eigenen Arbeitskreis.[31] Ebenso wurde das Strukturmotiv der Li_4-Viereckfläche nur selten für Lithiumorganyle beobachtet. Eine Suche in der CCDC-Datenbank (März 2026)[219] ergab für dieses Struktur-Motiv (planare Li_4-Ebene) nur zwei weitere strukturell nah verwandte Festkörperstrukturen.[339] Der Kontakt des carbanionischen Kohlenstoffs zu einer Li_4-Viereckfläche statt zu der sonst üblichen Li_3-Dreicksfläche (siehe Kapitel 2.1) könnte daher zu einer besseren Ladungsstabilisierung und somit erhöhten Stabilität der Verbindung **365** und somit des deprotonierten Dimethylethers führen.

Insbesondere unter dem Aspekt der Stabilität von etherischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Lithiumalkylen ermöglicht die hier erhaltene Festkörperstruktur **365** einen neuen Blick auf die Thematik. Während wie in Kapitel 2.3.2 vorgestellt, ist bereits seit langem bekannt, dass Lithiumorganyle etherische Lösungsmittel deprotonieren, woraufhin es zur Zersetzung kommt. Bisher konnte jedoch solch ein lithiiertes etherisches Lösungsmittel nicht isoliert werden, vermutlich weil die Barriere zur Metallierung dieser Ether über der Barriere zur Zersetzung der lithiierten Spezies liegt, sodass es nach der Deprotonierung sofort zur Zersetzung kommt.[244] Diese Vermutung wird außerdem durch die geringe Zahl von bekannten Festkörperstrukturen von α-lithiierten Ethern in der CCDC-Datenbank unterstützt.[219] Die Anwesenheit der Verbindung **365** im Festkörper zeigt also, dass entweder die Barriere der Lithiierung von Dimethylether niedriger oder die Barriere der Zersetzung höher sein muss.

Um nachzuvollziehen, wie die Deprotonierung des Dimethylethers abläuft, wurde in einem ersten theoretischen Ansatz die direkte Deprotonierung aus dem monomeren Aggregat **140** berechnet (Schema 4.8.4). In folgenden Untersuchungen wird in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die Deprotonierung von Dimethylether auch mit *tert*-Butyllithium möglich ist.



140 **ÜZ-25**

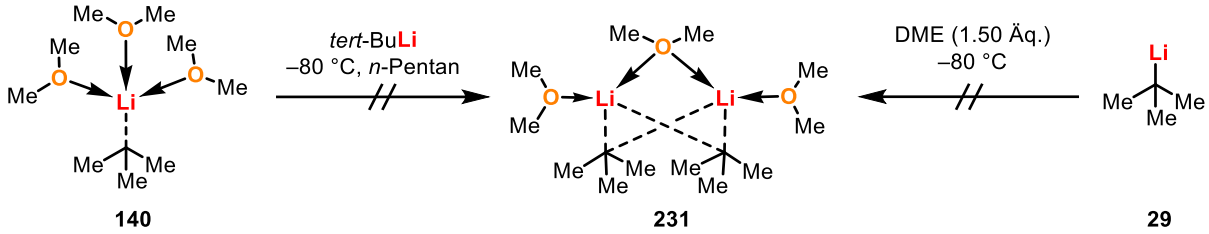
Schema 4.8.4: Deprotonierung von Dimethylether aus dem monomeren Aggregat **140**; M062X/6–311+G(d) (schwarz); M062X/6–311+G(d)/pcm=Wasser (grau).

Die Deprotonierung eines koordinierenden Dimethylethers aus **140** wurde mittels der Methode M062X/6–311+G(d) sowohl mit als auch ohne pcm-Modell (Wasser) berechnet. Dabei wurden vergleichsweise hohe Barrieren von $\Delta H^{\neq}$ = 76 kJ·mol^{-1} bzw. $\Delta H^{\neq}$ = 87 kJ·mol^{-1} erhalten. Im vorherigen Kapitel 4.8.1 wurde festgestellt, dass die Struktur der Verbindung **140** mit den verwendeten DFT-Methoden nicht unter gleichzeitiger Berücksichtigung von sowohl polaren als auch unpolaren Bindungen wiedergegeben werden konnte. Dementsprechend müssen auch die hier berechneten Energien mit Vorsicht interpretiert werden. Jedoch kann aufgrund der geringen Änderung der Struktur im Übergangszustand **ÜZ-25** angenommen werden, dass sich mögliche Fehler in den Rechnungen sowohl im Übergangszustand als auch im Grundzustand wiederfinden, sodass sich diese Fehler durch die Subtraktion der jeweiligen Energien ausgleichen.

Die berechneten Barrieren spiegeln daher nicht die experimentell beobachtete Deprotonierung von DME bei tiefen Temperaturen wider, sodass angenommen werden muss, dass die Deprotonierung ausgehend von einem anderen, reaktiveren Aggregat abläuft.

Für das etherische Lösungsmittel THF konnte *Johannes Kleinheider* aus dem eigenen Arbeitskreis das bereits erwähnte „überbrückte“ dimere Aggregat **15** mit *tert*-Butyllithium isolieren.[37] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Lithiumorganyl-Aggregate mit DME aus

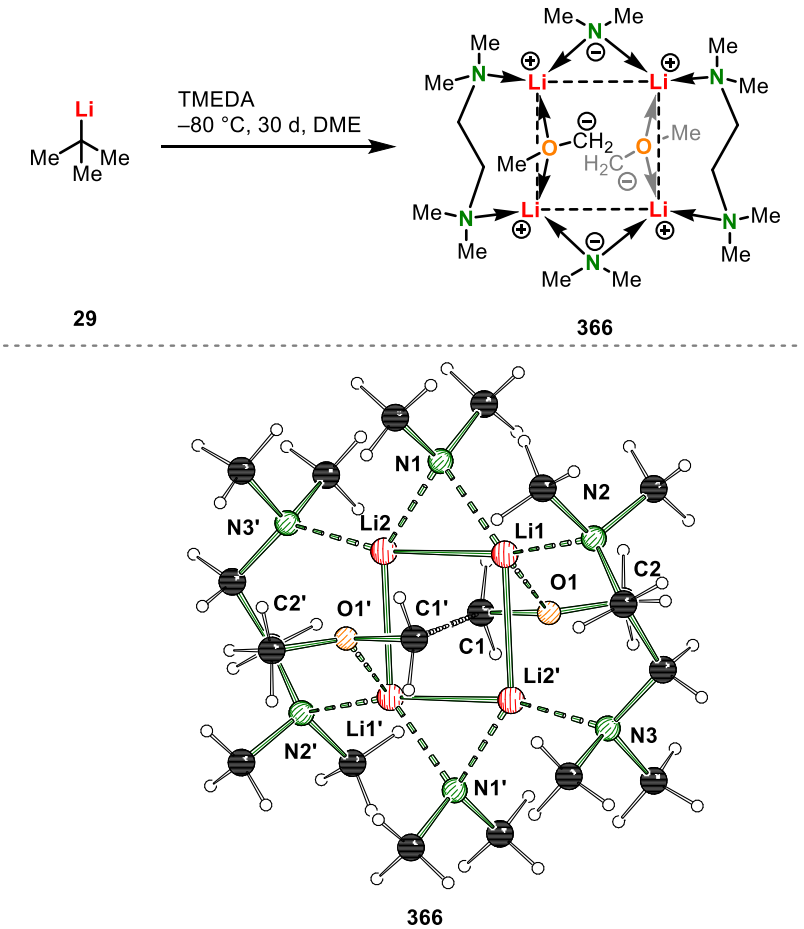
dem vorherigen Kapitel mit bekannten Aggregatstrukturen mit THF, wurde hier angenommen, dass eine analoge „überbrückte“ Struktur mit DME (**231**) verantwortlich für die Deprotonierung sein könnte. Versuche, dieses „überbrückte“ dimere Aggregat mit Dimethylether zu kristallisieren, blieben jedoch erfolglos (Schema 4.8.5).



Schema 4.8.5: Reaktionsgleichungen der versuchten Isolierung von Verbindung **231**. Für experimentelle Details siehe Kapitel 6.2.10.1.2.

In weiterer Forschung könnte die Deprotonierung von DME ausgehend von dem angenommenen Aggregat **231** dennoch quantenchemisch untersucht werden, um so einen möglichen Reaktionsweg für die Deprotonierung bei tiefen Temperaturen zu finden.

Außerdem konnte *Johannes Kleinheider* ein reaktives monomeres Aggregat von *tert*-Butyllithium mit jeweils einem THF- und einem TMEDA-Liganden isolieren.[293] Daher wurde versucht, auch dieses Strukturmotiv auf den Dimethylether-Liganden zu übertragen. Nach dem Lösen von *tert*-Butyllithium und TMEDA in DME konnten nach Lagerung bei –80 °C nach ca. 30 Tagen tatsächlich farblose Kristalle erhalten werden (Schema 4.8.6).

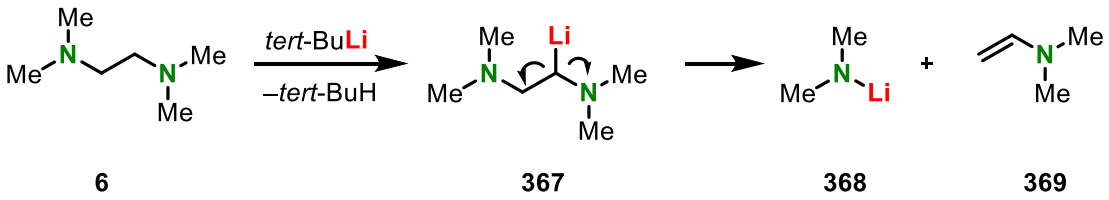


Schema 4.8.6: Reaktionsgleichung zur Bildung von **366** (oben) und Festkörperstruktur von **366** (unten). Fehlordnungen von TMEDA sind nicht abgebildet. Co-kristallisierte Dimethylether sind nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 2.0269(15), O1–Li2' 2.0405(15), O1–C1 1.4975(9), N1–Li1 1.9992(16), N1–Li2 2.0074(16), N2–Li1 2.1386(16), N3–Li2' 2.1391(16), O1–C2 1.4205(9), Li1–Li2 2.532(2), Li1–Li2' 2.4872(19); Li1–Li2–Li1' 91.54(6), O1–C5–C5' 69.30(4); ' 1–x, 1–y, 1–z.

Bei der isolierten Verbindung **366** handelt es sich jedoch nicht um die analoge monomere Struktur eines *tert*-Butyllithiums mit TMEDA und DME. Stattdessen konnte erneut ein gemischtes Aggregat mit deprotoniertem Dimethylether erhalten werden. Verbindung **366** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* im *ortho*rhombischen Kristallsystem. In Analogie zu Verbindung **365** wird eine Li_4-Viereckfläche erhalten, die von zwei carbanionischen Kohlenstoffen des deprotonierten Dimethylethers jeweils auf gegenüberliegenden Seiten koordiniert wird. Das α-substituierte Sauerstoffzentrum koordiniert erneut überbrückend zwei Kanten der Li_4-Viereckfläche. Statt durch weitere Dimethylether-Liganden wird jedoch in Verbindung **366** jedes Lithiumzentrum durch ein Amin-Donorzentrum eines TMEDA-Liganden koordiniert, sodass jeweils ein TMEDA-Molekül bidentat eine Seite der Li_4-Viereckfläche koordiniert.

Die zweite negative Ladung zur Bildung dieser Viereckfläche wird hier nicht durch ein Lithiumalkyl zur Verfügung gestellt, sondern durch Lithiumdimethylamid. Das Dimethylamid koordiniert dabei in Analogie zu *sec*-Butyllithium in der vorherigen Struktur **365** zwei gegenüberliegende Kanten der Li_4-Viereckfläche überbrückend. Die Bildung des Dimethylamids kann auf eine Nebenreaktion bei der Zersetzung von TMEDA entsprechend Schema 4.8.7 zurückgeführt werden.

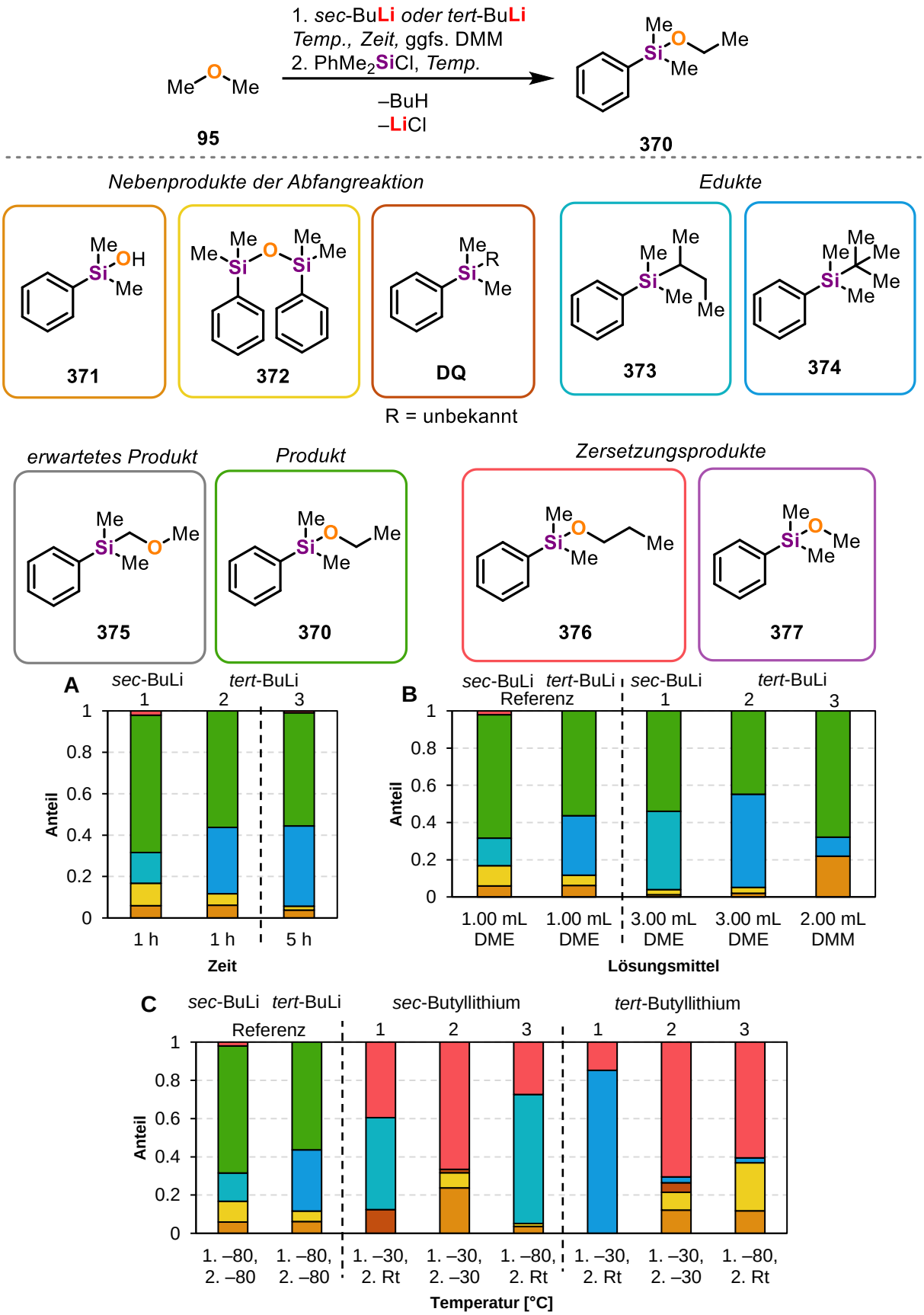


Schema 4.8.7: Reaktionsgleichung zur Zersetzung von TMEDA mit *tert*-Butyllithium.[340]

Obwohl die Deprotonierung von TMEDA normalerweise unter höheren Temperaturen abläuft, kann die Bildung des Dimethylamids **368** hier vermutlich auf die lange Reaktions- bzw. Kristallisationszeit zurückgeführt werden.

Die beobachteten Bindungslängen von Verbindung **366** sind vergleichbar mit denen von Verbindung **365**. Erneut wird eine fast quadratische Li_4-Viereckfläche erhalten und auch die Verlängerung der O–C_{carb}-Bindung im Vergleich zur benachbarten O–C-Bindung ist ähnlich stark ausgeprägt wie für **365** [vgl. O1–C1 1.4975(9) Å *vs.* O1–C2 1.4205(9) Å].

Nachdem nun bereits eine zweite Festkörperstruktur mit deprotoniertem Dimethylether erhalten werden konnte, scheint die Stabilität des metallierten Dimethylethers ausreichend zu sein, um das entstehende CH_3–O–CH_2^--Strukturmotiv möglicherweise sogar synthetisch nutzen zu können. Aus diesem Grund sollte die Deprotonierung des Dimethylethers im nächsten Schritt synthetisch zugänglich gemacht und dementsprechend optimiert werden (Schema 4.8.8).



Schema 4.8.8: Deprotonierung von DME mittels *tert*-Butyllithium und *sec*-Butyllithium. Die einzelnen Verbindungen des Reaktionsgemisches wurden über die Massenspektren der Verbindungen im Gaschromatogramm zugeordnet. Reaktionsbedingungen A: 1.00 mL DME, T_1 = –80 °C, T_2 = –80 °C; B: t = 1 h, T_1 = –80 °C, T_2 = –80 °C; C: 1.00 mL DME, t = 1 h. Die Verhältnisse wurden durch Integration der Flächen im Gaschromatogramm erhalten und stellen beobachtbare Trends, jedoch keine absoluten qualitativen Werte, dar.

Dazu wurde in einem ersten Schritt die Deprotonierung von Dimethylether mit *sec*- und *tert*-Butyllithium bei –80 °C für eine Stunde durchgeführt und anschließend Phenyldimethylchlorsilan bei –80 °C als Elektrophil hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend mittels GC/EI-MS untersucht (Schema 4.8.8, Diagramm A, Eintrag 1 und 2). In dem Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches konnten verschiedene Signale beobachtet werden, die mit Hilfe der jeweiligen Massenspektren verschiedenen Abfangprodukten zugeordnet wurden. Für Details zur Zuordnung, siehe Kapitel 6.2.10.2.1.

Als Hauptprodukt konnte in beiden Gaschromatogrammen das Produkt **370** beobachtet werden. Dieses entspricht nicht dem erwarteten Produkt **375**, sondern ist anscheinend durch eine Umlagerungsreaktion aus **375** entstanden. Weitere Details zur Umlagerungsreaktion werden weiter unten besprochen. Die Zuordnung der Struktur der Regioisomere **370** und **375** zum Massenspektrum erfolgte durch einen Vergleich zum Substitutionsprodukt von Phenyldimethylchlorsilan mit Ethanol. Trotz der beobachteten Umlagerungsreaktion wird die Bildung von **370** hier als Indikator für die Deprotonierung von DME bewertet und auch in den folgenden Experimenten als solches behandelt.

Weiterhin konnten die Abfangprodukte **371** und **372** beobachtet werden, die hier in erster Näherung auf die Reaktion des Chlorsilans mit Wasser zurückgeführt werden. So entsteht **371**, wenn ein Überschuss des Chlorsilans verwendet wurde, das bspw. beim Präparieren des GC-Vials in Kontakt mit Feuchtigkeit kommt. Das Siloxan **372** ist auf die Kondensationsreaktion von zwei Molekülen **371** zurückzuführen. Außerdem wurden die Abfangprodukte der Lithiumalkyle *sec*- bzw. *tert*-Butyllithium mit Phenyldimethylchlorsilan beobachtet. Es kann also kein vollständiger Umsatz der Deprotonierungsreaktion beobachtet werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionszeit auf fünf Stunden bei –80 °C führte unter Verwendung von *tert*-Butyllithium nicht zu einem gesteigerten Umsatz (siehe Schema 4.8.8, Diagramm A, Eintrag 3).

Daher wurde in einem nächsten Schritt die Temperatur der Deprotonierungsreaktion erhöht (Schema 4.8.8, Diagramm C). Im Vergleich zu den Referenzexperimenten (Eintrag 1 und 2 in jedem Diagramm) ist gut erkennbar, dass bei der Erhöhung der Temperatur die Verbindung **370** nicht gebildet wird. Stattdessen wird bei einem geringeren Umsatz die Verbindung **376** als nächste Hauptspezies gebildet (Schema 4.8.8, Diagramm C, jeweils Eintrag 1 & 2 für *sec*- bzw. *tert*-Butyllithium). Die Analyse der Massenspektren lässt auf eine um eine CH_2-Gruppe verlängerte Verbindung schließen, während die Si–O-Bindung erhalten bleibt (m/z-Fragment von 137). Die Entstehung dieser Verbindung wird später genauer diskutiert. Bereits hier soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Bildung der Verbindung **376** nicht von der Reaktionstemperatur der Deprotonierung, sondern der Reaktionstemperatur der Abfangreaktion abhängt. Dies ist ein erster Hinweis, dass die Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen unabhängig von Dimethylether und stattdessen auf das verwendete Elektrophil zurückzuführen sind. So wurde trotz Deprotonierung mit *sec*-Butyllithium bzw. *tert*-Butyllithium bei –80 °C nach Umsetzen mit dem Elektrophil Phenyldimethylchlorsilan bei Raumtemperatur die Bildung des Produkts **370** nicht beobachtet, sondern stattdessen **376** erneut als Hauptspezies identifiziert (Schema 4.8.8, Diagramm C, Eintrag 3 für *sec*- bzw. *tert*-Butyllithium).

Da die Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht zur Erhöhung des Anteils des Produkts **370** führte, wurde anschließend die Konzentration der Reaktionslösung variiert (Schema 4.8.8, Diagramm B). Die Verringerung der Konzentration in der Reaktionslösung durch ein höheres Volumen von DME (Eintrag 1 und 2) führte zu einer Verringerung des Umsatzes. Die Verringerung der Konzentration der Reaktionslösung durch Zugabe von 2.00 mL

Dimethoxymethan hingegen führte zu einer Erhöhung des Umsatzes des Lithiumalkyls (*tert*-Butyllithium) und Erhöhung des Anteils des Produkts **370** im Reaktionsgemisch, insbesondere unter Vernachlässigung des Silanols **371**, das voraussichtlich durch die Abfangreaktion selbst entsteht.

Dimethoxymethan wurde als Lösungsmittel gewählt, da bereits in frühen Studien von *Schöllkopf et al*. beobachtet wurde, dass die Bildung von Methoxymethyllithium (**117**) aus Chlormethyl-methylether in Dimethoxymethan erfolgreich verläuft, in THF und Diethylether hingegen nicht (siehe Kapitel 2.3.2).[249] Außerdem beobachteten sie, dass **117** in Dimethoxymethan bei –70 °C stabil ist, aber bei 0 °C zerfällt. Die direkte Metallierung von Dimethylether mit Butyllithium (wahrscheinlich ist *n*-Butyllithium gemeint) gelang den Autoren jedoch nicht. Aus diesen Studien und den hier gemachten Beobachtungen zum Einfluss des Dimethoxymethans auf die Reaktion wird hier geschlussfolgert, dass die Verwendung von Dimethoxymethan sowohl einen positiven Einfluss auf die Deprotonierung des DMEs als auch auf die Stabilisierung des gebildeten Methoxymethyllithiums hat. Da die Festkörperstruktur der hier verwendeten Lithiumalkyle mit Dimethoxymethan bisher unbekannt sind, sollte in einem nächsten Schritt das gebildete Aggregat mit Dimethoxymethan untersucht werden, um so wahrscheinliche reaktive Spezies für die Deprotonierung von DME zu identifizieren.

Dazu wurde *tert*-Butyllithium (mit bzw. ohne Dimethylether) in Dimethoxymethan gelöst und bei –80 °C über Nacht gelagert. Daraufhin wurde die Bildung farbloser Kristalle beobachtet, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Abbildung 4.8.6). Für Details zum experimentellen Vorgehen, siehe Kapitel 6.2.10.2.2.

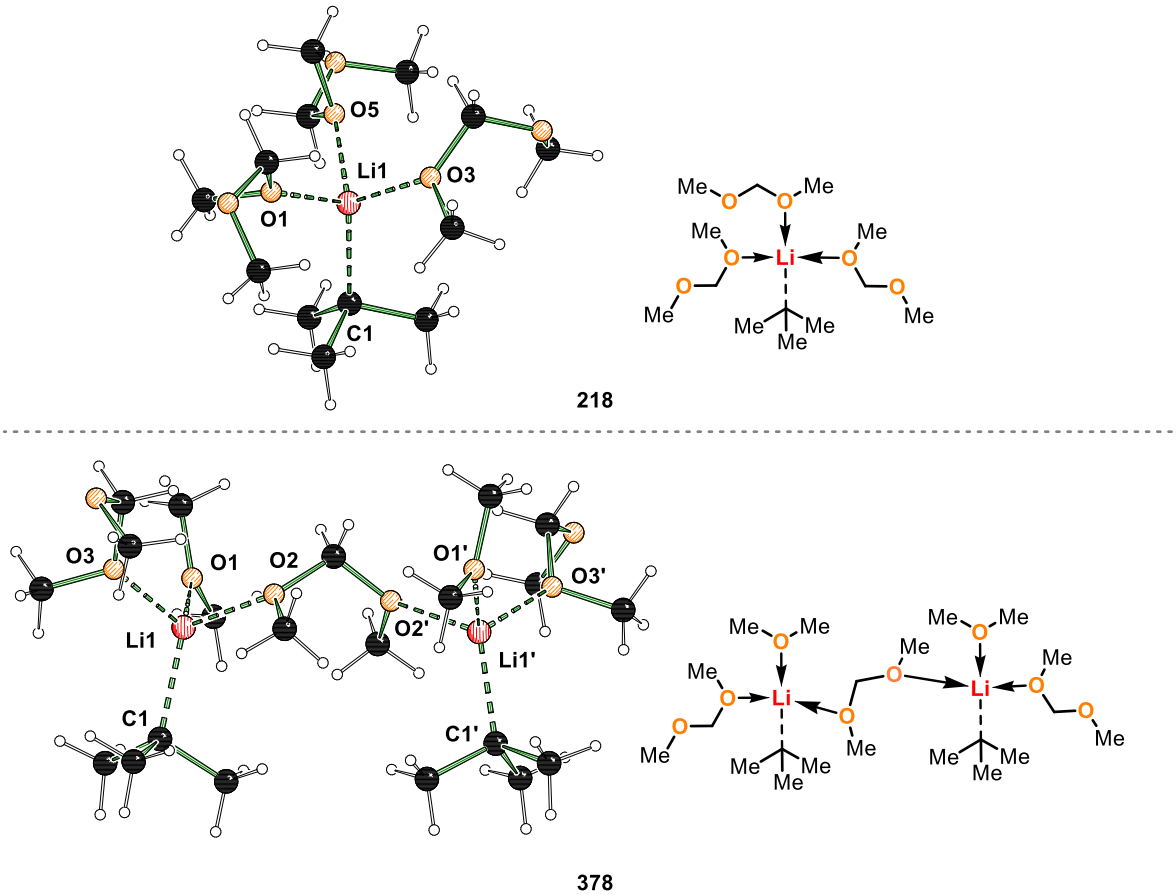


Abbildung 4.8.6: Festkörperstrukturen der Verbindungen **218** und **378**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **218**: Li1–C1 2.135(2), Li1–O1 2.0244(19), Li1–O3 1.9943(19), Li1–O5 1.9946(19). Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **378**: Li1–C1 2.163(3), Li1–O1 1.989(2), Li1–O2 2.076(3), Li1–O3 2.020(2); ' 1–x, y, 0.5–z.

Verbindung **218** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem und Verbindung **378** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ im monoklinen Kristallsystem.

Trotz Kristallisationsbedingungen, die ähnlich zu den Reaktionsbedingungen der Deprotonierung sind, konnten hier keine Festkörperstrukturen mit deprotoniertem Dimethylether erhalten werden. Stattdessen wurden „monomere“ Aggregate (in Bezug auf das Lithiumalkyl) von *tert*-Butyllithium mit Dimethoxymethan/DME erhalten.

In Verbindung **218** wird das Lithiumzentrum des *tert*-Butyllithiums durch drei Sauerstoff-Donorzentren von drei verschiedenen Dimethoxymethan-Liganden koordiniert. In Analogie zu Verbindung **161** (siehe Kapitel 4.1.4) können auch hier die Sauerstoffzentren eines Dimethoxymethans nicht chelatisierend koordinieren. Ein Li–O-Kontakt ist ca. 0.03 Å verlängert im Vergleich zu den übrigen Li–O-Kontakten. Die Li–C-Bindungslänge ist mit ca. 2.13 Å etwa 0.02 bis 0.03 Å kürzer als in dem vergleichbaren Monomer von *tert*-Butyllithium mit Dimethylether, das im vorherigen Kapitel vorgestellt wurde. Dies deutet auf einen schlechter koordinierenden DMM-Liganden, im Vergleich zum DME-Liganden hin, was bspw. auf den größeren sterischen Anspruch zurückzuführen sein könnte.

Das Vorliegen von *tert*-Butyllithium mit DMM als monomeres Aggregat lässt dennoch auf gute Donoreigenschaften des DMM schließen. Auch NMR-Untersuchungen der Aggregatgröße von Lithiumalkylen mit Dimethoxymethan zeigten vergleichsweise kleine Aggregate, die auf einen ähnlichen Deaggregierungsgrad der Lithiumalkyle wie mit THF hindeuten. Ein Tetramer mit *n*-Butyllithium und ein Dimer mit Phenyllithium wurden gefunden.[341] Daraus ableitend lässt sich eine hohe Reaktivität der Lithiumalkyle in DMM schlussfolgern, vergleichbar zu den Verbindungen mit THF oder DME.

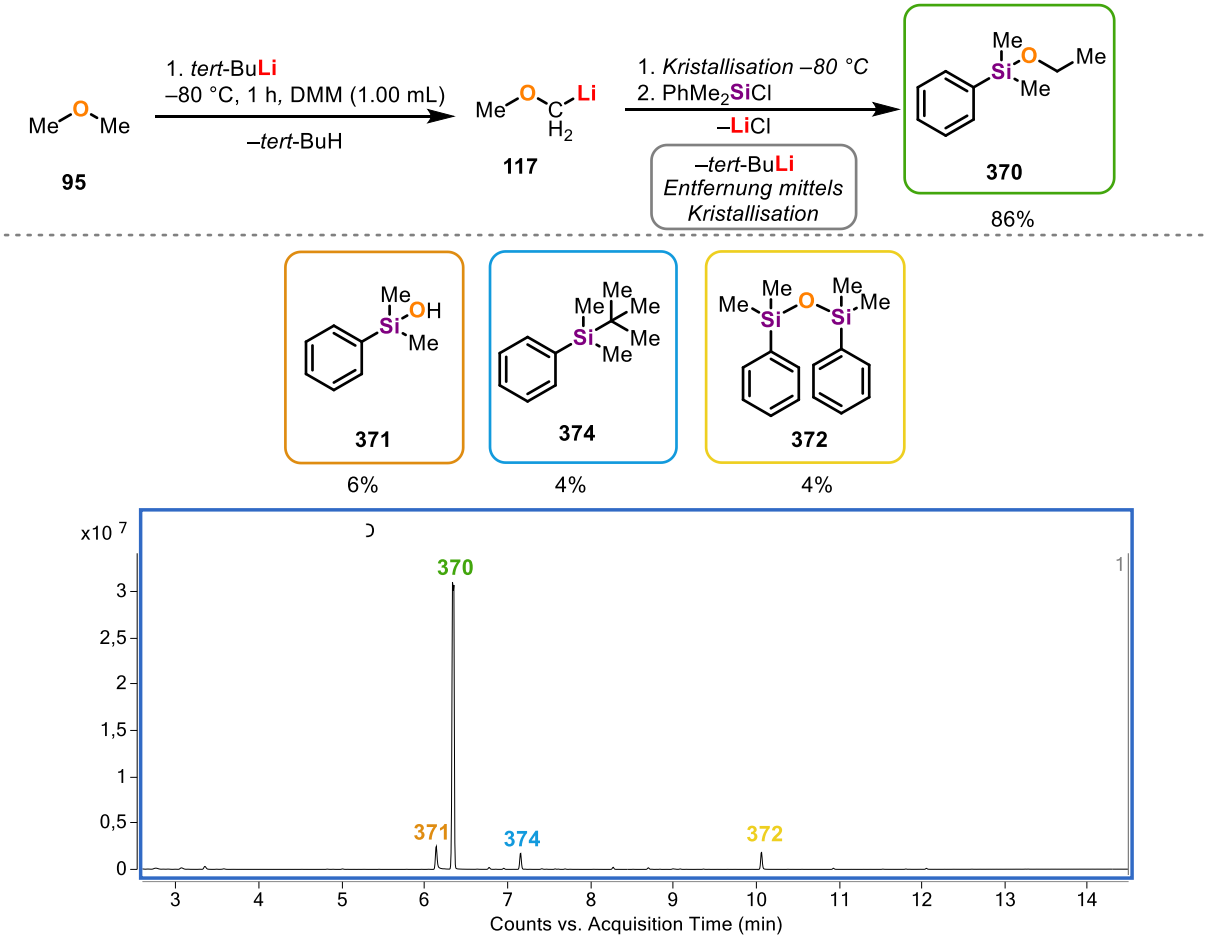
In Gegenwart von DME wurde die Festkörperstruktur **378** beobachtet. Hier wird das Lithiumkation jedoch durch zwei Sauerstoffzentren von zwei Dimethoxymethan-Liganden und einem Sauerstoffzentrum eines Dimethylether-Liganden koordiniert. Außerdem überbrückt einer der beiden Dimethoxymethan-Liganden zwei verschiedene *tert*-Butyllithium-Monomere durch die beiden Sauerstoffzentren des Liganden. Die Li–C-Bindungslänge entspricht mit ca. 2.16 Å der Bindungslänge des *tert*-Butyllithium-Monomers mit ausschließlich Dimethylether-Liganden. Die Werte der Li–O-Abstände zeigen eine hohe Varianz von ca. 1.99 Å, 2.02 Å und 2.08 Å. Der aufgeweitete Li–O-Abstand mit 2.08 Å kann dabei dem überbrückend koordinierenden Dimethoxymethan-Liganden zugeordnet werden und ist vermutlich auf die sterische Abschirmung der beiden monomeren *tert*-Butyllithium-Aggregate zurückzuführen.

Die hier kristallisierte Verbindung **378** könnte eine Spezies vor der Deprotonierung von DME in DMM darstellen. Sowohl der Austausch eines DMM-Liganden von Verbindung **218** durch DME, als auch die Annäherung eines zweiten Lithiumalkyls durch die Vorkoordination durch einen überbrückenden DMM-Liganden werden so dargestellt. So wäre zum einen denkbar, dass die Deprotonierung von DME nach dem Liganden-Austausch eines DMM-Liganden zu DME möglich ist. Diese Variante wurde bereits in Schema 4.8.4 mittels quantenchemischer Berechnungen für das *tert*-Butyllithium·3DME-Monomer betrachtet und sollte in zukünftiger Forschung für ein analoges Aggregat mit DMM näher untersucht werden. Auch die Deprotonierung von DME durch ein weiteres, angenähertes *tert*-Butyllithium-Monomer erscheint nach Erhalt von Verbindung **378** denkbar. Auch dieser Reaktionsweg könnte in zukünftigen Studien mittels DFT-Rechnungen evaluiert werden.

Die (in Bezug auf das Carbanion) monomeren Spezies **218** und **378** beweisen die hohe Reaktivität von *tert*-Butyllithium (und vermutlich auch *sec*-Butyllithium) in DMM-Lösung, was

eine Voraussetzung für die experimentell beobachtete Deprotonierung von DME in Dimethoxymethan bei kalten Temperaturen ist. Zudem ist denkbar, dass DMM die Stabilisierung des Methylmethoxylithiums (**117**) ermöglicht. In der Festkörperstruktur des gemischten Aggregats von *sec*-Butyllithium mit Methylmethoxylithium (**117**) ist das reagierende Lithiumalkyl eingebaut. Dies könnte den nicht vollständigen Reaktionsumsatz der Deprotonierung auch bei hohen Reaktionszeiten erklären (Schema 4.8.8). Durch Verwendung von DMM jedoch könnte ein anderes Aggregat gebildet werden, dass das Methoxymethyllithium ohne Anwesenheit von *sec*- bzw. *tert*-Butyllithium stabilisiert und die Lithiumalkyle somit für die Deprotonierungsreaktion zur Verfügung stehen. Versuche, dieses Aggregat in der hier vorliegenden Arbeit zu isolieren, scheiterten und sollten in zukünftiger Forschung angestrebt werden.

Aufgrund der guten Kristallisation von verschiedenen Kombinationen von *tert*-Butyllithium mit DMM- und DME-Liganden entsprechend der Strukturen **140**, **218** und **378** sollte die Selektivität der Deprotonierungsreaktion von DME durch die Abtrennung des *tert*-Butyllithiums aus der Reaktionslösung weiter erhöht werden (Schema 4.8.9).



Schema 4.8.9: Weitere Optimierung der Selektivität der Deprotonierung von DME durch Kristallisation von unreagiertem *tert*-Butyllithium. Reaktionsgleichung (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionslösung nach Umsetzen mit dem Elektrophil Phenyldimethylchlorsilan (unten). Die Prozent-Angaben sind auf Integration der Flächen im Gaschromatogramm (GC/EI-MS) zurückzuführen und sollen keine absoluten Zahlenwerte, sondern einen Trend wiedergeben.

Dabei wurde die Deprotonierung von DME in DMM mit *tert*-Butyllithium durchgeführt (T = –80 °C, t = 1 h, V(DMM) = 1.00 mL) und die Reaktionslösung anschließend bei –80 °C über Nacht gelagert. Farblose Kristalle konnten beobachtet werden, woraufhin die Mutterlauge

abgetrennt und mit dem Elektrophil Phenyldimethylchlorsilan umgesetzt wurde. Die Kristalle, bei denen es sich um die Verbindung **218** handelte, wurden verworfen. Eine anschließende Untersuchung der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS zeigte eine hohe Anreicherung von dem Produkt **370** mit geringem Anteil des Abfangprodukts **374**, das durch nicht umgesetztes Lithiumalkyl gebildet wird. Das Produkt **370** wird hier erneut als Indikator für eine erfolgreiche Deprotonierung angesehen. Durch diese Methode kann also nicht-reagiertes *tert*-Butyllithium aus dem Reaktionsgemisch mittels Kristallisation abgetrennt werden.

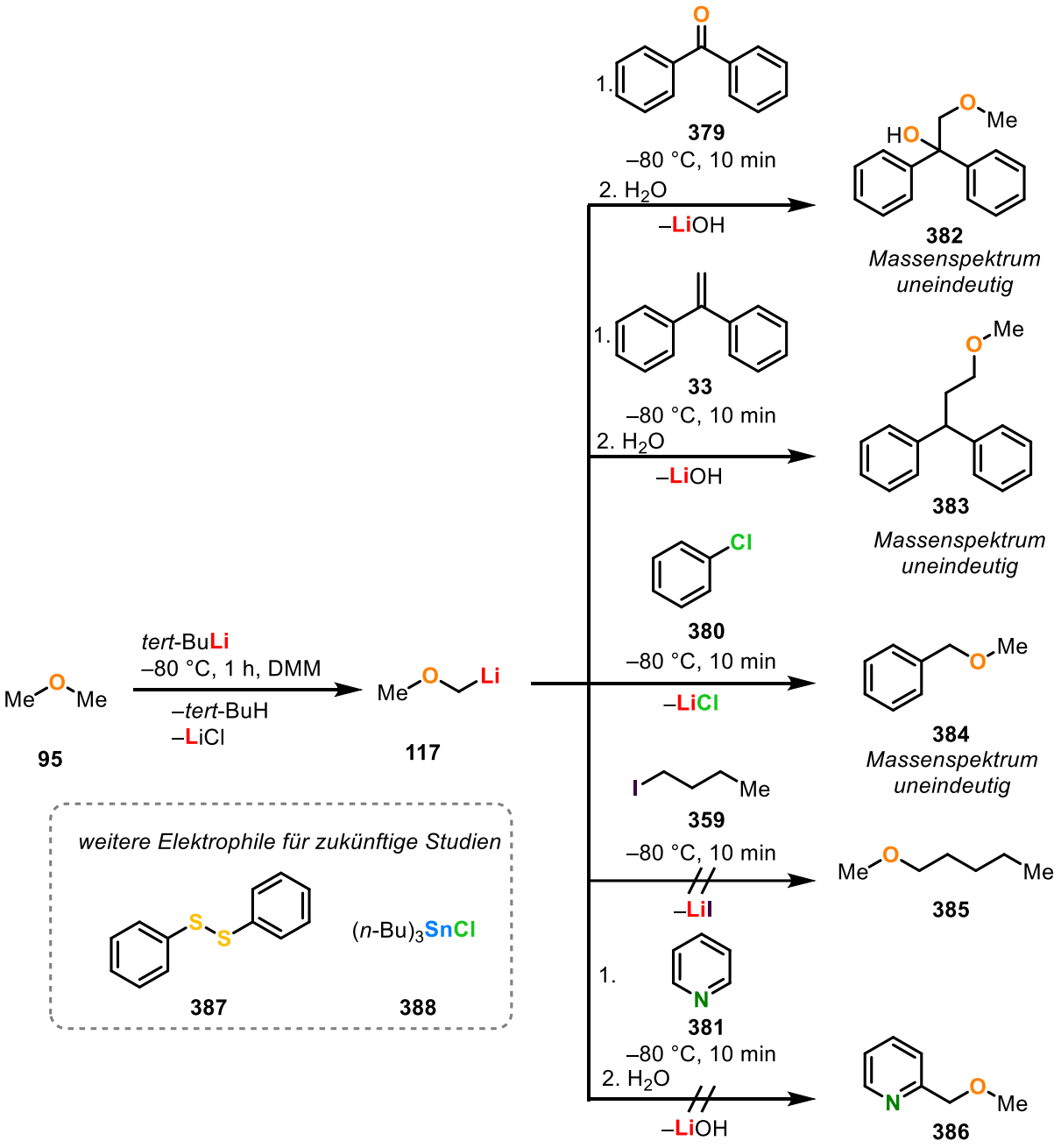
Trotz der hohen Anreicherung von Verbindung **370** gelang keine Isolation aus dem Reaktionsgemisch, da es zu weiteren Umlagerungen und Zersetzungsreaktionen unter Bildung von **371**, **372** und **376** auch nach Beendigung der Reaktion kommt. Insbesondere nach Temperaturen von über –60 °C und erhöhten Konzentrationen (z.B. durch Einengung des Lösungsmittels) ist Verbindung **370** nicht mehr im Reaktionsgemisch nachweisbar. Da die Umlagerungen also auch in der Abwesenheit des deprotonierten Dimethylether stattfinden, können diese eindeutig auf die Verwendung des Elektrophils zurückgeführt werden.

Verschiedene Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen von Silanen mit Substituenten mit Sauerstoff-Funktionalität (Si–C–O wie im erwarteten Produkt **375**), wie bspw. *Brook*-Umlagerungen, sind bekannt.[342] Dennoch konnte die Zersetzung des Silylmethylethers **375** nicht eindeutig einer bekannten Umlagerungsreaktion zugeordnet werden. Die durchgeführte Zersetzungsreaktion wurde zusätzlich in Gegenwart von Cyclohexen durchgeführt. Da sich kein Norcaran durch Addition eines Carbens an die Doppelbindung bildet, kann vermutlich zumindest die Zersetzung/Umlagerung über ein Carben ausgeschlossen werden. Die Untersuchung der Zersetzung von **375** sollte in zukünftiger Forschung weiter fortgesetzt werden, um diese Reaktion nachvollziehen zu können.

Aufgrund der Instabilität der Produkte des deprotonierten Dimethylethers mit Phenyldimethylchlorsilan wurden in einem nächsten Ansatz andere Abfangreagenzien gewählt, um zum einen die Abfangprodukte chemisch vollständig analysieren zu können und zum anderen, um den synthetischen Nutzen der Deprotonierung von DME zu evaluieren. So könnte das CH_3–O–CH_2-Fragment leicht in verschiedene Substrate eingebaut werden.

Es wurden Elektrophile [Benzophenon (**379**), 1,1-Diphenylethen (**33**), Chlorbenzol (**380**), 1-Iodbutan (**359**), Pyridin (**381**)] mit verschiedenen funktionellen Gruppen gewählt, die in unterschiedlichen Reaktionstypen mit Lithiumalkylen reagieren (Schema 4.8.10).

In keiner der durchgeführten Reaktionen mit anderen Elektrophilen konnten Peaks im Gaschromatogramm gefunden werden, die mittels des Massenspektrums eindeutig den gewünschten Produkten zugeordnet werden können. Während unter Verwendung von 1-Iodbutan (**359**) und Pyridin (**381**) die Bildung der entsprechenden Abfangprodukte ausgeschlossen werden kann, wurden in den Gaschromatogrammen nach Umsetzung mit den Elektrophilen Benzophenon (**379**), 1,1-Diphenylethen (**33**) und Chlorbenzol (**380**) Signale beobachtet, die möglicherweise den Produkten **382**, **383** und **384** zugeordnet werden könnten. Der Massenpeak der Verbindungen wurde jedoch nicht beobachtet. In zukünftiger Forschung könnte die Untersuchung mit einer sanfteren Ionisierungsmethode wiederholt werden. Zusätzlich ist anzumerken, dass die hier erhaltenen Gaschromatogramme nicht die hohe Selektivität bezüglich eines Produkts zeigten, wie durch Umsetzen mit dem Elektrophil Phenyldimethylchlorsilan erzielt werden konnte. In weiteren Studien sollten daher zusätzlich auch die klassischen Elektrophile wie Diphenyldisulfid (**387**) oder Tributylzinnchlorid (**388**) verwendet werden.



Schema 4.8.10: Reaktionsgleichungen zur *in situ* Umsetzung von Methoxymethyllithium (**117**) mit verschiedenen Elektrophilen.

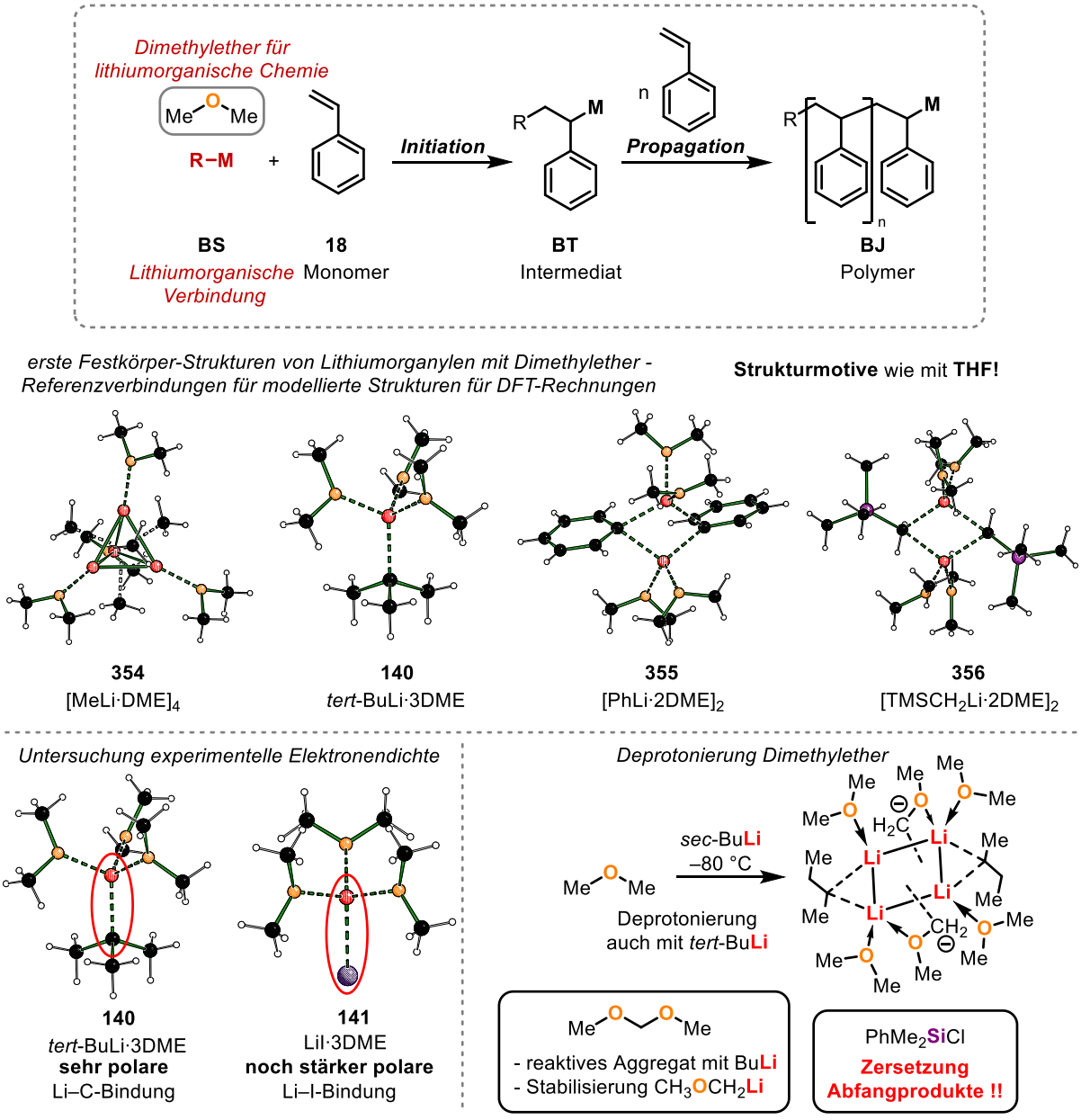
Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit die Deprotonierung von DME mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie verfolgt (siehe Kapitel 6.2.10.2.4). Es konnten jedoch keine Schwingungsbanden beobachtet werden, die die eindeutige Identifizierung des Methoxymethyllithiums im Gegensatz zum DME ermöglichen.

Auch die Untersuchung der Deprotonierung von DME mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde durchgeführt (siehe Kapitel 6.2.10.2.5). Dazu wurden Kristalle der Verbindung *tert*-Butyllithium·3DME (**140**) in Toluol-d_8 gelöst und die Probe in Intervallen von 10 °C beginnend bei –80 °C bis –40 °C vermessen. Es konnte jedoch weder ein temperaturabhängiger Verlauf der relativen Intensitäten verschiedener Signale beobachtet werden noch ein Signal gefunden werden, welches den Protonen am carbanionischen Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Hier wird vermutet, dass die Stöchiometrie von

tert-Butyllithium zu DME von den Kristallen von **140** zu einer stabilen Verbindung entsprechend dieses Aggregats in Lösung führt. In weiterer Forschung sollten Bedingungen gefunden werden, die der Untersuchung der Deprotonierung von DME in DMM nahekommen und gleichzeitig eine NMR-spektroskopische Untersuchung zulassen.

Kann Dimethylether im Kontext der lithiumorganischen Chemie nicht nur als Modell-Ligand sondern auch experimentell verwendet werden?

In diesem Kapitel wurde Dimethylether als Ligand und Lösungsmittel für lithiumorganische Verbindungen eingeführt.



Schema 4.8.11: Fazit dieses Kapitels.

Verschiedene Festkörperstrukturen von kommerziell verfügbaren Lithiumalkylen mit Dimethylether zeigten, dass DME zur Bildung von ähnlichen Strukturmotiven führt wie THF, allerdings andere Aggregate gebildet werden als mit Diethylether. Daher muss evaluiert werden, ob die quantenchemische Modellierung von Lithiumorganyl-Aggregaten mit

Diethylether in jedem Fall zweifelsfrei mit Dimethylether möglich ist und zu richtigen Ergebnissen führt. Außerdem wurde beobachtet, dass Dimethylether aufgrund seiner kleinen Molekülgröße in vielen Fällen zu einer hohen Kristallqualität mit wenig Fehlordnungen in den Strukturen führt. Daher konnten zwei hochaufgelöste Festkörperstrukturen von monomerem tert-*Butyllithium·3DME und Lithiumiodid·3DME erhalten werden. In Kooperation mit Dr. Regine Herbst-Irmer konnte so erstmalig die Bindungssituation der Li–C-Bindung durch experimentelle Elektronendichte-Studien mit einer klassisch polaren Bindung (Li–I) verglichen werden und so neue Einblicke in die Bindungssituation erhalten werden. Auch wurde beobachtet, dass die Li–O-Bindungen auf die Bindungssituation der Li–X-Bindung „reagieren" und so in ihrer Bindungslänge variieren.*

In einem zweiten Teil konnte die Deprotonierung von Dimethylether untersucht werden. Es wurden zwei Festkörperstrukturen erhalten, in denen Dimethylether deprotoniert vorliegt. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde Dimethoxymethan als nützliches Lösungsmittel identifiziert und dessen Einfluss auf die Deprotonierung durch erste Festkörperstrukturen evaluiert. In weiterer Forschung sollten beobachtete Zersetzungsreaktionen der Produkte nach Abfang mit Phenyldimethylchlorsilan untersucht und verstanden werden und die Deprotonierungsreaktion von DME auf die Verwendung weiterer Elektrophile ausgeweitet werden.

Tabelle 4.8.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **354** und **140**.

	354	**140 (AIM)**[1]	**140 (MM)**[1]	**140 ($P\bar{1}$)**
Empirische Formel	$C_{11.76}H_{35.27}Cl_{0.24}Li_4O_4$	$C_{10}H_{27}LiO_3$	$C_{10}H_{27}LiO_3$	$C_{10}H_{27}LiO_3$
Formelmasse [g/mol]	277.12	202.25	202.25	202.25
Temperatur [K]	100(2)	100.00	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	trigonal	trigonal	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$P\bar{1}$
a [Å]	14.292(3)	11.1321(3)	11.134(2)	8.377(2)
b [Å]	10.266(2)	11.1321(3)	11.134(2)	8.526(2)
c [Å]	14.363(3)	39.4601(18)	39.456(3)	11.294(3)
α [°]	90	90	90	88.61(2)
β [°]	100.30(2)	90	90	78.89(2)
γ [°]	90	120	120	64.95(3)
Zellvolumen [Å^3]	2073.4(7)	4234.9(3)	4235.9(11)	715.6(3)
Z	4	12	12	2
ρ_{calc} [g/cm^3]	0.888	0.952	0.952	0.939
μ [mm^{-1}]	0.740	0.066	0.066	0.065
F(000)	616.0	1368.0	1368.0	228.0
Kristallgröße [mm^3]	0.988 × 0.693 × 0.538	1.432 × 1.257 × 1.106	1.432 × 1.257 × 1.106	0.286 × 0.278 × 0.153
Strahlung	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54178)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	8.038 - 144.748	4.702 - 104.468	4.702 - 104.434	3.682 - 70.388
Indexbereiche	–17 ≤ h ≤ 17, –12 ≤ *k* ≤ 12, –17 ≤ *l* ≤ 17	–24 ≤ h ≤ 24, –24 ≤ *k* ≤ 24, –87 ≤ *l* ≤ 87	–25 ≤ h ≤ 24, –24 ≤ *k* ≤ 24, –87 ≤ *l* ≤ 86	–10 ≤ h ≤ 13, –13 ≤ *k* ≤ 13, –18 ≤ *l* ≤ 18
Gemessene Reflexe	45146	600349	616185	60401
Unabhängige Reflexe	4090 [R_{int} = 0.0358, R_{sigma} = 0.0142]	5434 [R_{int} = 0.0357, R_{sigma} = 0.0039]	5658 [R_{int} = 0.0389, R_{sigma} = 0.0045]	6345 [R_{int} = 0.0519, R_{sigma} = 0.0258]
Daten/Restraints/Parameter	4090/689/328	5434/0/79	5658/0/174	6345/0/136
Goodness-of-fit an F^2	1.042	1.067	1.163	1.040
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0547, wR_2 = 0.1576	R_1 = 0.0303, wR_2 = 0.0990	R_1 = 0.0180, wR_2 = k.A.	R_1 = 0.0391, wR_2 = 0.1102
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0579, wR_2 = 0.1610	R_1 = 0.0339, wR_2 = 0.1031	R_1 = 0.0210, wR_2 = 0.0400	R_1 = 0.0581, wR_2 = 0.1195
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.18/–0.17	0.36/–0.20	k.A./k.A.	0.32/–0.17

[1] Die in der Arbeit verwendeten Bindungslängen wurden nach der Multipol-Verfeinerung erhalten. Die Daten zur AIM-Verfeinerung sind zur Vollständigkeit mitangegeben.

Tabelle 4.8.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **355**, **356**, **357** und **362**.

	355	**356**	**357**	**362**[1]
Empirische Formel	$C_{20}H_{34}Li_2O_4$	$C_{16}H_{46}Li_2O_4Si_2$	$C_6H_{22}ILiO_5$	$C_{10}H_{10}LiOI$
Formelmasse [g/mol]	352.35	372.59	308.07	280.02
Temperatur [K]	150(2)	100(2)	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.553(2)	9.771(2)	12.0108(17)	7.0779(11)
b [Å]	9.961(2)	10.204(2)	8.0404(9)	8.8430(10)
c [Å]	12.474(3)	14.896(3)	14.946(3)	14.341(2)
α [°]	95.32(2)	70.16(2)	90	90
β [°]	95.79(2)	80.80(3)	106.343(7)	96.127(5)
γ [°]	100.26(2)	69.19(2)	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1154.6(4)	1304.6(5)	1385.1(4)	892.5(2)
Z	2	2	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.013	0.948	1.477	2.084
μ [mm^{-1}]	0.067	0.148	2.304	3.534
F(000)	384.0	416.0	616.0	536.0
Kristallgröße [mm^3]	0.402 × 0.268 × 0.182	0.92 × 0.312 × 0.026	0.834 × 0.621 × 0.476	0.1 × 0.1 × 0.1
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.182 - 54.126	4.464 - 66.432	5.808 - 54.99	5.42 - 52.812
Indexbereiche	–12 ≤ h ≤ 12, –12 ≤ *k* ≤ 12, –15 ≤ *l* ≤ 15	–14 ≤ h ≤ 15, –5 ≤ *k* ≤ 15, –22 ≤ *l* ≤ 22	–15 ≤ h ≤ 15, –9 ≤ *k* ≤ 10, –19 ≤ *l* ≤ 19	–8 ≤ h ≤ 8, –10 ≤ *k* ≤ 10, –16 ≤ *l* ≤ 17
Gemessene Reflexe	29501	69802	8085	5763
Unabhängige Reflexe	8768 [R_{int} = 0.0420, R_{sigma} = 0.0311]	9959 [R_{int} = 0.0459, R_{sigma} = 0.0295]	3089 [R_{int} = 0.0433, R_{sigma} = 0.0490]	1810 [R_{int} = 0.1232, R_{sigma} = 0.1224]
Daten/Restraints/Parameter	8768/0/244	9959/0/247	3089/0/127	1810/0/77
Goodness-of-fit an F^2	1.024	1.063	1.173	1.135
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0513, wR_2 = 0.1225	R_1 = 0.0384, wR_2 = 0.0882	R_1 = 0.0381, wR_2 = 0.0815	R_1 = 0.0812, wR_2 = 0.1741
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0759, wR_2 = 0.1381	R_1 = 0.0538, wR_2 = 0.0966	R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.0874	R_1 = 0.1442, wR_2 = 0.2145
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.30/–0.20	0.40/–0.23	0.99/–0.84	1.06/–1.24

[1] Messung nur zur Bestimmung der Atomkonnektivität.

Tabelle 4.8.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **141**.

	141 (AIM)[1]	**141 (MM)[1]**	**141 (*P*3c1)**
Empirische Formel	$C_6H_{18}ILiO_3$	$C_6H_{18}ILiO_3$	$C_6H_{18}ILiO_3$
Formelmasse [g/mol]	272.04	272.04	272.04
Temperatur [K]	100.00	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P3c1$
a [Å]	6.6311(9)	6.639(2)	11.277(2)
b [Å]	12.3040(17)	12.311(3)	11.277(2)
c [Å]	7.7920(11)	7.787(2)	16.258(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	111.988(2)	112.06(2)	90
γ [°]	90	90	120
Zellvolumen [Å^3]	589.50(14)	589.9(3)	1790.5(7)
Z	2	2	6
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.533	1.532	1.514
μ [mm^{-1}]	2.684	2.682	2.651
F(000)	268.0	268.0	804.0
Kristallgröße [mm^3]	0.1 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.1 × 0.1	0.286 × 0.278 × 0.153
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	5.638 - 126.12	5.644 - 125.356	4.17 - 90.73
Indexbereiche	–16 ≤ h ≤ 16, –30 ≤ k ≤ 30, –19 ≤ l ≤ 19	–16 ≤ h ≤ 16, –30 ≤ k ≤ 30, –19 ≤ l ≤ 19	–22 ≤ h ≤ 22, –22 ≤ k ≤ 22, –32 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	882726	716479	269147
Unabhängige Reflexe	9945 [R_{int} = 0.0474, R_{sigma} = 0.0051]	9972 [R_{int} = 0.0530, R_{sigma} = 0.0068]	10044 [R_{int} = 0.0489, R_{sigma} = 0.0172]
Daten/Restraints/Parameter	9945/0/91	9972/0/203	10044/1/107
Goodness-of-fit an F^2	1.199	1.422	1.009
Endgültige R-Werte [I>=2σ(I)]	R_1 = 0.0148, wR_2 = 0.0338	R_1 = 0.0090, wR_2 = k.A.	R_1 = 0.0214, wR_2 = 0.0344
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0163, wR_2 = 0.0354	R_1 = 0.0100, wR_2 = 0.0130	R_1 = 0.0465, wR_2 = 0.0408
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	1.85/–2.33	k.A./k.A.	0.72/–0.93
Flack-Parameter	-	-	0.28(3)

[1] Die in der Arbeit verwendeten Bindungslängen wurden nach der Multipol-Verfeinerung erhalten. Die Daten zur AIM-Verfeinerung sind zur Vollständigkeit mitangegeben.

Tabelle 4.8.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **363**, **364** und **365**.

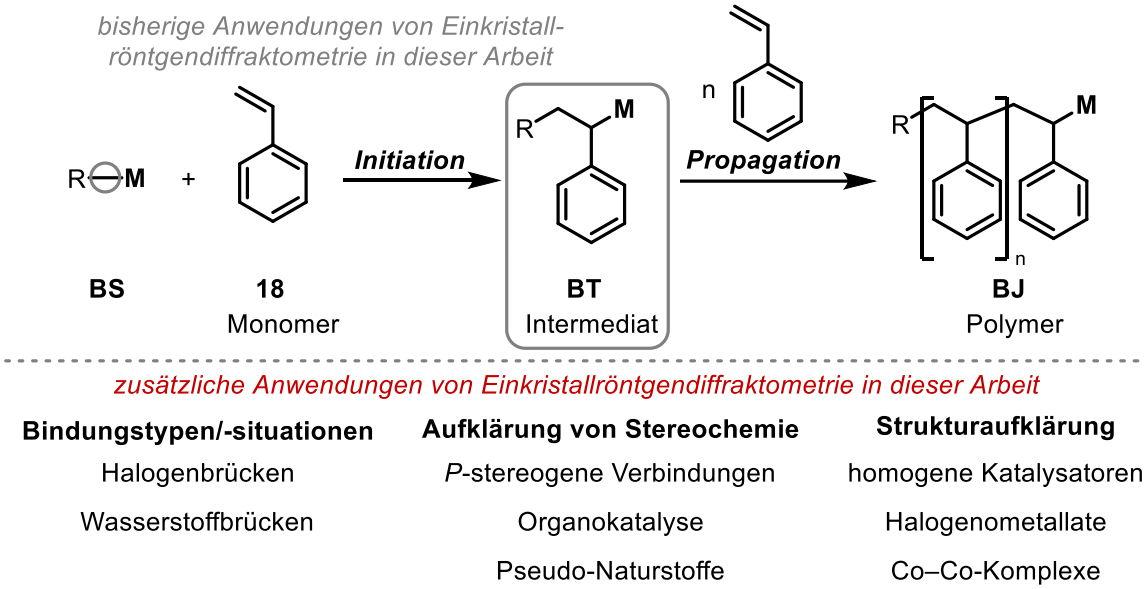
	363	**364**	**365**
Empirische Formel	$C_{16}H_{48}Cl_4Li_4O_8$	$C_8H_{24}Br_2Li_2O_4$	$C_{20}H_{52}Li_4O_6$
Formelmasse [g/mol]	538.10	357.97	416.37
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	15.1778(11)	6.8459(14)	8.179(3)
b [Å]	11.4091(8)	8.7128(18)	17.253(4)
c [Å]	19.2725(14)	13.816(3)	10.582(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	109.554(2)	94.884(6)	109.821(13)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	3144.8(4)	821.1(3)	1404.8(7)
Z	4	2	2
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.137	1.448	0.984
μ [mm^{-1}]	0.406	2.642	0.066
F(000)	1152.0	360.0	464.0
Kristallgröße [mm^3]	0.482 × 0.368 × 0.322	0.412 × 0.181 × 0.108	0.571 × 0.489 × 0.234
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	AgKα (λ = 0.56086)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.174 - 61.24	4.366 - 42.27	4.722 - 64.982
Indexbereiche	–21 ≤ h ≤ 21, –16 ≤ *k* ≤ 16, –27 ≤ *l* ≤ 27	–8 ≤ h ≤ 8, –10 ≤ *k* ≤ 11, –17 ≤ *l* ≤ 17	–12 ≤ h ≤ 12, –26 ≤ *k* ≤ 26, –15 ≤ *l* ≤ 15
Gemessene Reflexe	302802	13431	54073
Unabhängige Reflexe	9680 [R_{int} = 0.0485, R_{sigma} = 0.0122]	1826 [R_{int} = 0.0584, R_{sigma} = 0.0370]	5073 [R_{int} = 0.0417, R_{sigma} = 0.0182]
Daten/Restraints/Parameter	9680/0/481	1826/0/120	5073/40/259
Goodness-of-fit an F^2	1.111	1.193	1.081
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0311, wR_2 = 0.0645	R_1 = 0.0496, wR_2 = 0.1214	R_1 = 0.0428, wR_2 = 0.1222
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0533, wR_2 = 0.0736	R_1 = 0.0593, wR_2 = 0.1259	R_1 = 0.0553, wR_2 = 0.1305
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.21/–0.18	1.11/–1.54	0.26/–0.16

Tabelle 4.8.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **366**, **218** und **378**..

	366	**218**	**378**
Empirische Formel	$C_{24}H_{66}Li_4N_6O_4$	$C_{13}H_{33}LiO_6$	$C_{21}H_{54}Li_2O_8$
Formelmasse [g/mol]	530.58	292.33	448.52
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	*ortho*rhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pbca*	$P2_1/c$	$C2/c$
a [Å]	8.4293(4)	12.5541(16)	22.112(17)
b [Å]	20.3405(10)	8.2517(8)	9.184(5)
c [Å]	20.7900(10)	17.9970(19)	14.880(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	92.425(5)	101.74(3)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	3564.6(3)	1862.7(4)	2959(3)
Z	4	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	0.989	1.042	1.007
μ [mm^{-1}]	0.502	0.649	0.073
F(000)	1184.0	648.0	1000.0
Kristallgröße [mm^3]	0.868 × 0.654 × 0.405	0.668 × 0.493 × 0.287	0.927 × 0.501 × 0.302
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	8.506 - 149.492	7.048 - 149.678	3.762 - 61.032
Indexbereiche	–10 ≤ h ≤ 8, –25 ≤ *k* ≤ 25, –25 ≤ *l* ≤ 25	–15 ≤ h ≤ 15, –10 ≤ k ≤ 9, –22 ≤ l ≤ 22	–31 ≤ h ≤ 30, –12 ≤ *k* ≤ 12, –21 ≤ *l* ≤ 18
Gemessene Reflexe	94434	70197	39017
Unabhängige Reflexe	3650 [R_{int} = 0.0412, R_{sigma} = 0.0111]	3811 [R_{int} = 0.0380, R_{sigma} = 0.0125]	4432 [R_{int} = 0.0627, R_{sigma} = 0.0374]
Daten/Restraints/Parameter	3650/6/278	3811/0/220	4432/0/153
Goodness-of-fit an F^2	1.033	1.058	1.038
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.1076	R_1 = 0.0450, wR_2 = 0.1282	R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.1223
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0384, wR_2 = 0.1089	R_1 = 0.0462, wR_2 = 0.1299	R_1 = 0.0786, wR_2 = 0.1345
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.27/–0.19	0.57/–0.24	0.24/–0.20

4.9. Weitere Einkristallröntgenstrukturanalysen

Innerhalb der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung von Festkörperstrukturen zur Studie der Struktur von reaktiven Organolithium-Verbindungen im Fokus. Dazu wurde die Einkristallröntgenstrukturanalyse als analytische Methode bisher bereits vielseitig genutzt. Sie ermöglichte nicht nur die strukturelle Aufklärung von Intermediaten der anionischen Polymerisation, sondern auch die Untersuchung der Bindungssituation von lithiumorganischen Verbindungen mittels experimenteller Elektronendichtestudien aufbauend auf hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturanalysen (Schema 4.9.1).



Schema 4.9.1: Übersicht über das Thema dieses Kapitels: Die Anwendung von Einkristallröntgenstrukturanlyse für Fragestellungen in verschiedenen chemischen Teildisziplinen; R = org. Subst.; M = Li, Na, K.

Die dazu bereits vorgestellten Möglichkeiten, die die Einkristallröntgenstrukturanalyse bietet, sind natürlich nicht auf Fragestellungen der Organolithium-Chemie begrenzt, sondern können zum Erkenntnisgewinn in allen möglichen chemischen Teildisziplinen beitragen. Daher werden in dem vorliegenden Kapitel weitere Einkristallröntgenstrukturanalysen vorgestellt, die (teilweise in Kooperation mit externen Kooperationspartnern) Fragestellungen aus verschiedensten Teilbereichen der chemischen Wissenschaften betreffen. Die Anwendungsfelder reichen dabei von der Untersuchung von Bindungstypen und deren Bindungssituationen nicht-kovalenter Wechselwirkungen über die Aufklärung und das Verständnis von Stereochemie in Liganden oder biologisch-relevanten Molekülen bis hin zur Strukturaufklärung von homogenen Katalysatoren oder anderen anorganischen Strukturmotiven. Allen Untersuchungen ist dabei gemein, dass durch die Anwendung der angeeigneten Analytik-Methode der Einkristallröntgenstrukturanalyse neue Erkenntnisse erhalten werden konnten.

4.9.1.1. Nicht-kovalente Wechselwirkungen

C. Y. Gao, **A. Schmidt**, R. Wang, C. Strohmann,* U. Englert,* S.-D. Li*. Fluxional Halogen Bonds Versus Interlayer Stacking – Theory Meets Experiment. *Chem. Eur. J.* **2025**, e02514.

A. Schmidt, M. Schöler, T. Szidat, F. Otte, U. Englert*, C. Strohmann*. Crystal Structures of Water and Tertiary Amines: Hydrates or Ice with a Twist? *Cryst. Growth Des.* **2025**, *25*, 3644–3653.

A. Schmidt, A. Krupp, J. Kleinheider, T. Binnenbrinkmann, R. Wang, U. Englert*, C. Strohmann*. The Halogen Bond to Etheric Solvents – Prototypic Molecules and Experimental Electron Density. *ACS Omega*, **2024**, *9,* 35037−35045.

Nicht-kovalente Wechselwirkungen sind auf eine anziehende Interaktion zwischen verschiedenen Atomzentren zurückzuführen. Sie sind dabei grundsätzlich schwächer als kovalente Wechselwirkungen, können jedoch alleine oder als summierte Wechselwirkungen in einem System einen wichtigen Beitrag zur Strukturgebung einer Verbindung darstellen. Neben ihrer allgegenwärtigen Rolle in biologischen Systemen, bspw. zur Proteinfaltung oder zum Design von Medikamenten, spielen sie auch eine wichtige Rolle zur Bindungsaktivierung in synthetischen oder (organo)katalytischen Anwendungen.[343]

Aus der Vielzahl der verschiedenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die von starken *Coulomb*-Anziehungskräften in ionischen Verbindungen bis zu schwachen *van-der-Waals*-Kräften reichen,[344] wird der Fokus in diesem Kapitel auf den sogenannten Halogenbrücken- und Wasserstoffbrücken-Bindungen liegen.

A) Halogenbrücken-Bindungen[345,346]

Halogenatome in Organohalogen-Verbindungen werden klassischerweise als elektronegative Regionen identifiziert. Dennoch sind verschiedene Verbindungen bekannt, in denen das Halogenatom als *Lewis*-Akzeptor fungiert und anziehende Wechselwirkungen mit bspw. *Lewis*-Basen ausbildet.[347] Dieser Effekt ist auf eine inhomogene Elektronendichte-Verteilung am Halogenatom zurückzuführen, dem sogenannten σ-Loch.[348] Mit steigender Polarisierbarkeit des Halogenatoms, also einem größeren Atom-Radius, steigt somit die Möglichkeit zur Ausbildung des σ-Lochs und somit zur Ausbildung von Halogenbrücken. Die Natur der Halogenbrücken-Wechselwirkung wurde dabei in der Literatur ausgiebig diskutiert und verschiedene Erklärungen, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen, Ladungs-Transfer-Wechselwirkungen oder Dispersions- und Polarisierungseffekten fußen, wurden gefunden.[347]

Auch diese Halogenbrücken-Wechselwirkungen spielen eine Rolle in biologischen Systemen. So sind bspw. die Thyroid-Hormone eine Klasse von natürlich halogenierten Hormonen, in denen I···O-Halogenbrücken einen wichtigen Beitrag zum Erkennungsprozess haben.[349] Auch für pharmazeutische Anwendungen werden Halogenbrücken-Bindungen genutzt.[347]

Für die gezielte Anwendung von Halogenbrücken-Wechselwirkungen ist ein genaues Verständnis über die strukturelle Vielfalt und die Gründe zur Ausbildung verschiedener Geometrien nötig. Unter diesem Gesichtspunkt bietet die Einkristallröntgenstrukturanalyse eine hilfreiche Möglichkeit verschiedene Strukturtypen von Halogenbrücken-Bindungen zu beobachten und deren Bildung zu evaluieren.

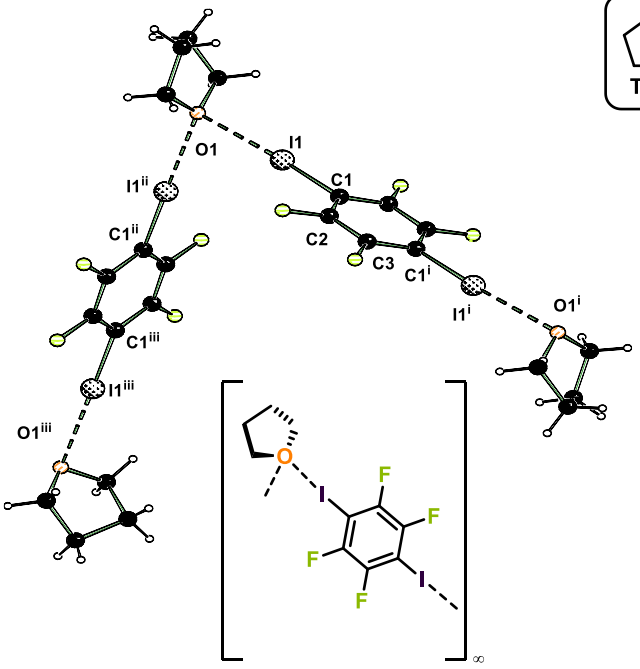
Was sind bestimmende Faktoren zur Ausbildung verschiedener Halogenbrücken-Geometrien?

In einer ersten Studie dieses Kapitels wurden in Kooperation mit *Anna Krupp* aus dem eigenen Arbeitskreis Halogenbrücken-Addukte von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**389**) als Halogenbrücken-donor und den verschiedenen Ethern MTBE, THF und DME (siehe Kapitel 4.8) als Halogenbrückenakzeptor hergestellt.[345] Nach Kristallisation bei –80 °C konnten die erhaltenen Kristalle mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 4.9.1).

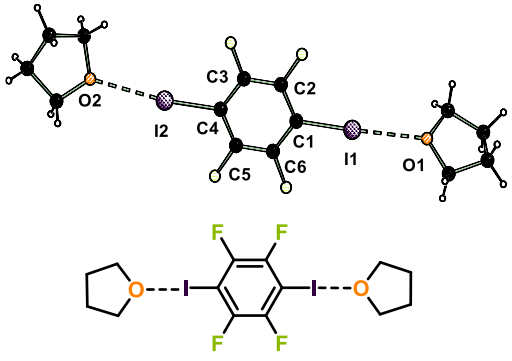
supramolekulare Kette mit Aktzeptor-bifurkierter Halogenbrücke
Stöchiometrie 1:1

molekulare terminale Halogenbrücke
Stöchiometrie 2:1

THF

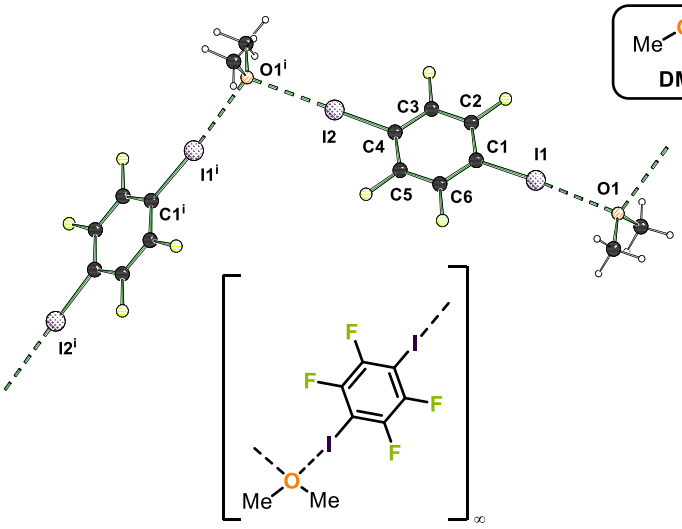


390

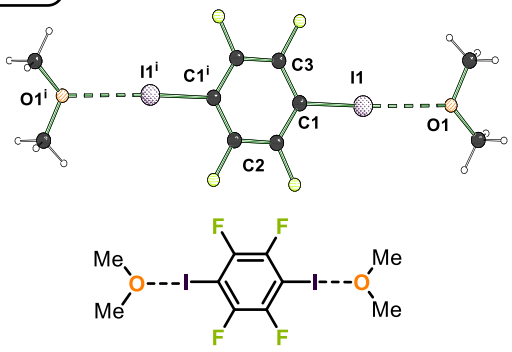


391

DME

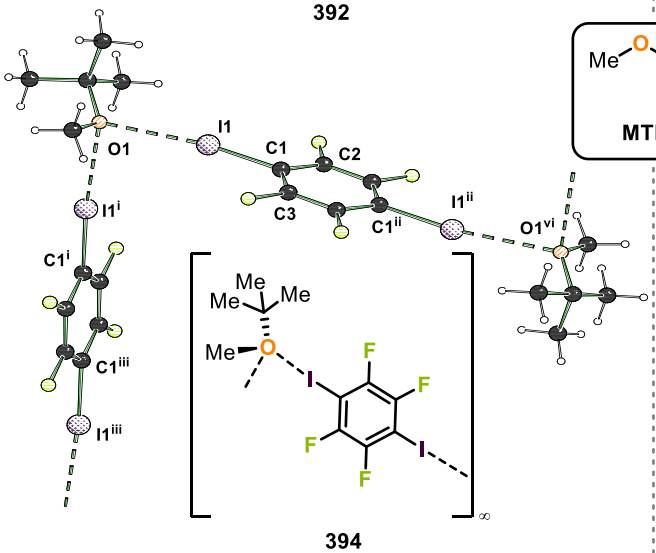


392



393

MTBE



394

Abbildung 4.9.1: Übersicht über erhaltene Strukturen im Festkörper von Halogenbrücken von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol mit den Ethern THF (**390** und **391**), DME (**392** und **393**) und MTBE (**394**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **390**: I1···O1 2.9035(13), I1–C1 2.0842(16), C1–I1···O1 176.41(6), $I1^{i}$···O1···I1 89.44(5); i = 1–x,1–y,1–z; ii = x, 0.5+y, z; iii = 1–x, –0.5+y, 1–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **391**: I1···O1 2.785(2), C1–I1 2.086(2), I2···O2 2.841(2), C4–I2 2.088(3), C1–I1···O1 177.09(9), C4–I2···O2 173.47(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **392**: I2···O1 2.8840(7), C1–I1 2.0814(8), I1···$O1^{i}$ 2.932(6), C4–I2 2.0836(8), C4–I2···O1 175.65(2), C1–I1···$O1^{i}$ 170.77(2), I1···$O1^{i}$···$I2^{i}$ 108.10(2); i = 1–x, 0.5+y, 1.5–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **393**: I1–O1 2.846(3), C1–I1 2.082(3), C1–I1···O1 175.85(12); i = 1–x, 1–y, –z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **394**: I1···O1 2.9699(9), C1–I1 2.0847(11), C1–I1···O1 172.44(4), I1···O1···$I1^{i}$ 91.61(3); i = x, 0.5–y, z; ii = 1–x, 1–y, –z, iii = 1–x, –0.5+y, –z; iv = 1–x, 0.5+y, –z.[345]

Dabei wurde gefunden, dass abhängig vom verwendeten Ether und der Stöchiometrie der Halogenbrücken-Donoren und Akzeptoren verschiedene Geometrien der Halogenbrücken-Addukte erhalten werden konnten. So konnten sowohl supramolekulare Ketten erhalten werden (**390**, **392** und **394**), die sich durch Halogenbrücken aufbauen, bei denen das Sauerstoff-Akzeptor-Atom jeweils zwei bifurkierte („gegabelte“) Halogenbrücken ausbildet, als auch molekulare terminale Halogenbrücken (**391** und **393**) mit einer 2:1-Stöchiometrie von Halogenbrücken-Akzeptor:-Donor. Während die sterisch weniger anspruchsvollen Ether THF und DME beide Strukturmotive ausbilden können, wurde unter Verwendung von MTBE nur das bifurkierte Halogenbrücken-Motiv beobachtet.

Dass Halogenbrücken-Akzeptoren bifurkiert Halogenbrücken ausbilden können, wurde bisher selten und nur für Sauerstoff-Atome beobachtet, in denen das freie Elektronenpaar besser zur Bildung der Halogenbrücke zur Verfügung steht (z.B. in Alkoholen,[350] Sulfoxiden,[351] Phosphoroxiden[352] und Carbonyl-Verbindungen[353]). Da hier dieses Strukturmotiv mit allen drei Ethern beobachtet wurde, kann jedoch angenommen werden, dass es eine relevante Wechselwirkung darstellt. Außerdem zeigen die meisten literatur-bekannten Verbindungen zusätzlich weitere nicht-kovalente Wechselwirkungen im Festkörper.[219] Die Abwesenheit solcher weiteren Wechselwirkungen in den Verbindungen **390**-**394** macht sie somit zu Modellverbindungen, die eine „unkontaminierte“ Untersuchung der Halogenbrücken-Wechselwirkung zulassen.

Die wichtigsten Bindungscharakteristika der verschiedenen erhaltenen Verbindungen werden in Tabelle 4.9.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.9.1: Übersicht über relevante Bindungslängen und -winkel für die Verbindungen **390**-**394**. Die molekularen Halogenbrücken-Addukte sind grau hinterlegt.[345]

Verbindung	I···O [Å]	Verkürzung im Vergleich zu *van-der-Waals*-Radien [%]	I···O···I [°]	O···I–C [°]	C–I [Å]
390	2.9035(13)	18	89.44(5)	176.41(6)	2.0842(16)
391	2.785(2)	21	-	177.09(9)	2.086(2)
	2.841(2)	20		173.47(9)	2.088(3)
392	2.8832(5)	19	108.104(16)	175.65(2)	2.0827(5)
	2.9304(5)	17		170.77(2)	2.0814(6)
393	2.846(2)	20	-	175.85(12)	2.082(3)
394	2.9699(9)	16	91.61(3)	172.44(4)	2.0847(11)
1,4-Diiodtetra-fluorbenzol (**289**)	-	-	-		2.0737(6)[354]

Der Vergleich der Bindungseigenschaften der erhaltenen Verbindungen zeigt, dass eine vergleichsweise hohe Variabilität der I–O-Abstände von ca. 2.969 Å bis 2.78 Å beobachtet

werden kann. Dabei führen die molekularen Halogenbrücken-Addukte **391** und **39,** zu kürzeren Halogenbrücken-Bindungen. Dies kann zurückgeführt werden auf den bifurkierten Charakter der Akzeptor-Atome in den supramolekularen Verbindungen **390**, **392** und **394**, die somit jeweils zu zwei schwächeren Halogenbrücken führen. Auch der I–O–I-Winkel variiert in diesen Verbindungen stark mit Winkeln von 89.4° bis 108.10°. Die Winkel und Bindungslängen um das Iod-Donoratom hingegen sind rigider mit Winkeln von knapp unter 180° und leicht aufgeweiteten C–I-Bindungslängen von ca. 2.08 Å.[345]

Aufbauend auf diesen Beobachtungen stellt sich die Frage, was die Struktur-bestimmenden Faktoren für die unterschiedlichen Halogenbrücken-Geometrien sind, die zu flexiblen Bindungseigenschaften am Sauerstoff-Akzeptoratom und sogar unterschiedlichen Strukturmotiven trotz gleicher Halogenbrücken-Akzeptoren führen.

Aufgrund der hohen Kristallqualität von **392** konnte diese Verbindung mit DME-Akzeptor hochaufgelöst mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen werden. Die guten Eigenschaften von Dimethylether für hoch-qualitative Kristalle wurden bereits in Kapitel 4.8.1 vorgestellt. Die anschließende Multipol-Verfeinerung der Daten und Analyse der experimentellen Elektronendichte nach Baders QTAIM-Ansatz[66] wurde in Kooperation durch *Prof. Dr. Ulli Englert* und *Dr. Ruimin Wang* (beide RWTH Aachen/Shanxi Universität, China) durchgeführt (Tabelle 4.9.2).[345]

Tabelle 4.9.2: Bindungseigenschaften der Halogenbrücken in Verbindung **392**.[345]

	Bindungslänge [Å]	$\rho_{(BCP)}$ **[e·Å^{-3}]**	$\nabla^2 \rho_{(BCP)}$ **[e·Å^{-5}]**	$E_{(BCP)}$ **[a.u.]**
O1···I2	2.8850	0.160(4)	1.789(4)	0.0006
O1^{i}···I1	2.9325	0.146(4)	1.604(4)	0.0007

Die erhaltenen Elektronendichten ρ im Bindungs-kritischen Punkt von 0.160(4) e·Å^{-3} bzw. 0.146(4) e·Å^{-3} stimmen gut mit vergleichbaren System aus der Literatur überein.[355] Zur Evaluierung der Bindungssituation wurde neben der Elektronendichte und des Laplacians der Elektronendichte zusätzlich die Gesamt-Elektronendichte *E* als Summe der kinetischen Elektronendichte *G* und der potentiellen Elektronendichte *V* berechnet.[356] Dabei weisen negative Gesamt-Elektronendichten *E* auf kovalente Bindungen hin.[357] Die hier berechneten leicht positiven *E*-Werte sowie die positiven Laplacians der Elektronendichte in den Bindungs-kritischen Punkten der O···I-Wechselwirkungen deuten somit auf einen hauptsächlich elektrostatischen Beitrag zur Halogenbrücken-Wechselwirkung hin. Auch die Abbildung des elektrostatischen Potenzials (ESP) auf eine Isodichten-Oberfläche zeigt, dass das Sauerstoffzentrum einen großen elektronegativen Bereich aufweist, der für die Ausbildung von Wechselwirkungen mit z.B. stärker positiv geladenen Iodatomen zur Verfügung steht (Abbildung 4.9.2).[345]

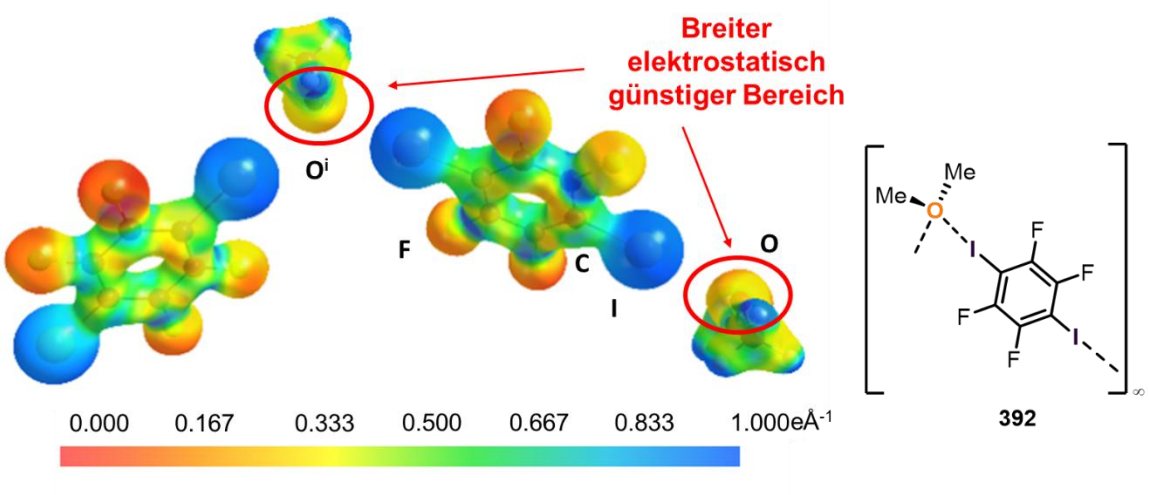


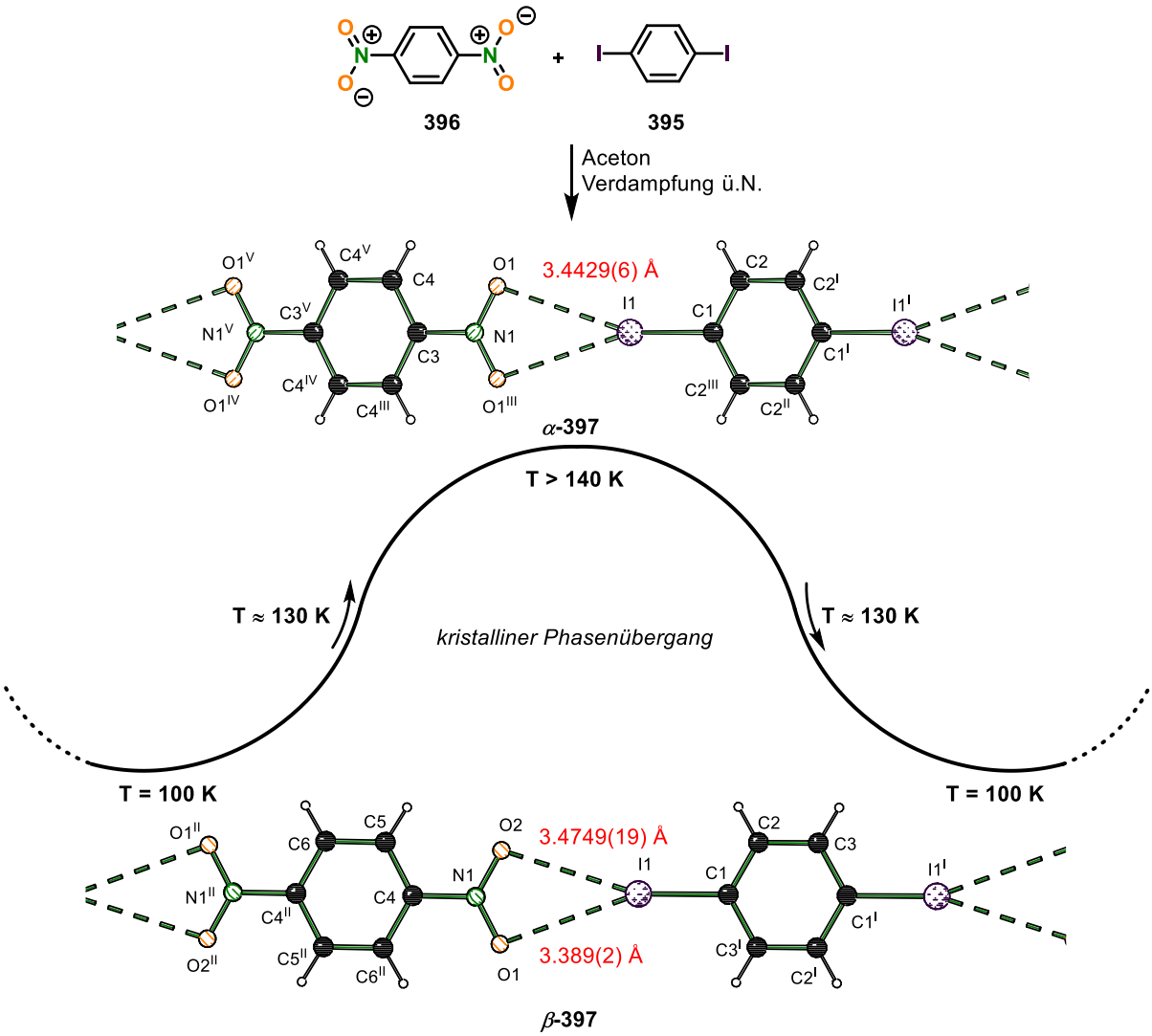
Abbildung 4.9.2: Experimentelles elektrostatisches Potenzial von **392** geplottet auf eine Elektronen-Isofläche von 0.5 e·Å^{-3}.

*Die große Flexibilität am Sauerstoff-Akzeptoratom, die in den Verbindungen **390**-**394** beobachtet wurde, ist also genau auf diesen hohen ungerichteten, elektrostatischen Beitrag zur Halogenbrücken-Bindung zurückzuführen.*

Neben dem Ausbilden von Halogenbrücken durch bifurkierte Akzeptoratome, können ebenso die Donorzentren bifurkiert in Halogenbrücken-Bindungen teilnehmen. Ein erstes wichtiges Beispiel für so eine Halogenbrücke präsentierten *Allen et al.* bereits 1994 durch die vollständig symmetrische bifurkierte Halogenbrücke aus 1,4-Diiodbenzol (**395**) und 1,4-Dinitrobenzol (**396**). Da das System der bifurkierten Donorzentren dem eigentlich etablierten Konzept des σ-Lochs (und damit einer gerichteten Wechselwirkung am Halogendonoratom) widerspricht, wurde das von *Allen et al*. beschriebene System im Rahmen eines Kooperationsprojekts näher untersucht.[346]

Nach Kristallisation von 1,4-Diiodbenzol (**395**) und 1,4-Dinitrobenzol (**396**) in Aceton bildeten sich Kristalle der bereits beschriebenen Halogenbrücke **397** (Schema 4.9.2).[346]

Hier wurde jedoch gefunden, dass die bisherige von *Allen at al.* beschriebene bifurkierte Halogenbrücke der Hochtemperaturphase der Verbindung (α-**397**) entspricht. Wenn die Temperatur verringert wird, kann ab T < 140 K eine andere, verzwillingte Phase (β-**397**) beobachtet werden (Messung bei T = 100 K). Der Übergang der beiden Phasen verläuft dabei vollständig reversibel im kristallinen Festkörper. Während in α-**397** die I1–O-Abstände zu beiden Sauerstoffzentren der Nitrogruppe durch Symmetrie verbunden und damit gleich lang sind, werden in der Tieftemperaturphase β-**397** symmetrie-unabhängige, unterschiedliche I1–O-Bindungslängen beobachtet. Auch die O–I1–C1 Winkels sind hier mit 162.68(7)° und 159.70(6)° unterschiedlich. Außerdem sind die I–O-Abstände nur geringfügig kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien und deutlich länger als die I–O-Abstände in Verbindungen **390**-**394**. Daraufhin wurde geschlussfolgert, dass hier nur schwache Halogenbrücken vorhanden sind.



Schema 4.9.2: Übersicht über verschiedene Phasen der Festkörperstrukturen von **397** und deren Zusammenhang bei verschiedenen Temperaturen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für α-**397**: I1–C1 2.0978(6), O1–N1 1.2256(10), N1–C3 1.4700(3), I1–O1 3.4429(6); O1–I1–C1 161.227(5); ^{I} 2–x, y, 1–z, ^{II} 2–x, –y, 1–z, ^{III} x, –y, z, ^{IV} –x, –y, –z, ^{V} –x, y, –z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für β-**397**: I1–C1 2.0992(16), O1–N1 1.228(3), N1–C4 1.470(2), I1–O2 3.4749(19), I1–O1 3.3389(2); O1–I1–C1 162.68(7), O2–I1–C1 159.70(6); ^{I} –x, –y, –z, ^{II} 2–x, 2–y, 1–z.[346]

Die Kristalle der Hochtemperaturphase α-**397** zeigten außerdem eine solche hohe Qualität, dass die einkristallröntgendiffraktometrische Messung hochaufgelöst durchgeführt werden konnte und eine anschließende Multipol-Verfeinerung der Daten möglich war und erneut von *Prof. Dr. Ulli Englert* (RWTH Aachen/Jiangsu University of Science and Technology, China) durchgeführt werden konnte. Die experimentelle Elektronendichte nach *Bader*'s QTAIM-Ansatz[66] wurde anschließend von *Prof. Dr. Ulli Englert* und *Dr. Ruimin Wang* (Shanxi Universität, China) analysiert.[346] Hierbei wurde kein Bindungs-kritischer Punkt zwischen dem Iod-Zentrum und den Sauerstoffzentren gefunden. Diese Beobachtung ist ein weiterer Hinweis auf sehr schwache Halogenbrücken in der Verbindung α-**397**, sodass es unwahrscheinlich erscheint, dass die Halogenbrücken einen maßgeblichen Anteil an der Strukturgebung im kristallinen Festkörper haben. Stattdessen wurden $\pi\cdots\pi$-Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten 1,4-Diiodbenzol und 1,4-Dinitrobenol-Molekülen entlang der [001]-Achse gefunden. In dem experimentellen elektrostatischen Potenzial zeigen diese zusätzlich elektrostatisch günstige Wechselwirkungen. Der Phasenübergang im kristallinen Festkörper

ohne die Zersetzung der Kristalle kann also durch die strukturbestimmenden, jedoch vergleichsweise ungerichteten $\pi\cdots\pi$-Wechselwirkungen erklärt werden.[346]

In Kooperation mit *Cai Yue Gao* und *Si-Dian Li* (beide Shanxi Universität, China) wurden zusätzlich quantenchemische Rechnungen zu den beiden Phasen von Verbindung **397** durchgeführt.[346] Es zeigte sich, dass die Hochtemperaturphase den Übergangszustand zwischen den beiden möglichen linearen Halogenbrücken-Anordnungen darstellt. Die Tieftemperaturphase β-**397** kann also als erster Schritt auf dem Übergang von der symmetrischen Anordnung α-**397** zu linearen Halogenbrücken aufgefasst werden.

*Die hier durchgeführte kooperative Studie zeigt, dass die Halogenbrücken in Verbindung **397** keine starren strukturgebenden Wechselwirkungen sind, sondern schwache fluktuierende Interaktionen in den Festkörperstrukturen darstellen. Die symmetrische Donor-Atom bifurkierte Halogenbrücke stellt dabei den energetisch höher liegenden Übergangszustand zwischen linearen Halogenbrücken-Anordnungen dar.*

B) Wasserstoffbrücken-Bindungen[358]

Eine weitere Klasse von nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die innerhalb dieser Arbeit mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden, sind Wasserstoffbrücken-Bindungen. Diese Wechselwirkungen sind allgegenwärtig und wurden und werden intensiv erforscht. Wasserstoffbrücken-Bindungen spielen eine essenzielle Rolle für das Leben auf unserer Erde. Sie sind verantwortlich für die grundlegenden Eigenschaften von Wasser (z.B. Dichteanomalie) und die wesentliche Wechselwirkung zwischen den DNA-Basen-Paaren.[359] Daher spielt die Untersuchung von Wasserstoffbrücken-Netzwerken weiterhin eine wichtige Rolle.

Können Modellverbindungen von in Wasser-Netzwerken „gelösten" kleinen organischen Molekülen neue Einblicke in Wasserstoffbrücken ermöglichen?

In Kooperation mit *Tom Szidat* und *Felix Otte* aus dem eigenen Arbeitskreis konnten Festkörperstrukturen der tertiären Amine TMEDA und Chinuclidin mit variierenden Anteilen von co-kristallisierten Wasser-Molekülen erhalten werden (Abbildung 4.9.3). Durch Verwendung von Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität und der Titration von Wasser zu den Aminen konnten definierte Strukturen mit reproduzierbaren Wasseranteilen hergestellt werden.[358] Für weitere experimentelle Details, siehe Kapitel 6.2.11.

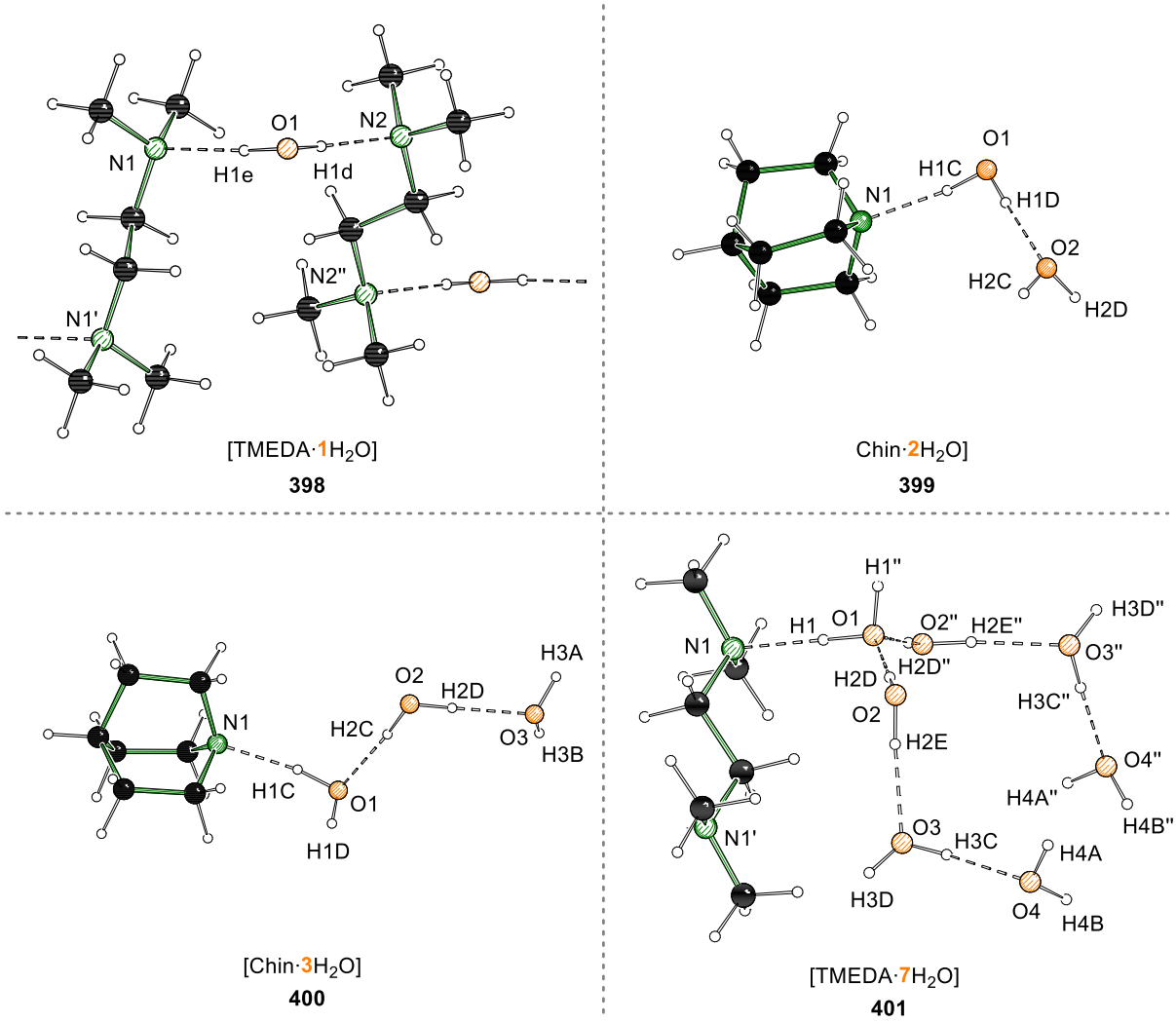


Abbildung 4.9.3: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen der tertiären Amine TMEDA und Chinuclidin mit verschiedenen Wasser-Anteilen. Alle Verbindungen wurde nach dem *Hirshfeld Atom Modell* (HAR) verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **398**: N1···H1e 1.981(5), N2···H1d 1.978(5), O1–H1e 0.937(5), O1–H1d 0.936(5); N1···H1e–O1 175.3(4), N2···H1d–O1 171.4(4); '1–x, –y, 1–z, " 2–x, 1–y, 2–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **399**: O1–H1C 0.953(8), O1–H1D 0.937(8), O2–H2C 0.925(8), O2–H2D 0.928(9), N1···H1C 1.845(8), O2···H1D 1.800(8), O1'···H2C 1.850(8), O1"···H2D 1.903(9); O2···H1D–O1 174.8(7), O1···H1C–N1 166.5(6), O2–H2C···O1' 173.6(6), O2–H2D···O1" 172.7(8); ' 1–x, 0.5+y, 1.5–z, " x, 0.5–y, 0.5+z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **400**: O1–H1C 0.981(7), O1–H1D 0.903(8), O2–H2C 0.939(7), O2–H2D 0.936(8), O3–H3A 0.927(7), O3–H3B 0.901(8), N1···H1C 1.813(7), O2'···H1D 1.854(8), O1···H2C 1.794(7), O3···H2D 1.804(8), O1"···H3A 1.882(7), O2"'···H3B 1.892(8); N1···H1C–O1 168.3(6), O1···H1D–O2' 177.4(7), O1···H2C–O2 174.2(6), O2–H2D···O3 178.1(7), O3–H3A···O1" 173.0(7), O3···H3B–O2"' 170.7(7); ' 1–x, 1–y, –0.5+z; " 1–x, –y, 0.5+z; "' 1–x, –y, –0.5+z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **401**: O1–H1 0.979(9), O2–H2D 0.945(9), O2–H2E 0.919(13), O3–H3C 0.937(11), O3–H3D 0.904(11), O4–H4A 0.946(10), O4–H4B 0.923(13), N1···H1 1.801(9), O1···H2D 1.880(9), O3···H2E 1.853(13), O4···H3C 1.856(11), O4"'···H3D 2.010(11), O2""···H4A 1.927(10), O2"""···H4B 1.884(13); O1–H1···N1 176.1(7), O1···H2D–O2 174.8(8), O2–H2E···O3 174.8(9), O3–H3C···O4 175.0(8), O3–H3D···O4"' 170.4(9), O4–H4A···O2"" 173.7(8), O4–H4B···O2""" 177.6(10); ' 1–x, 2–y, –z, " 1–x, y, 0.5–z, "' 0.5–x, 0.5–y, –z, "" 0.5–x, –0.5+y, 0.5–z; """ x, y–1, z.[358] Reproduced in part with permission from Schmidt, A., Schöler, M.; Szidat, T., Otte, F., Englert, U., Strohmann, C. Crystal Structures of Water and Tertiary Amines: Hydrates or Ice with a Twist?, Cryst. Growth Des. 2025, 25,11, 3644–3653. Copyright 2025 American Chemical Society.

Verbindung **398** kann als Monohydrat von TMEDA mit Wasser bezeichnet werden. Dabei bildet sich eine Wasserstoffbrücke zwischen jeweils einem Amin-Akzeptor-Zentrum von zwei verschiedenen TMEDAs und einem Proton des Wasser-Moleküls als Wasserstoffbrückendonor. Somit baut sich eine eindimensionale Kette entlang der Achse [111] im Festkörper auf.

Durch Erhöhung des Wasseranteils für die tertiären Amine konnte ein Dihydrat mit Chinuclidin (**399**) erhalten werden. Hier bildet sich eine zusätzliche Wasserstoffbrücke zwischen zwei Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit aus, sodass insgesamt drei symmetrie-unabhängige Wasserstoffbrücken-Bindungen vorhanden sind.

In der Verbindung **400** konnten fünf symmetrie-unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen beobachtet werden. Hier kristallisiert Chinuclidin mit drei weiteren Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit, das Donor- zu Akzeptorverhältnis ist also sechs. Das gleiche tertiäre Amin kann demnach unterschiedliche Hydrat-Strukturen ausbilden.

Dies wird auch durch Verbindung **401** bestätigt, in der ein TMEDA-Molekül mit sieben Wasser-Molekülen co-kristallisiert. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes TMEDA-Molekül und 3.5 Wasser-Moleküle, sodass insgesamt sechs symmetrie-unabhängige Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Wasser-Molekülen ausgebildet werden.

Besonders der hohe Wasseranteil in Verbindungen **400** und **401** soll hier hervorgehoben werden. So wurden in der CCDC-Datenbank lediglich 9 weitere Strukturen gefunden, in denen tertiäre Amine mit einem Verhältnis von Wasserstoff-Donoratomen zu Amin-Akzeptoratomen von ≥ 6 co-kristallisierten.[219] In diesen Strukturen sind außerdem oft weitere Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen zu Iminen oder sekundären Aminen vorhanden und synthetisch anspruchsvolle Amine als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren wurden verwendet.

Der variierende Wasseranteil in den erhaltenen Strukturen **398**-**401** lässt außerdem einen Vergleich zwischen Wasserstoffbrücken-Bindungen von hydratisierten Aminen (wie Verbindung **398**) und in „Wasser-Netzwerken“ eingebauten Aminen (wie in Verbindungen **399**-**401**) zu (Abbildung 4.9.4).[358] Während Verbindung **398** die bereits beschriebene ein-dimensionale Kette bildet, formen die Chinuclidin-Hydrate **399** und **400** zweidimensionale Wasser-Netzwerke im Festkörper. Dabei breitet sich das „Wasser-Netzwerk“ in beiden Strukturen entlang der *bc*-Ebene aus und wird in *a*-Richtung jeweils von Chinuclidin-Molekülen begrenzt. Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk in **399** bildet dabei angrenzende 4- und 8-Ringe aus, während in Verbindung **400** 5-Ringe gebildet werden. Mit dem steigenden Wasseranteil in Verbindung **401** wird schließlich sogar eine dreidimensionale Wasser-Struktur gebildet, in der ein TMEDA-Molekül in einem Ring aus 10 Wasser-Molekülen eingeschlossen ist. Weiterhin bildet sich ein komplexes Netzwerk aus 4-, 5- und 6-Ringen durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Wasser-Moleküle.

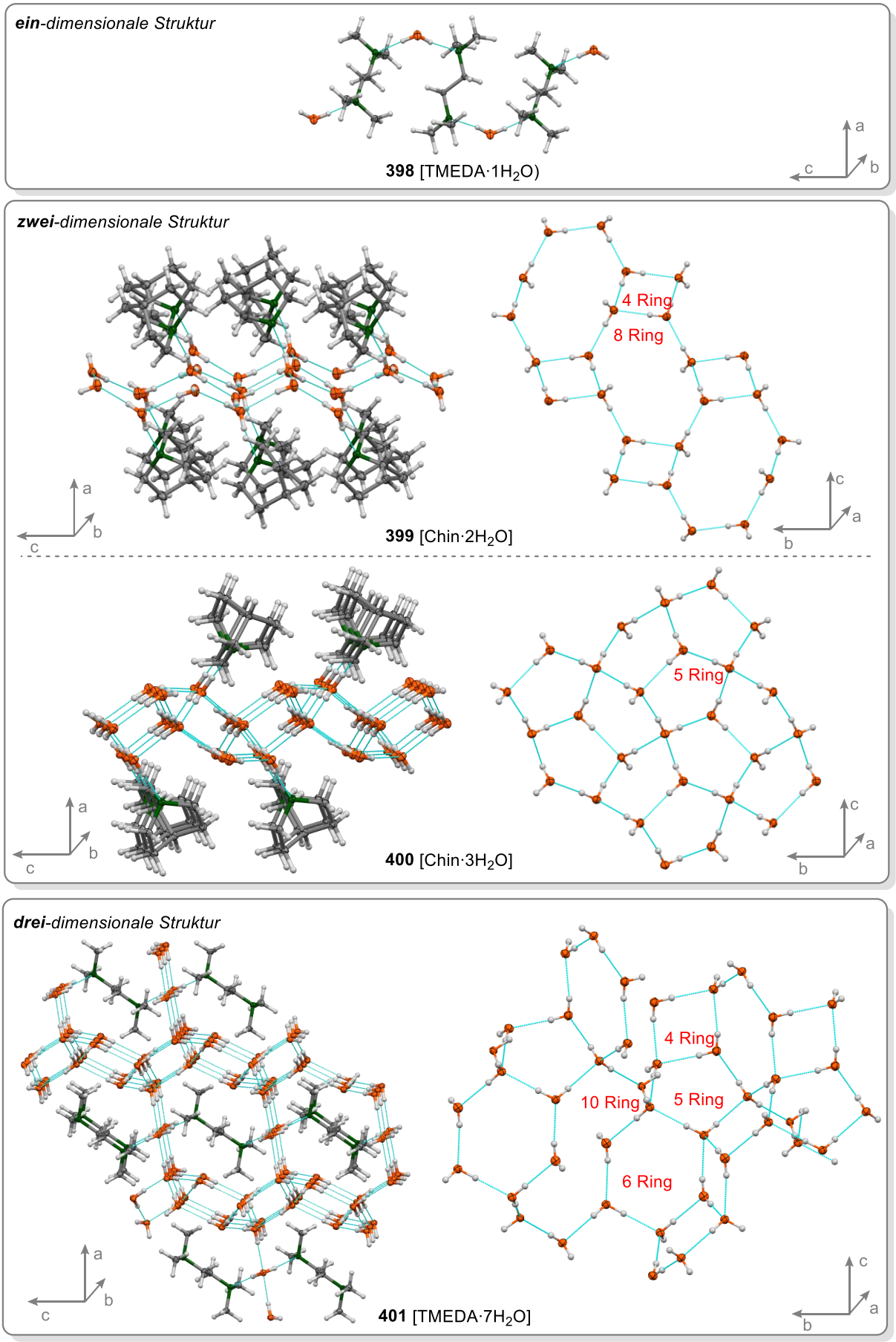


Abbildung 4.9.4: Räumliche Anordnungen von **398**-**401** entlang verschiedener Ausrichtungen. Zur verbesserten Übersicht wurden die Amine in den Darstellungen der Wasser-Cluster auf den Rechten Seiten nicht gezeigt.[358]

Die strukturelle Vielfalt von Wasserstoffbrücken-Netzwerken durch Wasser-Moleküle ist bekannt aufgrund der mehr als 20 bekannten Phasen von festem Wasser. Jedoch sind die Wasserstoffatome in den Strukturen von reinem festen Wasser oft fehlgeordnet und nicht definiert, wie in den Verbindungen **398**-**401**.[360] Hier könnte gemutmaßt werden, dass die starren, definierten Wasserstoffbrückenbindungen auf das co-kristallisierte Amin als besseren Wasserstoffbrücken-Akzeptor zurückzuführen ist, der auch die umliegenden Wechselwirkungen beeinflusst.[358]

Die hohe Qualität der Kristalle und die Abwesenheit von Fehlordnungen, nicht nur in den Wasserstoffbrückennetzwerken, sondern auch in den Aminen selbst, führte wiederum zu Strukturen von hoher Qualität und Auflösung. Um die erhaltenen Strukturmodelle weiter zu verbessern, wurde die Verfeinerung mit einem HAR-Modell (*Hirshfeld Atom Refinement*) durchgeführt.[361] Dazu wurde das in Olex2 implementierte Tool NoSpherA2 verwendet.[362] Bei der HAR-Verfeinerung werden nicht-sphärischer atomare Streufaktoren verwendet. Dabei wird ausgehend von den Atompositionen aus dem Einkristallröntgenstruktur-Experiment mittels quantenchemischer Methoden eine Wellenfunktion berechnet. Daraufhin werden atomare Formfaktoren erzeugt, die wiederum bei der Verfeinerung der Struktur verwendet werden. Durch einen iterativen Prozess wird schließlich die Konvergenz des Strukturmodells erreicht und so eine verbesserte Struktur erhalten.[362] In Tabelle 4.9.3 werden die kristallographischen Güte-Faktoren nach der Standard (IAM)- und HAR-Verfeinerung angegeben. Für alle Strukturen konnten verbesserte Gütefaktoren erhalten werden.

Tabelle 4.9.3: Übersicht über kristallographische Güte-Faktoren für Verbindungen **398**-**401** nach IAM- und HAR-Verfeinerungen.[358]

	398		**399**		**400**		**401**	
$2\Theta_{max}$ [°]	95.71		66.378		75.642		63.05	
	IAM	**HAR**	**IAM**	**HAR**	**IAM**	**HAR**	**IAM**	**HAR**
R_1	0.0356	0.0229	0.0378	0.0233	0.0271	0.0183	0.0351	0.0253
wR_2	0.0999	0.0477	0.1040	0.0529	0.0723	0.0328	0.0831	0.0441
Rest-elektronen-dichte (max./min.)	0.460	0.3186	0.414	0.1735	0.268	0.1085	0.405	0.2622
	–0.194	–0.2185	–0.170	–0.1238	–0.156	–0.0825	–0.172	–0.2111
Flack Parameter	-	-	-	-	–0.24(19)	–0.21(18)	-	-

Die in Abbildung 4.9.3 angegebenen Bindungslängen nach der HAR-Verfeinerung geben somit realistischere Protonenpositionen in den Verbindungen **398**-**401** wieder. Dabei ist im Vergleich zur IAM-Verfeinerung zu sehen, dass die O–H-Bindungslängen länger und die A···H-Wechselwirkungen kürzer werden. Die erhaltenen O–H-Bindungslängen im Bereich von 0.901(8) Å bis 0.981(7) Å stimmen also bereits vergleichsweise gut mit der O–H-Bindungslänge von 0.98 Å aus Neutronenbeugungsexperimenten überein.[363] Außerdem lässt sich nur durch die HAR-Verfeinerung der Effekt des besseren Wasserstoffbrückenakzeptorzentrums N im Vergleich zum O-Zentrum in den O–H-Bindungslängen beobachten. So sind die O–H-Bindungen in den N···O–H-Wechselwirkungen in allen drei Verbindungen **399**-**401** jeweils die längsten Bindungen, da die O–H-Bindungen in der Interaktion zum stärkeren Wasserstoffbrückenakzeptor geschwächt werden.

Durch die Kombination von unterschiedlichen Wasseranteilen in Hydrat-Strukturen von gleichen tertiären Aminen konnten vielseitige und dennoch definierte Wasserstoffbrücken-Netzwerke untersucht werden, wobei die Wasserstoffbrückenbindungslängen nur durch HAR-Verfeinerungen realistisch beschrieben werden konnten.

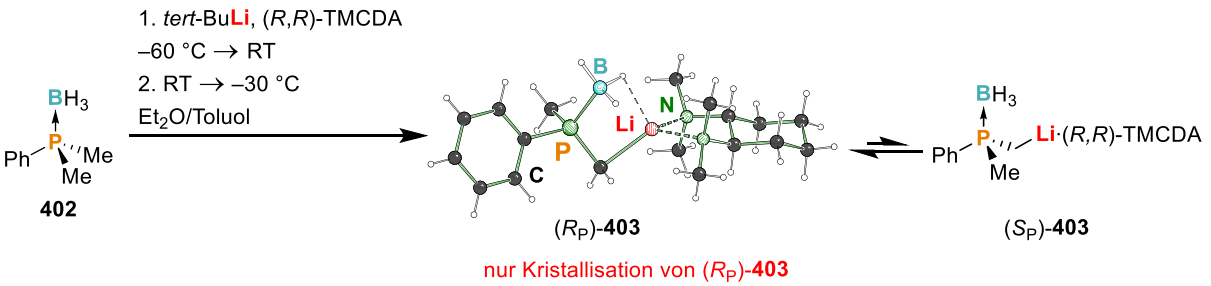
4.9.1.2. Synthese von *P*-stereogenen Liganden-Bausteinen

Y. Kuzu, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Enantioselective Synthesis of Phosphine Boranes *via* Crystallization-Induced Dynamic Resolution of Lithiated Intermediate by Understanding the Underlying Epimerization Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202319665.

R. Risken, Y.M. Kuzu, **A. Schmidt**, C. Strohmann*. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of dimethyl(phenyl)phosphine sulfide. *Acta Cryst.*, **2024**, *E80*, 755–758.

P-stereogene Verbindungen stellen eine wichtige Stoffklasse für die Anwendung als Liganden in asymmetrischer homogener Übergangsmetallkatalyse dar.[364] Ihre Synthese selbst ist jedoch nicht trivial. Dabei werden teure chirale Liganden wie (–)-Spartein[365] verwendet und kinetische oder thermodynamische Racematspaltungen durchgeführt.[366] Da hohe Enantiomeren-Anreicherungen (vor allem für die Synthese von mehrzähnigen *P*-stereogenen Liganden) benötigt werden und die Reinigung der Stereoisomere weiterhin herausfordernd sein kann,[367] wurde in Kooperation mit *Yasin Kuzu* aus dem eigenen Arbeitskreis ein System vorgestellt, in dem die Synthese eines einfachen *P*-stereogenen Bausteins über kristallisationsinduzierte dynamische Racematspaltung mit dem kostengünstigen chiralen Liganden (*R*,*R*)-TMCDA (CIDR, *crystallization-induced dynamic resolution*) möglich ist.[368]

Dabei wurde beobachtet, dass nach Lithiierung des *P*-prochiralen Baustein **402** in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA und anschließender Kristallisation ausschließlich das Diastereomer (R_P)-**403** erhalten wird (Schema 4.9.3). Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte außerdem die absolute Konfiguration der nun *P*-stereogenen Verbindung **403** bestimmt werden.[368]



Schema 4.9.3: Lithiierung von **402** in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA und anschließende Kristallisation führt zur ausschließlichen Bildung des Diastereomers (R_P)-**403**.[368] Bindungslängen sind der Publikation oder der Dissertation von *Yasin Kuzu* zu entnehmen.[369]

Durch Isolierung der Kristalle von der Mutterlauge und anschließender Umsetzung von (R_P)-**403** mit Benzophenon konnte das entsprechende Produkt mit einem hohen *e.r.* von 98:2 erhalten werden. In weiteren Untersuchungen wurde schließlich gefunden, dass **403** in Lösung in Gegenwart von nicht umgesetzten Edukt **402** epimerisiert. So bildet sich (R_P)-**403** also nach der Entfernung aus dem Gleichgewicht durch die Kristallisation in Lösung nach, sodass ein CIDR-Prozess vorliegt.[368]

In weiterer Forschung könnte eine Ausweitung dieses Systems auf das analoge Dimethylphenylphosphinsulfid untersucht werden.[370]

4.9.2. Externe Kooperationsprojekte

Nachdem im ersten Teil dieses Kapitels Festkörperstrukturen vorgestellt wurden, die selbst oder im eigenen Arbeitskreis synthetisiert wurden, werden im Folgenden externe Kooperationsprojekte vorgestellt, zu denen durch die Untersuchung von Kristallen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse beigetragen wurde.

4.9.2.1. Design und Recycling eines homogenen Katalysators

J. Diekamp, **A. Schmidt**, F. Lehmann, L. Küsel, C. Strohmann, D. Vogt, T. Seidensticker*. Selective Transfer Hydrogenation of Polyenes to Monoenes Catalysed by Shvo´s Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2025**, *angenommen.*

J. Diekamp, **A. Schmidt**, J. J. Holstein, C. Strohmann, T. Seidensticker*. Synthesis and catalytic testing of the first hydrophilic derivative of Shvo's catalyst. *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 117–120.

In einem Kooperationsprojekt mit *Justus Diekamp* (Technische Chemie/ TU Dortmund) wurde die Einkristallröntgenstrukturanalyse in zwei Studien verwendet, um die Struktur eines homogenen Ru-basierten Katalysators zu untersuchen bzw. dessen Bildung in Recycling-Experimenten nachzuweisen.[371,372]

Der *Shvo*-Katalysator stellt einen wichtigen homogenen Katalysator dar und wird für verschiedene Anwendungen, wie beispielsweise Hydrierungen verwendet.[373] Dennoch wurde bisher keine Wasser-lösliche Variante dieses Katalysators vorgestellt, der somit Reaktionen in wässrigen Lösungen ermöglicht. In einer ersten Studie synthetisierte *Justus Diekamp* das erste hydrophile Derivat des *Shvo*-Katalysators (Abbildung 4.9.5, links).

Nach Sulfonierung von zwei Phenylgruppen des Cyclopentadienon-Katalysator-Rückgrats konnte das Natrium-Salz von Verbindung **404** in kristalliner Form erhalten werden.[371] Die Bestimmung der Festkörperstruktur von **404** war jedoch herausfordernd, da ein komplexes, fehlgeordnetes Koordinationspolymer (mit teilweise bis zu 4 verschiedenen Lagen) mit den Natrium-Gegenionen und co-kristallisiertem Methanol erhalten wurde. Nach aufwendigen Verfeinerungsschritten und der Nutzung von kristallographischen Constraints zeigte das Strukturmodell jedoch eine ausreichende Güte (R_1 = 0.0630), sodass sogar das relevante Hydrid H zwischen den Ruthenium-Zentren und das Proton am Cyclopentadienon-Sauerstoffzentrum H2 frei verfeinert werden konnte. Verbindung **404** zeigt also das typische dimere Strukturmotiv von *Shvo*-Katalysatoren, in dem das Hydrid die Ruthenium-Zentren überbückt und eine weitere O–H···H-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Cyclopentadienonen wirkt.[374] In NMR-Studien fand *Justus Diekamp* jedoch, dass in Lösung eine monomere Spezies mit koordinierendem Hydrid vorliegt und nutzte diese aktive Form des Katalysators anschließend für Transferhydrierungen (mit Formaldehyd oder *iso*-Propanol als Wasserstoffquelle) von Ketonen in Wasser oder wässrigen Phasen.[371]

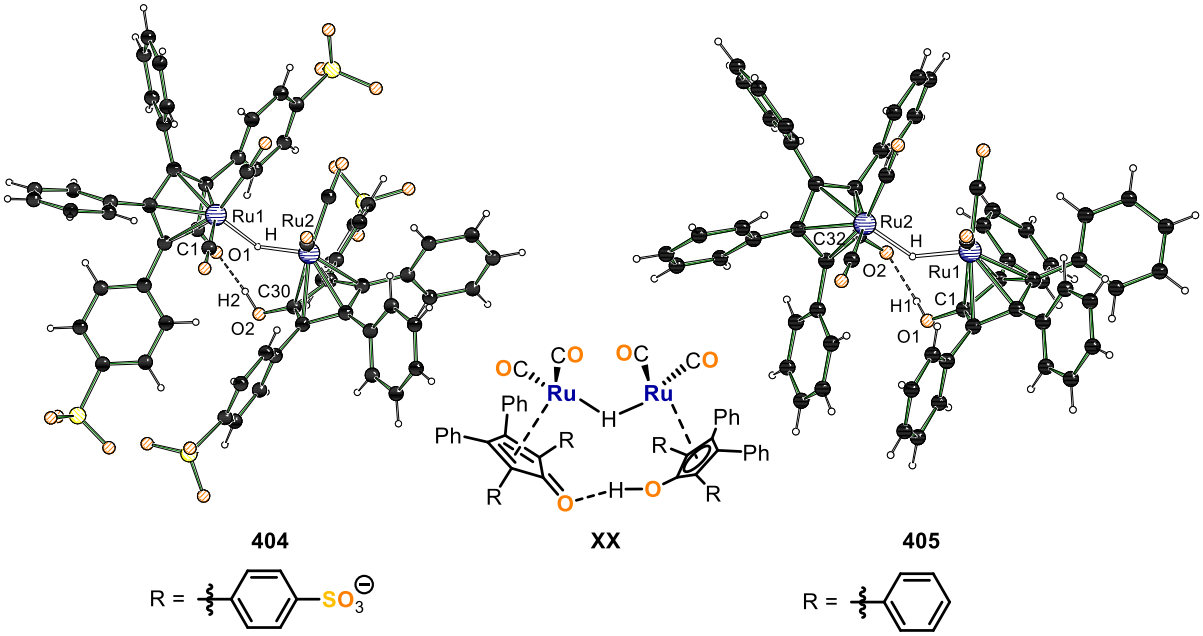


Abbildung 4.9.5: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen des Sulfo-*Shvo*-Katalysators (**404**) und des *Shvo*-Katalysators (**405**). Für beide Verbindungen ist jeweils nur ein Dimer der asymmetrischen Einheit gezeigt. Die Atome H, H1 und H2 wurden frei verfeinert. Für **404** (links) wurden die Natrium-Gegenionen, Fehlordnungen, sowie co-kristallisiertes Methanol aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **404**: Ru1–H 1.72(7), Ru2–H 1.66(7), O1–C1 1.287(4), O2–C30 1.300(4), O1–O2 2.468(3), Ru1–Ru2 3.1758(4); Ru1–H–Ru2 140(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **405**: Ru1–H 1.72(6), Ru2–H 1.73(6), O1–C1 1.320(5), O2–C32 1.262(5), O2–O1 2.537(5), Ru1–Ru2 3.2280(5); Ru1–H–Ru2 138(4).[371,372]

In einer weiteren Studie untersuchte er die selektive Transferhydrierung von Polyenen zu Monoenen durch *iso*-Propanol als Wasserstoffquelle und den klassischen *Shvo*-Katalysator selbst.[372] Nach der erfolgreichen Reaktion lässt sich der Katalysator aus dem Reaktionsgemisch kristallisieren und auf diese Weise abtrennen und recyclen.

Die entstandenen orangenen Kristalle des Katalysators **405** wurden dabei einkristrallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Struktur des *Shvo*-Katalysators ist bereits literaturbekannt,[374,375] jedoch wurde auch eine Festkörperstruktur mit co-kristallisiertem Toluol erhalten.[376] Die Untersuchung der Kristalle im Rahmen dieses Projekts zeigte, dass der *Shvo*-Katalysator ohne Substrate, Produkte oder Lösungsmittel kristallisiert, sodass sich diese Methode tatsächlich zur Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch eignet.[372] Auch die erneute Verwendung dieses kristallisierten Katalysators wurde untersucht und zeigte vergleichbare Ergebnisse.

4.9.2.2. Aufklärung der Stereochemie von synthetischen Produkten

A. Biswas, L. C. Greiner, J. Bonowski, A. Pahl, S. Sievers, **A. Schmidt**, C. Strohmann, S. Ziegler, M. Grigalunas,* Herbert Waldmann*. Pseudo-Natural Products Inspired by Aspidospermidine-, Strychnos- and- Koumine Monoterpene Indole Alkaloids Reveal Pyrimidine Biosynthesis Inhibitors. *Helv. Chim. Acta* **2025**, *108*, e00155.

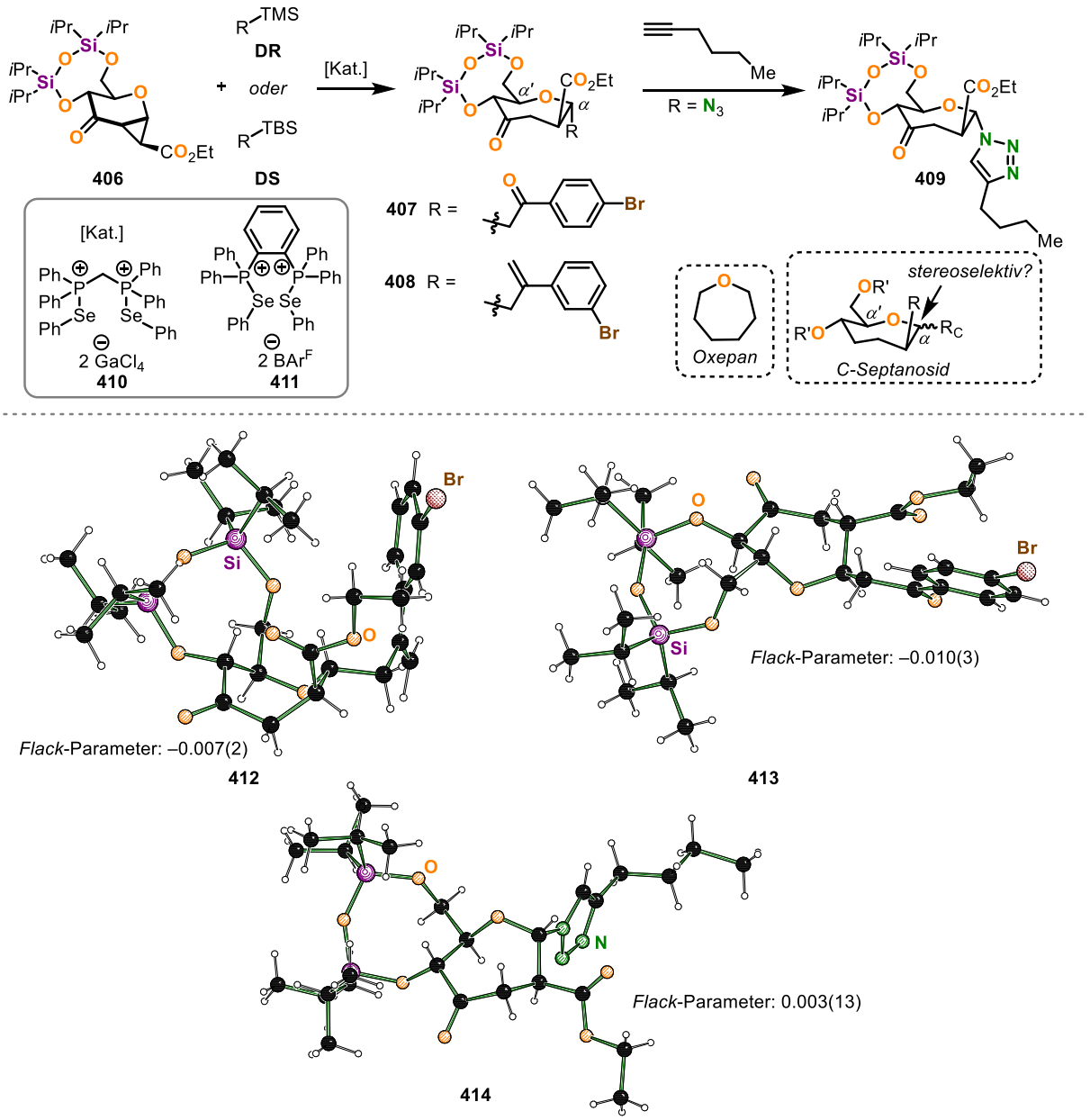
X.-F. Cheng, B. Lucas, P. Lampe, S. Ugel, S. Chen, A. Unger, M. Bischoff, S. R. Adariani, K. R. Naredla, **A. Schmidt**, M. Lucas, R. Gasper, P. Janning, M. Gersch, S. Sievers, V. Bronte, S. Ziegler, H. Waldmann*. Design, Synthesis and Structural evolution of Pseudo-Natural Product IDO1 Inhibitors and Degraders. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e18753.

W. Ma, **A. Schmidt**, C. Strohmann, C. C. J. Loh*. Stereoselective Entry into α,α'-C-Oxepane Scaffolds through a Chalcogen Bonding Catalyzed C-Septanosylation Strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2024**, e202405706. DOI: 10.1002/anie.202405706

In verschiedenen Kooperationsprojekten mit den synthetisch-bioorganischen Gruppen von *Waldmann et al.* (TU Dortmund) und *Loh et al.* (TU Dortmund) lag der Fokus auf der stereochemischen Aufklärung von synthetischen Produkten.

Hierbei ist die Einkristallröntgenstrukturanalyse eine gute Möglichkeit die absolute Konfiguration von stereogenen Zentren zu bestimmen. So können chirale Verbindungen nur in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, die weder ein Inversionszentrum noch ein Spiegel-Symmetrieelement enthalten.[377] In solchen Raumgruppen sind die Intensitäten der Reflexe mit den Miller-Indizes *h k l* im Allgemeinen nicht gleich den Intensitäten der zugehörigen *Friedel*-Paare $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$, sodass das *Friedelsche* Gesetz nicht streng erfüllt ist.[377] Um die absolute Konfiguration einer Verbindung im Festkörper zuzuordnen, eignet sich der *Flack*-Parameter. Der *Flack*-Parameter *x* beschreibt dabei den Anteil der invertierten Struktur in dem untersuchten Einkristall und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Ein Wert von $x \approx 0$ weist auf die korrekte absolute Konfiguration hin, während $x \approx 1$ auf die invertierte Struktur hindeutet.

So untersuchten *Loh et al.* die stereoselektive Synthese von C-Septanosiden (α,α'-C disubstituierten Oxepanen) mittels Chalogenbrücken-Katalyse (Schema 4.9.4). Ausgehend von einem trizyklischen Glucosyl-Derivat **406** kommt es unter Abbau der Ringspannung zu einer Ringerweiterung und Bildung der Septanoside. Dabei bilden sich die Produkte α-selektiv (R-Substituent zeigt nach „unten"). Diese Konfiguration konnte zweifelsfrei für verschiedenen ausgewählte Produkte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden, wie die *Flack*-Parameter von ca. 0 für die Verbindungen **412**, **413** und **414** zeigen.



Schema 4.9.4: Übersicht über Bildung von Produkten **412**, **413** und **414** in der Studie von *Loh et al.* R, R‘ = org. Subst.; R_C = org. Subst. mit C-Zentrum. Bindungslängen können der Veröffentlichung entnommen werden.[378]

Die Gruppe von *Waldmann et al.* untersuchte in einer Studie eine Auswahl an synthetisierten Monoterpen-Pyrrolidin-Verbindungen (Pseudo-Naturstoffen), die als eine selten untersuchte Kombination von den Naturstoffklassen der bizyklischen Monoterpene mit Pyrrolidinalkaloiden designt wurden.[379] Anschließend wurde gefunden, dass die so synthetisierte neue Pseudo-Naturstoffklasse Inhibitoren für das Protein Indoleamine-2,3-dioxygenase 1 (IDO1) darstellen, was auf induzierte Änderungen am C-Terminus des Proteins zurückzuführen ist. Darauf aufbauend wurde gezeigt, dass diese Naturstoffklassen Tumorwachstum in Mäusen hemmen kann.[379] Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde eine der synthetisierten neuen Verbindungen aus der Kombination der Naturstoffklassen kristallisiert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 4.9.6).

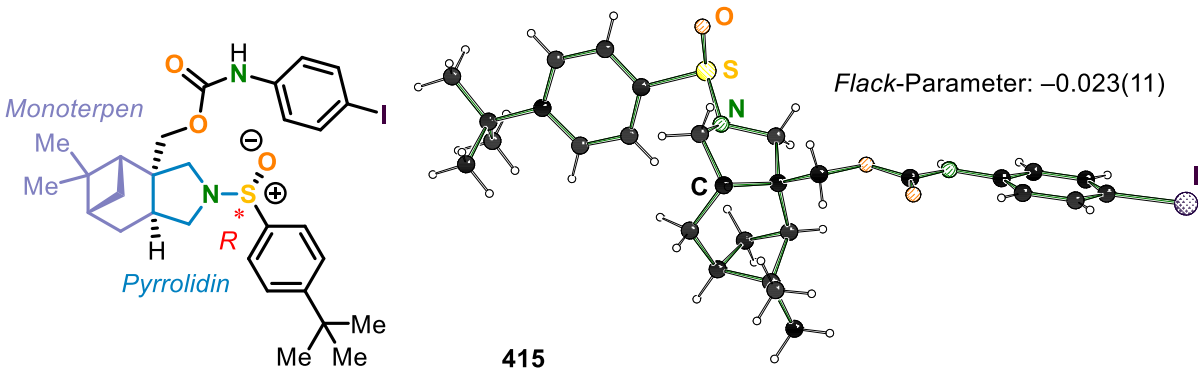


Abbildung 4.9.6: Übersicht über Festkörperstruktur von **415**. Bindungslängen können der Publikation entnommen werden.[379]

Neben dem strukturellen Nachweis der Verknüpfung der beiden Naturstoffklassen der Monoterpenen und der Pyrrolidin-Alkaloide konnte erneut die absolute Konfiguration von Verbindung **415** eindeutig bestimmt werden und so das stereogene Zentrum der Sulfinylgruppe als *R*-konfiguriert identifiziert werden. In den Experimenten zur Bestimmung der Aktivität von **415** gegenüber IDO1 wurde festgestellt, dass Verbindung **415** eine optimale Orientierung für Wasserstoffbrückenbindungen und somit eine höhere Aktivität als das entsprechende *S*-Enantiomer aufweist.[379]

In einer weiteren Studie der Gruppe von *Waldmann et al.* wurde verschiedene polyzyklische Amine als ebenfalls neue Pseudo-Naturstoffe aus der Kombination von Aspidospermidin-, Strychnin-, und Koumine-Alkaloid-Monoterpenen hergestellt. Bei Untersuchungen der biologischen Aktivität wurde festgestellt, dass eine der Pseudo-Naturstoffklassen einen neuen Chemotyp von Inhibitoren der Pyrimidin-Biosynthese darstellt.[380] Innerhalb dieser Studie konnten 78 neue Verbindungen synthetisiert werden und drei dieser Verbindungen zusätzlich kristallographisch aufgeklärt werden (Abbildung 4.9.7). Die absolute Konfiguration konnte jedoch nur von einer Verbindung bestimmt werden, da sonst Racemate kristallisierten.

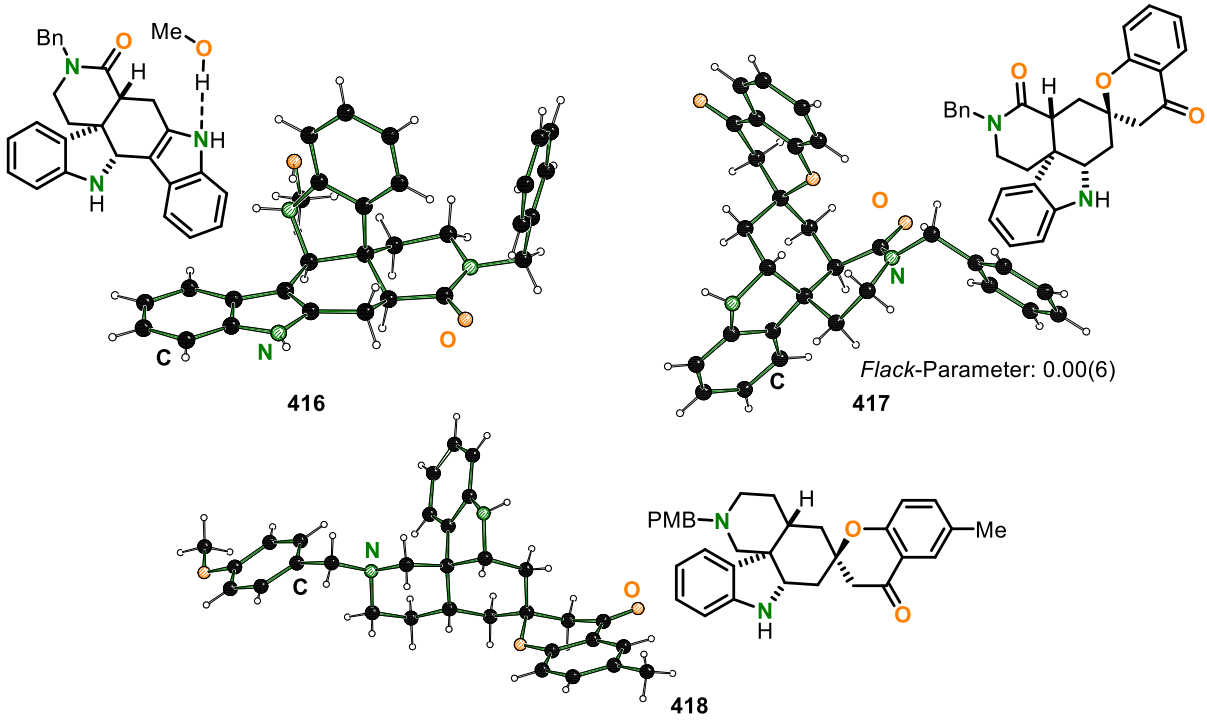


Abbildung 4.9.7: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen von **416**, **417** und **418**. Bindungslängen können der Publikation entnommen werden.[380]

4.9.2.3. Koordinationsverbindungen

C. Hrizi,* M. Hamdouni, M. Essid, M. Nouiri, A. Khatyr, M. Knorr, L. Viau, **A. Schmidt**, C. Strohmann, S. Chaabounie. Extending lead-free organic–inorganic semiconducting materials to new polymeric structures: 2,2′-bipyridinium iodoantimonate and quinoxalinium iodobismuthate. *RSC Advances* **2025**, *15*, 43523–43541.

S. Jarboui, C. Hrizi*, A.B. Ahmed, M. Knorr, **A. Schmidt**, C. Strohmann, F. Zouari. Facile preparation and crystallographic characterization of a new zero-dimensional antimony (III)-based organic-inorganic material with white light emission properties. *J. Mol. Struct.* **2025**, *1338*, 142329.

M. Wang, I. Jourdain*, M. Knorr*, C. Strohmann, **A. Schmidt**. Synthesis and Structural Characterization of Cobalt Complexes Ligated by N-Methyl(bis(diphenylphosphino)amine). *Molbank*, **2025**, *2025*, M1967.

A. S. Mohamed*, I. Jourdain*, M. Knorr*, S. Beffy, A. Elmi, F. Siddique, S. Chtita, C. Strohmann, **A. Schmidt**, M. A. Hussien. Synthesis and crystallographic investigation of dicobalt tetrahedrane complexes ligated by 2-butyne-1,4-diol. In silico evaluation of their efficiency as anticancer metallodrugs. *J. Mol. Struct.*, **2025**, *1321*, 140108.

M. Essid, C. Hrizi*, S. Ammar, A. Khatyr, Michael Knorr*, **A. Schmidt**, C. Strohmann. Synthesis of the unsaturated ligand Z-PySCH$_2$CH=CHCH$_2$SPy and its coordination to BiI$_3$ affording the iodobismuthate salt [Bi$_4$I$_{16}$][C$_{14}$H$_{15}$S$_2$N$_2$]$_2$[C$_9$H$_{10}$SN]$_2$. *Molbank* **2024**, *2024*, M1755, 1–13.

Schließlich wurden in Kooperation mit der Gruppe von *Knorr et al.* und weiteren externen Kooperationspartnern zwei Themenkomplexe untersucht, die sich mit koordinativen Metallkomplexen befassen. Wie auch in den vorherigen Studien dieses Kapitels wurde hier die strukturelle Aufklärung von externen Verbindungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt.

A) Organisch-Anorganische Halogenometallate der Gruppe 5 für optische Anwendungen

In insgesamt drei Studien von *Hrizi et al.* wurden neue organisch-anorganische Halogenometallate der Metalle Antimon und Bismut hergestellt (Abbildung 4.9.8).[381–383] In diesem Zusammenhang eignete sich die Einkristallröntgenstrukturanalyse in besonderem Maße zur Strukturbestimmung der Halogenometallate, die in verschiedenen Geometrien vorlagen.

Verbindungen **419** und **420** bilden sich als ein-dimensionale anionische MI$_6$-Oktaeder-Ketten (M = Sb, Bi), in dessen Kavitäten protonierte organische Amine (2,2‘-Bipyridinium und Quinoxalinium) für den Ladungsausgleich sorgen und die Strukturen über H···I-Kontakte oder $\pi\cdots\pi$-Wechselwirkungen stabilisieren. Die kurzen beobachteten I–I-Abstände der Oktaeder-Kette ermöglichen einen dreidimensionale Ladungstransport. Weiterhin wurde gefunden, dass die Materialien halbleitende optische Bandlückenenergien ausweisen, was sie zu vielversprechenden Kandidaten für optoelektronische Anwendungen macht.[382]

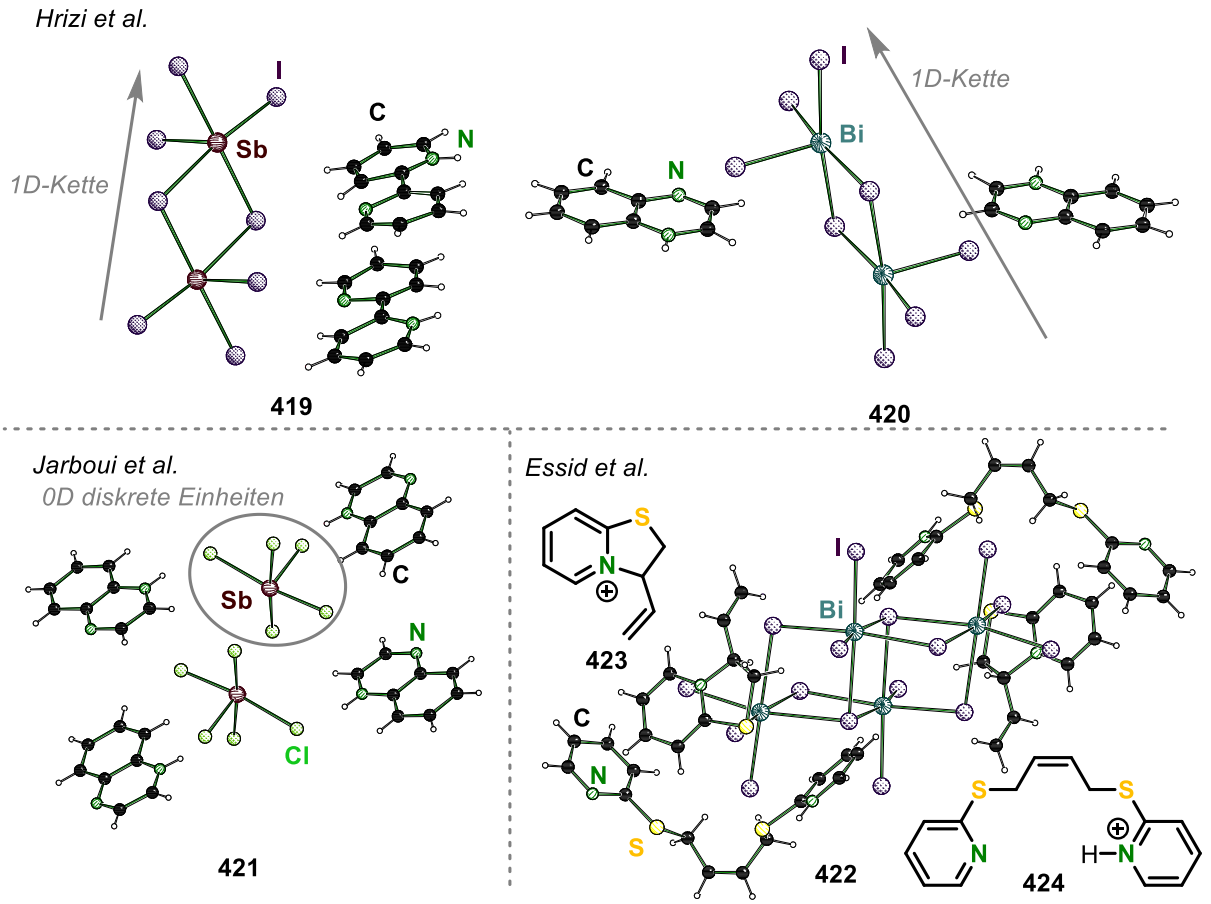


Abbildung 4.9.8: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen in Kooperation mit *Knorr* und *Hrizi et al*. Jeweils zwei symmetrie-verknüpfte Einheiten sind zum besseren Verständnis der Halogenometallat-Strukturen dargestellt. Strukturen **419**, **420** und **422** liegen als Koordinationspolymere im Festkörper vor. Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel sind nicht dargestellt. *Lewis*-Formeln wurden nur zum besseren Verständnis der Kationen-Strukturen gezeichnet und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Bindungslängen können den Publikationen entnommen werden.[381–383]

Im Gegensatz zu den koordinationspolymeren Verbindungen **419** und **420** zeigt die Festkörperstruktur von **421** diskrete $[SbCl_5]^{2-}$ Einheiten, die über lange Sb···Cl-Wechselwirkungen von 3.4035(3) Å schließlich diskrete dimere $[Sb_2Cl_{10}]^{4-}$ Einheiten ergeben.[383] Die Ladung der anionischen Einheiten wird erneut durch Quinoxalinium-Ionen ausgeglichen, die in die Festkörperstruktur eingebaut sind und zur Stabilisierung über N–H···Cl-Wasserstoffbrücken und $\pi\cdots\pi$-Wechselwirkungen beitragen. Verbindung **421** zeigt eine Emission von weißem Licht nach Anregung bei 375 nm, sodass sich eine Anwendung als Breitband-Emitter ergeben könnte.

Die Untersuchung von **422** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab den überraschenden Befund, dass neben dem eingesetzten Liganden, nicht nur dessen protonierte Form **424** in der Festkörperstruktur erhalten war, sondern auch Verbindung **423**, was vermutlich auf eine Bi(III)-mediierte Zyklisierung des eingesetzten Liganden zurückzuführen ist. Das Iodobismuthat-Anion liegt hier als tetranukleares Netzwerk vor.[381] Über die optoelektronischen Eigenschaften wurden bisher nicht berichtet.

B) Cobalt-Komplexe als Antikrebs-Metallomedikamente

Da traditionelle Platin-basierte Antikrebs-Medikamente wie *cis*-Platin zytotoxisch sind und daher Nebenwirkungen in der Applikation zeigen, wurden in einer Studie von *Mohamed, Jourdain* und *Knorr et al.* verschiedene Dicobalt-Carbonyl-Komplexe mit 1,4-Butindiol als potenzielle Ersatz Metallomedikamente synthetisiert.[384] Einige Strukturen konnten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper bestimmt werden (Abbildung 4.9.9).

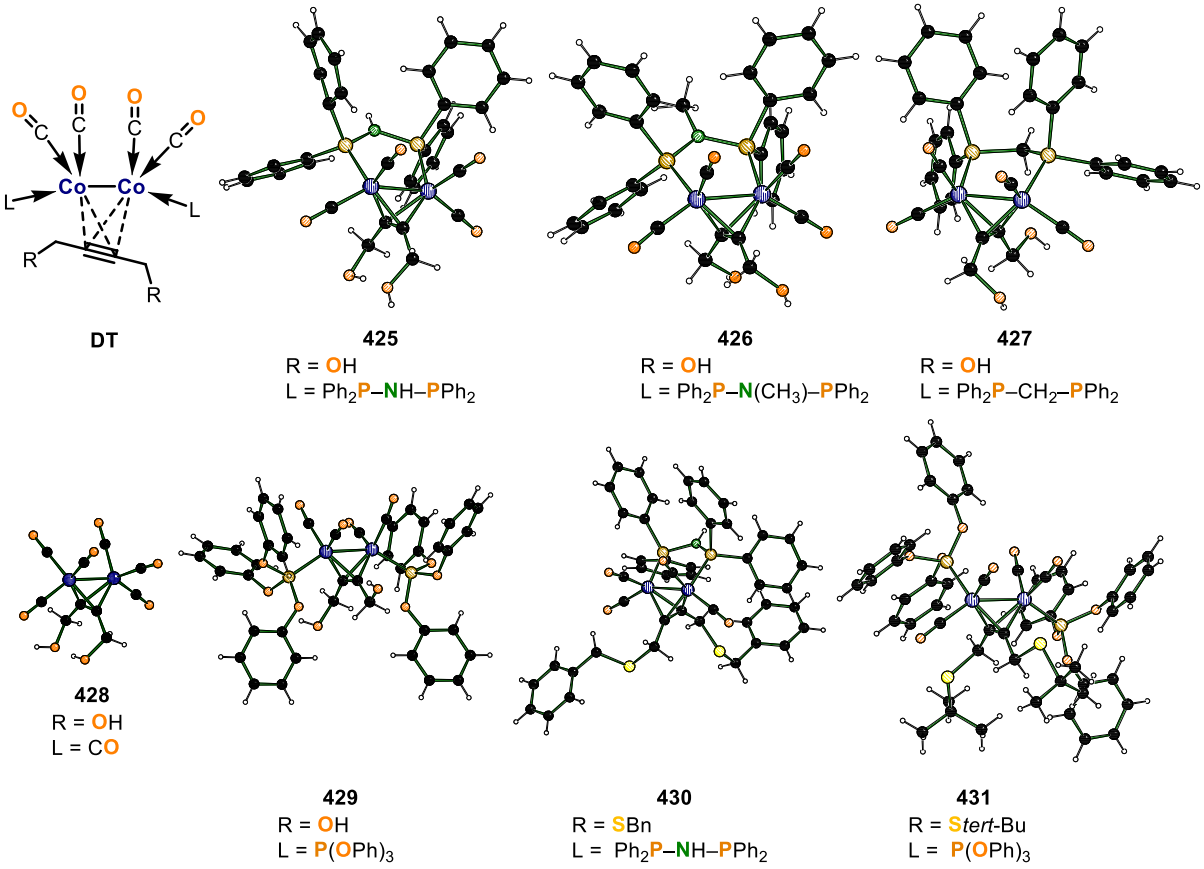
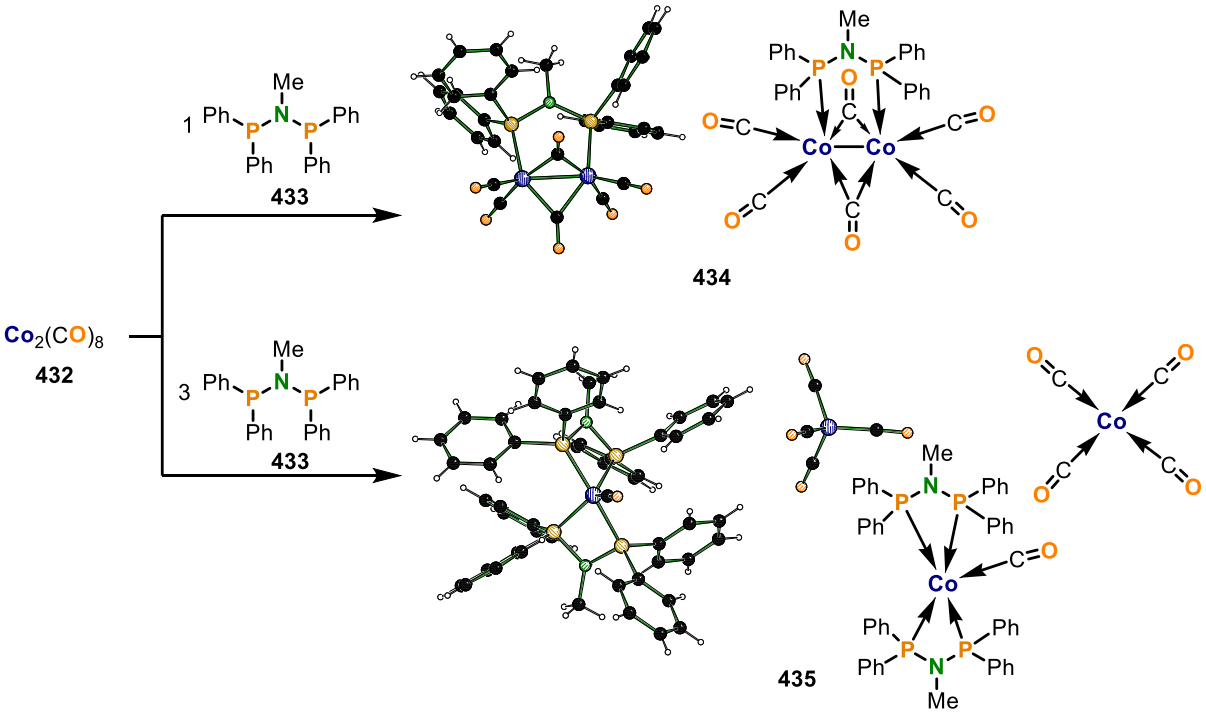


Abbildung 4.9.9: Übersicht über Festkörperstrukturen der Derivate von **DT** in Kooperation mit *Mohamed, Jourdain* und *Knorr et al*. Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel sind nicht dargestellt. Bindungslängen können den Publikationen entnommen werden.[384]

Nach der strukturellen Aufklärung der Verbindungen wurde die Antikrebs-Wirkung der Verbindungen gegen Prostata-, Brust- und Leber-Krebs in *in silico* Docking Simulationen an ausgewählten Proteine untersucht. Diese initialen Ergebnisse zeigten, dass die synthetisierten Verbindungen gute Bindungsaffinitäten aufweisen und daher in Zukunft in *in vitro* Studien untersucht werden sollten.[384]

In einer experimentellen Synthese-Studie wurde außerdem die Bildung vergleichbarer Co–Co-Komplexe untersucht (Schema 4.9.5). Dabei wurde beobachtet, dass sich die gewünschte Verbindung **434** nur in einer 1:1-Stöchiometrie von $Co_2(CO)_8$ zum Liganden **433** bildet. Bei Verwendung von drei Äquivalenten des Liganden kommt es zur Spaltung der Co–Co-Bindung.[385]

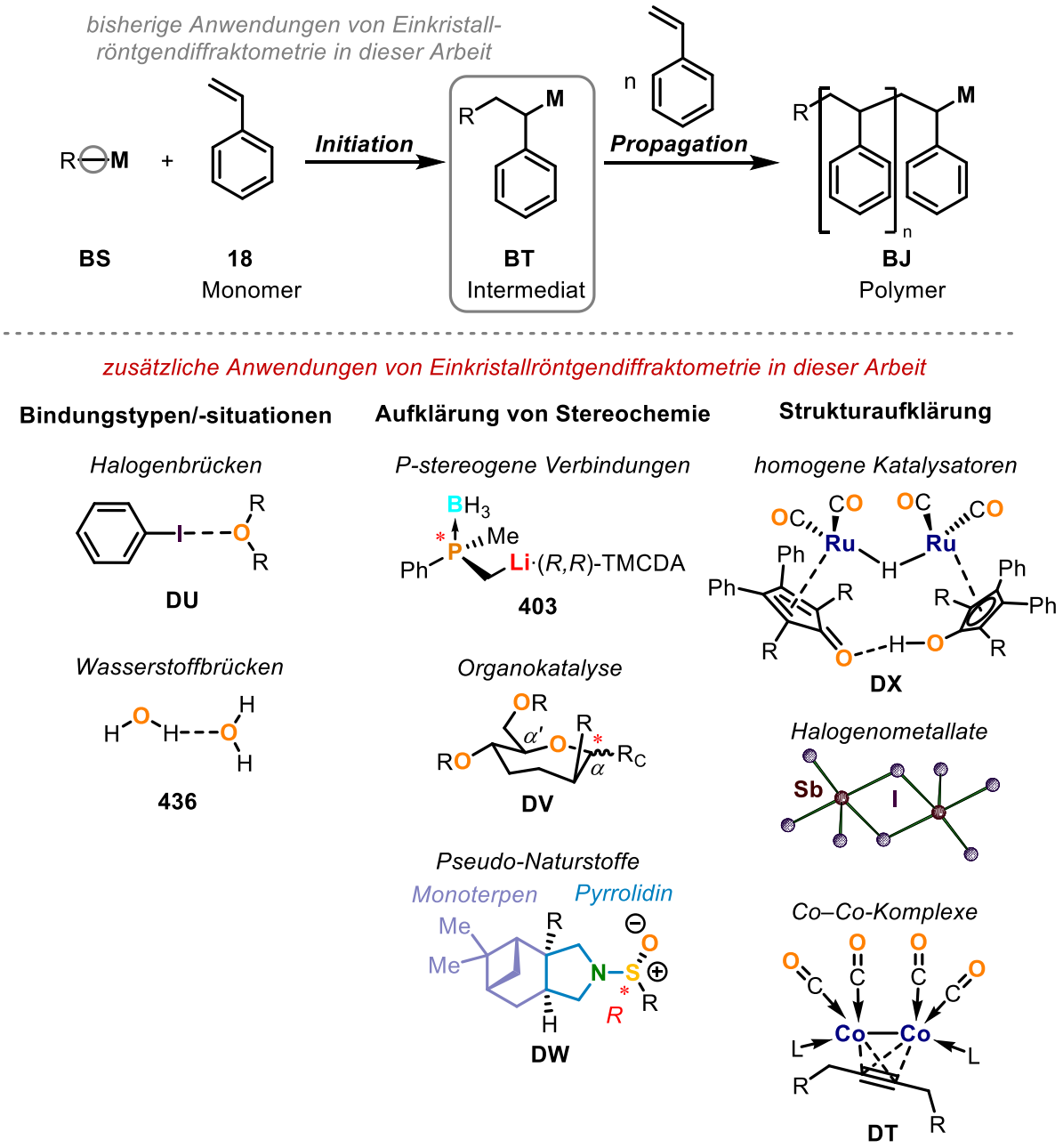


Schema 4.9.5: Die Reaktion von $Co_2(CO)_8$ mit unterschiedlichen Äquivalenten des Liganden **433** führt zur Bildung der Verbindungen **434** und **435**, die einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Bindungslängen können den Publikationen entnommen werden.[385]

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse stellt die wichtigste Analytik-Methode dieser Arbeit dar. In den Kapiteln 4.1-4.8 wird sie verwendet, um die reaktiven Lithiumorganyle zu untersuchen und dabei insbesondere die Struktur der isolierten Intermediate der anionischen Polymerisation aufzuklären und um die Bindungssituation in prototypischen Lithiumorganylen zu verstehen. In diesem Kapitel wurde die Anwendung der Einkristallröntgenstrukturanalyse auf verschiedenste Teilbereiche der Chemie ausgeweitet.

*So konnte die Bindungssituation von Akzeptor- und Donor-bifurkierten Halogenbrückenbindungen mittels experimenteller Elektronendichtestudien untersucht werden. Während ein großer elektrostatisch günstiger Bereich am Akzeptoratom die geometrische Flexibilität um dieses Zentrum erklärt, stellt die Donor-bifurkierte Halogenbrücke α-**397** einen Übergangszustand zwischen linearen Halogenbrücken dar. Auch Wasserstoffbrücken-Netzwerke konnten untersucht werden und kleine Bindungslängen-Unterschiede durch eine hohe Daten-Qualität und HAR-Verfeinerung beobachtet und interpretiert werden.*

Die Aufklärung der Stereochemie von P-stereogenen Verbindungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglichte die Synthese hoch enantiomeren-angereicherter Liganden-Bausteine. In Kooperationsprojekten konnte außerdem die absolute Konfiguration von Produkten einer stereospezifischen organokatalytischen Reaktion bestimmt werden. Auch biologisch-aktiven Pseudo-Naturstoffe konnten einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden und deren absolute Konfiguration bestimmt werden.



Schema 4.9.6: Fazit dieses Kapitels (R = org. Subst.).

Schließlich konnte die klassische Strukturaufklärung, die diese Analytik-Methode im Festkörper bietet, auch auf homogene Übergangsmetallkatalysatoren angewendet werden. Halogenometallate und Co–Co-Komplexe konnten ebenfalls strukturchemisch aufgeklärt werden.

In den folgenden Tabellen sind nur Festkörperstrukturen erhalten, die in dieser Arbeit selbst mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erstmalig untersucht wurden. In den in diesem Kapitel beschriebenen Projekten spielen jedoch auch weitere Strukturen eine Rolle. An dieser Stelle sei an die jeweils referenzierte Literaturstelle verwiesen. Die vollständige Liste aller CCDC-Nummern ist in Kapitel 6.1.2 zufinden.

Tabelle 4.9.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **397**.

	α-397 (IAM)	**α-397 (MM)**	**β-397**
Empirische Formel	$C_{12}H_8I_2N_2O_4$	$C_{12}H_8I_2N_2O_4$	$C_{12}H_8N_2O_4I_2$
Formelmasse [g/mol]	498.00	498	498.00
Temperatur [K]	140(2)	140(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	*C*2/*m*	*C*2/*m*	$P\bar{1}$
a [Å]	9.6372(3)	9.6372(3)	6.6847(2)
b [Å]	9.7601(3)	9.7601(3)	7.0200(2)
c [Å]	7.5237(2)	7.5237(2)	7.4911(2)
α [°]	90	90	93.3309(5)
β [°]	93.3450(5)	93.3450(5)	91.3961(5)
γ [°]	90	90	90.6333(5)
Zellvolumen [Å^3]	706.47(4)	706.47(4)	350.806(17)
Z	2	2	1
ρ_{calc} [g/cm^3]	2.341	2.341	2.357
μ [mm^{-1}]	4.465	4.465	4.496
F(000)	464.0	464.0	232.0
Kristallgröße [mm^3]	0.209 × 0.195 × 0.116	0.209 × 0.195 × 0.116	0.209 × 0.195 × 0.116
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	5.424 -125.622	5.424 - 125.622	5.448 - 124.862
Indexbereiche	–24 ≤ *h* ≤ 23, –24 ≤ *k* ≤ 24, –18 ≤ *l* ≤ 18	–24 ≤ *h* ≤ 23, –24 ≤ *k* ≤ 24, –18 ≤ *l* ≤ 18	–15 ≤ *h* ≤ 16, –16 ≤ *k* ≤ 16, –16 ≤ *l* ≤ 16
Gemessene Reflexe	260892	260892	56421
Unabhängige Reflexe	5970 [R_{int} = 0.0481, R_{sigma} = 0.0071]	5970 [R_{int} = 0.0481, R_{sigma} = k.A.]	56421 [R_{int} = 0.0518, R_{sigma} = 0.0646]
Daten/Restraints/Parameter	5970/0/52	5970/0/198	56421/0/92
Goodness-of-fit an F^2	1.117	1.028	1.044
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0174, wR_2 = 0.0437	R_1 = 0.0140, wR_2 = k.A.	R_1 = 0.0375, wR_2 = 0.0766
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0210, wR_2 = 0.0461	R_1 = 0.0160, wR_2 = 0.0320	R_1 = 0.0499, wR_2 = 0.0836
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	1.24/–0.86	0.67/–0.64	2.35/–1.13

Tabelle 4.9.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **398** und **399**.

	398 (HAR)	**398 (IAM)**	**399 (HAR)**	**399 (IAM)**
Empirische Formel	$C_6H_{18}N_2O$	$C_6H_{18}N_2O$	$C_7H_{17}NO_2$	$C_7H_{17}NO_2$
Formelmasse [g/mol]	134.223	134.22	147.219	147.21
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	5.6761(6)	5.6761(6)	12.2642(12)	12.2642(12)
b [Å]	8.8673(8)	8.8673(8)	8.0886(10)	8.0886(10)
c [Å]	10.0493(9)	10.0493(9)	9.2206(9)	9.2206(9)
α [°]	115.294(3)	115.294(3)	90	90
β [°]	97.834(3)	97.834(3)	108.999(4)	108.999(4)
γ [°]	97.924(3)	97.924(3)	90	90
Zellvolumen [Å^3]	442.05(7)	442.05(7)	864.86(16)	864.86(16)
Z	2	2	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.008	1.008	1.131	1.131
μ [mm^{-1}]	0.069	0.069	0.081	0.081
F(000)	152.1	152.0	328.2	328.0
Kristallgröße [mm^3]	0.83 × 0.419 × 0.3	0.83 × 0.419 × 0.3	0.61 × 0.498 × 0.374	0.61 × 0.498 × 0.374
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.6 - 95.7	4.594 - 95.71	6.14 - 66.38	6.142 - 66.378
Indexbereiche	–11 ≤ h ≤ 11, –18 ≤ k ≤ 18, –20 ≤ l ≤ 20	–11 ≤ h ≤ 11, –18 ≤ k ≤ 18, –20 ≤ l ≤ 20	–18 ≤ h ≤ 18, –12 ≤ k ≤ 12, –13 ≤ l ≤ 14	–18 ≤ h ≤ 18, –12 ≤ k ≤ 12, –13 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	145010	145010	44486	44486
Unabhängige Reflexe	7850 [R_{int} = 0.0494, R_{sigma} = 0.0160]	7850 [R_{int} = 0.0494, R_{sigma} = 0.0160]	3302 [R_{int} = 0.0393, R_{sigma} = 0.0166]	3302 [R_{int} = 0.0393, R_{sigma} = 0.0166]
Daten/Restraints/Parameter	7850/0/244	7850/0/154	3302/0/244	3302/0/159
Goodness-of-fit an F^2	0.968	1.028	1.103	1.031
Endgültige R-Werte [I>=2σ(I)]	R_1 = 0.0229, wR_2 = 0.0477	R_1 = 0.0356, wR_2 = 0.0999	R_1 = 0.0233, wR_2 = 0.0529	R_1 = 0.0378, wR_2 = 0.1040
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0376, wR_2 = 0.0558	R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.1107	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0557	R_1 = 0.0437, wR_2 = 0.1094
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.32/–0.22	0.46/–0.19	0.17/–0.12	0.41/–0.17

Tabelle 4.9.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **40** und **401**.

	400 (HAR)	**400 (IAM)**	**401 (HAR)**	**401 (IAM)**
Empirische Formel	$C_7H_{19}NO_3$	$C_7H_{19}NO_3$	$C_6H_{30}N_2O_7$	$C_6H_{30}N_2O_7$
Formelmasse [g/mol]	165.234	165.23	242.315	242.32
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	*ortho*rhombisch	*ortho*rhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pna*2$_1$	*Pna*2$_1$	*C*2/*c*	*C*2/*c*
a [Å]	25.466(5)	25.466(5)	16.5816(16)	16.5816(16)
b [Å]	6.2293(10)	6.2293(10)	6.3835(7)	6.3835(7)
c [Å]	6.1173(8)	6.1173(8)	13.5598(14)	13.5598(14)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	94.045(4)	94.045(4)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	970.4(3)	970.4(3)	1431.7(3)	1431.7(3)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.131	1.131	1.124	1.124
μ [mm^{-1}]	0.086	0.086	0.099	0.099
F(000)	368.2	368.0	544.4	544.0
Kristallgröße [mm^3]	0.469 × 0.27 × 0.268	0.469 × 0.27 × 0.268	0.146 × 0.079 × 0.072	0.146 × 0.079 × 0.072
Strahlung	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	6.4 - 75.64	6.4 - 75.642	4.92 - 63.06	4.926 - 63.05
Indexbereiche	–43 ≤ *h* ≤ 43, –10 ≤ *k* ≤ 10, –10 ≤ *l* ≤ 10	–43 ≤ *h* ≤ 43, –10 ≤ *k* ≤ 10, –10 ≤ *l* ≤ 10	–24 ≤ *h* ≤ 24, –9 ≤ *k* ≤ 8, –19 ≤ *l* ≤ 19	–24 ≤ *h* ≤ 24, –9 ≤ *k* ≤ 8, –19 ≤ *l* ≤ 19
Gemessene Reflexe	50421	50421	20096	20096
Unabhängige Reflexe	5200 [R_{int} = 0.0384, R_{sigma} = 0.0180]	5200 [R_{int} = 0.0384, R_{sigma} = 0.0180]	2386 [R_{int} = 0.0466, R_{sigma} = 0.0247]	2386 [R_{int} = 0.0466, R_{sigma} = 0.0247]
Daten/Restraints/Parameter	5200/1/271	5200/1/176	2386/0/204	2386/0/129
Goodness-of-fit an F^2	1.142	1.070	1.086	1.030
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0183, wR_2 = 0.0328	R_1 = 0.0271, wR_2 = 0.0723	R_1 = 0.0253, wR_2 = 0.0441	R_1 = 0.0351, wR_2 = 0.0831
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0212, wR_2 = 0.0340	R_1 = 0.0301, wR_2 = 0.0751	R_1 = 0.0375, wR_2 = 0.0471	R_1 = 0.0475, wR_2 = 0.0889
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.11/–0.08	0.27/–0.16	0.26/–0.21	0.41/–0.17

Tabelle 4.9.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **404** und **405**.

	404	**405**
Empirische Formel	$C_{139.25}H_{137}Na_8O_{51.25}Ru_4S_8$	$C_{62}H_{42}O_6Ru_2$
Formelmasse [g/mol]	3475.16	1085.09
Temperatur [K]	100	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	14.6295(5)	12.8355(9)
b [Å]	19.7444(6)	15.1220(12)
c [Å]	26.6859(10)	25.923(2)
α [°]	80.3110(10)	104.392(2)
β [°]	84.209(2)	95.081(2)
γ [°]	87.5740(10)	100.065(2)
Zellvolumen [Å^3]	7557.0(4)	4752.6(6)
Z	2	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.527	1.517
μ [mm^{-1}]	0.611	0.691
F(000)	3549.0	2200.0
Kristallgröße [mm^3]	0.293 × 0.228 ×0.154	0.153 × 0.109 × 0.104
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	3.834 - 59.452	3.64 - 54
Indexbereiche	–20 ≤ *h* ≤ 20, –27 ≤ *k* ≤ 27, –37 ≤ *l* ≤ 36	–16 ≤ *h* ≤ 16, –19 ≤ *k* ≤ 18, 0 ≤ *l* ≤ 33
Gemessene Reflexe	345772	20748
Unabhängige Reflexe	42728 [R_{int} = 0.0599, R_{sigma} = 0.0376]	20748 [R_{int} = 0.0605, R_{sigma} = 0.0497]
Daten/Restraints/Parameter	42728/2404/2396	20748/0/1277
Goodness-of-fit an F^2	1.064	1.157
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0630, wR_2 = 0.1502	R_1 = 0.0595, wR_2 = 0.1059
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0824, wR_2 = 0.1612	R_1 = 0.0767, wR_2 = 0.1110
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	1.68/–0.79	0.84/–1.59

Tabelle 4.9.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **412**, **413**, **414** und **415**.

	412	**413**	**414**	**415**
Empirische Formel	$C_{31}H_{49}BrO_7Si_2$	$C_{30}H_{47}BrO_8Si_2$	$C_{28}H_{51}N_3O_7Si_2$	$C_{29}H_{37}IN_2O_3S$
Formelmasse [g/mol]	669.79	671.76	597.89	620.56
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	*ortho*rhombisch	*ortho*rhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$C2$	$P2_1$
a [Å]	13.4741(9)	9.5447(8)	17.4094(9)	7.6277(3)
b [Å]	13.9317(17)	9.5928(4)	7.6793(4)	13.5521(5)
c [Å]	18.2181(11)	36.8462(16)	25.0038(13)	14.0074(6)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	90.184(2)	102.533(2)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	3419.8(5)	3373.7(3)	3342.8(3)	1413.46(10)
Z	4	4	4	2
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.301	1.323	1.188	1.458
μ [mm^{-1}]	1.314	1.334	0.151	1.239
F(000)	1416.0	1416.0	1296.0	636.0
Kristallgröße [mm^3]	0.984 × 0.558 × 0.388	0.414 × 0.344 × 0.181	0.957 × 0.36 × 0.15	0.31 × 0.163 × 0.106
Strahlung	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	3.76 - 61.152	4.408 - 54.338	4.888 - 80.69	4.232 - 57.43
Indexbereiche	–18 ≤ *h* ≤ 19, –19 ≤ *k* ≤ 19, –26 ≤ *l* ≤ 25	–12 ≤ *h* ≤ 12, –12 ≤ *k* ≤ 12, –47 ≤ *l* ≤ 47	–31 ≤ *h* ≤ 31, –13 ≤ *k* ≤ 13, –45 ≤ *l* ≤ 45	–10 ≤ *h* ≤ 10, –18 ≤ *k* ≤ 18, –18 ≤ *l* ≤ 18
Gemessene Reflexe	106837	53663	217910	7325
Unabhängige Reflexe	10472 [R_{int} = 0.0579, R_{sigma} = 0.0274]	7500 [R_{int} = 0.0586, R_{sigma} = 0.0376]	21118 [R_{int} = 0.0406, R_{sigma} = 0.0216]	7325 [R_{int} = 0.0829, R_{sigma} = 0.0421]
Daten/Restraints/Parameter	10472/0/387	7500/0/379	21118/13/420	7325/1/338
Goodness-of-fit an F^2	1.047	1.073	1.077	1.094
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0313, wR_2 = 0.0728	R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0586	R_1 = 0.0319, wR_2 = 0.0798	R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.0737
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0392, wR_2 = 0.0773	R_1 = 0.0438, wR_2 = 0.0634	R_1 = 0.0368, wR_2 = 0.0833	R_1 = 0.0508, wR_2 = 0.0774
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.65/–0.51	0.28/–0.31	0.39/–0.23	0.53/–1.28
Flack-Parameter	–0.007(2)	–0.010(3)	0.003(13)	–0.023(11)

Tabelle 4.9.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **416**, **417**, **418** und **419**.

	416	**417**	**418**	**419**[1]
Empirische Formel	$C_{29}H_{29}N_3O_2$	$C_{30}H_{28}N_2O_3$	$C_{31.88}H_{33.64}Cl_{0.12}N_2O_3$	$C_{10}H_9I_4N_2Sb$
Formelmasse [g/mol]	451.55	464.54	497.06	786.54
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.01
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2$	$P2_1/c$	Cc
a [Å]	17.673(5)	28.334(5)	12.1301(8)	12.2685(4)
b [Å]	6.6514(10)	6.0970(9)	6.2396(5)	18.2626(6)
c [Å]	19.494(3)	15.960(3)	34.4224(19)	7.5924(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	101.495(15)	121.558(6)	94.525(3)	91.8640(10)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	2245.6(8)	2349.4(7)	2597.2(3)	1700.21(10)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.336	1.313	1.271	3.073
μ [mm^{-1}]	0.669	0.676	0.754	8.869
F(000)	960.0	984.0	1060.0	1384.0
Kristallgröße [mm^3]	0.635 × 0.13 × 0.051	0.986 × 0.12 × 0.058	0.33 × 0.127 × 0.092	0.221 × 0.193 × 0.169
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	6.168 - 149.086	6.498 - 158.612	5.15 - 158.214	4.46 - 61.036
Indexbereiche	–22 ≤ *h* ≤ 21, 0 ≤ *k* ≤ 8, 0 ≤ *l* ≤ 24	–35 ≤ *h* ≤ 36, –7 ≤ *k* ≤ 7, –20 ≤ *l* ≤ 20	–15 ≤ *h* ≤ 15, –7 ≤ *k* ≤ 7, –43 ≤ *l* ≤ 43	–17 ≤ *h* ≤ 17, –26 ≤ *k* ≤ 26, –10 ≤ *l* ≤ 10
Gemessene Reflexe	4583	72280	80785	36006
Unabhängige Reflexe	4583 [R_{int} = 0.0317, R_{sigma} = 0.0113]	5014 [R_{int} = 0.0317, R_{sigma} = 0.0108]	5547 [R_{int} = 0.0321, R_{sigma} = 0.0109]	5090 [R_{int} = 0.0270, R_{sigma} = 0.0172]
Daten/Restraints/Parameter	4583/0/320	5014/1/320	5547/0/360	5090/2/155
Goodness-of-fit an F^2	1.109	1.032	1.041	1.110
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0424, wR_2 = 0.1061	R_1 = 0.0302, wR_2 = 0.0777	R_1 = 0.0343, wR_2 = 0.0892	R_1 = 0.0134, wR_2 = 0.0281
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0453, wR_2 = 0.1076	R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0782	R_1 = 0.0364, wR_2 = 0.0922	R_1 = 0.0146, wR_2 = 0.0284
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.30/–0.21	0.22/–0.19	0.32/–0.20	0.50/–0.80
Flack-Parameter	-	0.00(6)	-	0.45(4)

[1] Zwillingsgesetz für den Inversionszwilling (–1, 0, 0, 0, –1, 0, 0, 0, –1); BASF [0.4547].

Tabelle 4.9.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **420**, **421**, **422** und **425**.

	420	**421**	**422**	**425**
Empirische Formel	$C_{17}H_{18}Bi_2I_8N_4O$	$C_{16}H_{14}Cl_5N_4Sb$	$C_{23}H_{25}Bi_2I_8N_3S_3$	$C_{32}H_{27}Co_2NO_6P_2$
Formelmasse [g/mol]	1727.51	561.31	1872.80	701.34
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$C2/c$
a [Å]	7.5699(3)	7.9926(8)	11.8140(9)	38.986(6)
b [Å]	9.6520(3)	11.8424(18)	18.6376(15)	10.5433(17)
c [Å]	11.5436(6)	12.6307(16)	18.6857(15)	15.226(2)
α [°]	76.552(2)	62.083(5)	90	90
β [°]	86.660(2)	82.800(4)	97.746(2)	94.634(7)
γ [°]	84.3830(10)	72.933(5)	90	90
Zellvolumen [Å^3]	815.82(6)	1009.8(2)	4076.8(6)	6238.2(16)
Z	1	2	4	8
ρ_{calc} [g/cm^3]	3.516	1.846	3.051	1.494
μ [mm^{-1}]	18.357	2.036	14.852	1.211
F(000)	746.0	548.0	3288.0	2864.0
Kristallgröße [mm^3]	0.167 × 0.127 × 0.075	0.311 × 0.273 × 0.235	0.357 × 0.263 × 0.204	0.161 × 0.129 × 0.097
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.994 - 65.202	4.028 - 121.866	3.858 - 59.998	4.002 - 54.434
Indexbereiche	–11 ≤ *h* ≤ 11, –14 ≤ *k* ≤ 11, –17 ≤ l ≤ 17	–19 ≤ *h* ≤ 19, –29 ≤ *k* ≤ 29, –31 ≤ *l* ≤ 30	–16 ≤ *h* ≤ 16, –26 ≤ *k* ≤ 26, –26 ≤ *l* ≤ 26	–50 ≤ *h* ≤ 50, –13 ≤ *k* ≤ 13, –19 ≤ *l* ≤ 19
Gemessene Reflexe	86682	436563	508440	59830
Unabhängige Reflexe	5972 [R_{int} = 0.0405, R_{sigma} = 0.0154]	30880 [R_{int} = 0.0400, R_{sigma} = 0.0134]	11875 [R_{int} = 0.0684, R_{sigma} = 0.0121]	6931 [R_{int} = 0.0884, R_{sigma} = 0.0521]
Daten/Restraints/Parameter	5972/154/267	30880/0/235	11875/0/384	6931/0/427
Goodness-of-fit an F^2	1.057	1.074	1.149	1.069
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0205, wR_2 = 0.0466	R_1 = 0.0175, wR_2 = 0.0409	R_1 = 0.0257, wR_2 = 0.0614	R_1 = 0.0523, wR_2 = 0.0940
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0222, wR_2 = 0.0478	R_1 = 0.0196, wR_2 = 0.0418	R_1 = 0.0272, wR_2 = 0.0621	R_1 = 0.0826, wR_2 = 0.1060
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	1.59/–1.88	0.85/–1.53	1.81/–1.35	0.70/–0.54
Flack-Parameter	-	-	-	

Tabelle 4.9.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **426**, **427**, **428** und **429**.

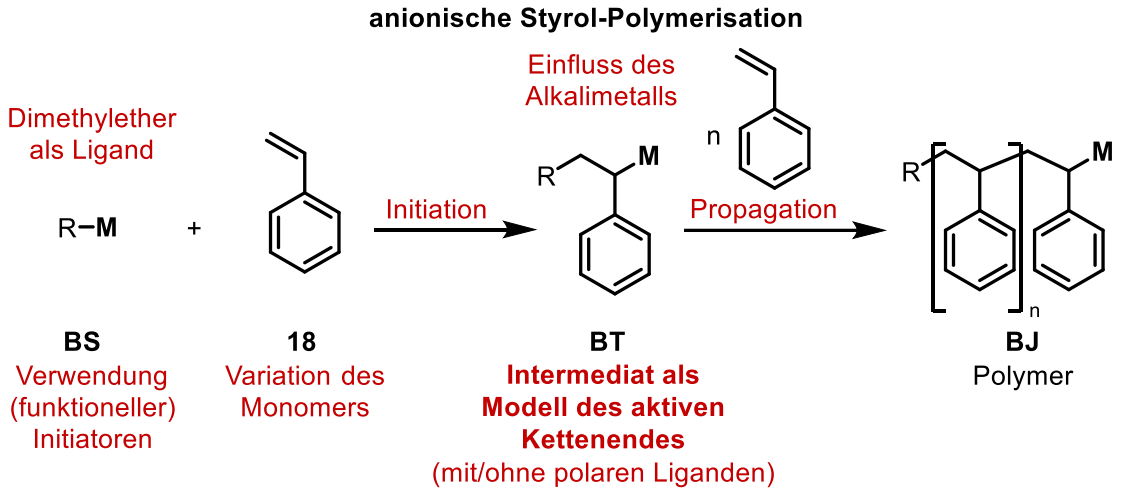
	426	**427**	**428**	**429**
Empirische Formel	$C_{66}H_{58}Co_4N_2O_{12}P_4$	$C_{33}H_{28}Co_2O_6P_2$	$C_{10}H_6Co_2O_8$	$C_{44}H_{36}Co_2O_{12}P_2$
Formelmasse [g/mol]	1430.74	700.35	372.01	936.53
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.0	100.00
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	*C*2/*c*	*C*2/c	$P\bar{1}$
a [Å]	12.4654(17)	37.885(10)	26.9523(16)	11.2347(4)
b [Å]	15.244(3)	8.470(3)	7.7114(4)	13.3836(4)
c [Å]	17.683(3)	39.837(16)	12.7367(7)	15.2286(5)
α [°]	76.995(7)	90	90	82.7340(10)
β [°]	75.429(6)	104.401(13)	100.803(2)	74.3110(10)
γ [°]	81.219(9)	90	90	69.2660(10)
Zellvolumen [Å^3]	3152.1(10)	12382(8)	2600.3(3)	2060.50(12)
Z	2	16	8	2
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.507	1.503	1.901	1.509
μ [mm^{-1}]	1.199	1.219	2.584	0.947
F(000)	1464.0	5728.0	1472.0	960.0
Kristallgröße [mm^3]	0.257 × 0.177 × 0.159	0.296 × 0.061 × 0.035	0.163 × 0.124 × 0.058	0.42 × 0.319 × 0.102
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	3.7 - 59.636	4.936 – 61.05	5.502 - 58.43	3.996 - 72.758
Indexbereiche	–17 ≤ *h* ≤ 14, –21 ≤ *k* ≤ 21, –24 ≤ *l* ≤ 24	–54 ≤ *h* ≤ 47, –12 ≤ *k* ≤ 8, –51 ≤ *l* ≤ 56	–36 ≤ *h* ≤ 36, –10 ≤ *k* ≤ 10, –17 ≤ *l* ≤ 17	–18 ≤ *h* ≤ 18, –22 ≤ *k* ≤ 22, –25 ≤ *l* ≤ 25
Gemessene Reflexe	85325	79144	10335	74210
Unabhängige Reflexe	17951 [R_{int} = 0.0630, R_{sigma} = 0.0486]	18741 [R_{int} = 0.0564, R_{sigma} = 0.0569]	3505 [R_{int} = 0.0393, R_{sigma} = 0.0488]	20050 [R_{int} = 0.0420, R_{sigma} = 0.0321]
Daten/Restraints/Parameter	17951/0/828	18741/0/780	3505/0/199	20050/0/685
Goodness-of-fit an F^2	1.053	1.152	1.070	1.034
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0414, wR_2 = 0.0803	R_1 = 0.0678, wR_2 = 0.1358	R_1 = 0.0391, wR_2 = 0.0842	R_1 = 0.0284, wR_2 = 0.0688
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0591, wR_2 = 0.0894	R_1 = 0.0902, wR_2 = 0.1428	R_1 = 0.0570, wR_2 = 0.0923	R_1 = 0.0354, wR_2 = 0.0725
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.57/–0.44	0.98/–0.70	0.71/–0.64	0.56/–0.47

Tabelle 4.9.12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **430**, **431**, **434** und **435**.

	430	**431**	**434**	**435**
Empirische Formel	$C_{46}H_{39}Co_2NO_4P_2S_2$	$C_{52}H_{52}Co_2O_{10}P_2S_2$	$C_{34.5}H_{27}Co_2NO_6P_2$	$C_{55}H_{46}Co_2N_2O_5P_4$
Formelmasse [g/mol]	913.70	1080.85	731.37	1056.68
Temperatur [K]	100.00	100.0	100.00	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	15.976(6)	11.9735(9)	10.4585(13)	11.7166(10)
b [Å]	16.490(8)	13.7895(12)	12.368(2)	11.3888(7)
c [Å]	17.387(7)	16.6351(13)	15.062(3)	37.707(3)
α [°]	103.083(14)	111.501(2)	67.600(6)	90
β [°]	109.120(17)	100.738(3)	87.814(7)	98.863(3)
γ [°]	91.838(19)	94.528(3)	66.131(7)	90
Zellvolumen [Å^3]	4187(3)	2477.9(3)	1631.6(5)	4971.4(6)
Z	4	2	2	4
ρ_{calc} [g/cm^3]	1.449	1.449	1.489	1.412
μ [mm^{-1}]	1.013	0.876	1.161	0.847
F(000)	1880.0	1120.0	746.0	2176.0
Kristallgröße [mm^3]	0.826 × 0.746 × 0.118	0.847 × 0.54 × 0.354	0.394 × 0.244 × 0.211	0.204 × 0.187 × 0.164
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	3.936 - 61.302	4.362 – 110	3.856 - 61.018	3.74 - 61.122
Indexbereiche	–22 ≤ *h* ≤ 22, –22 ≤ *k* ≤ 23, –24 ≤ *l* ≤ 24	–27 ≤ *h* ≤ 27, –31 ≤ *k* ≤ 31, –38 ≤ *l* ≤ 38	–14 ≤ *h* ≤ 14, –17 ≤ *k* ≤ 17, –21 ≤ *l* ≤ 20	–16 ≤ *h* ≤ 15, –14 ≤ *k* ≤ 14, –47 ≤ *l* ≤ 53
Gemessene Reflexe	257512	1493962	61788	127485
Unabhängige Reflexe	25741 [R_{int} = 0.0676, R_{sigma} = 0.0311]	63557 [R_{int} = 0.0368, R_{sigma} = 0.0110]	9926 [R_{int} = 0.0490, R_{sigma} = 0.0326]	13797 [R_{int} = 0.0526, R_{sigma} = 0.0384]
Daten/Restraints/Parameter	25741/0/1035	63557/12/649	9926/45/432	13797/0/615
Goodness-of-fit an F^2	1.068	1.049	1.014	1.060
Endgültige *R*-Werte [*I*>=2σ(*I*)]	R_1 = 0.0349, wR_2 = 0.0723	R_1 = 0.0233, wR_2 = 0.0687	R_1 = 0.0334, wR_2 = 0.0743	R_1 = 0.0402, wR_2 = 0.0732
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0471, wR_2 = 0.0780	R_1 = 0.0288, wR_2 = 0.0715	R_1 = 0.0473, wR_2 = 0.0805	R_1 = 0.0584, wR_2 = 0.0820
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.58/–0.34	0.77/–0.84	0.56/–0.41	0.46/–0.44

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Einblicke in den **Mechanismus der anionischen Polymerisation** gewonnen. Dabei wurde als ein neuer Ansatz die **Isolierung des molekularen reaktiven Intermediats** zwischen der Initiations- und Propagationsreaktion durchgeführt. Darauf aufbauend wurden beobachtete **Reaktivitäten aus der Struktur** dieser neuen organometallischen Verbindung **abgeleitet** und verstanden (Schema 5.1).



Schema 5.1: Themenfelder der vorliegenden Arbeit am Beispiel der anionischen Styrol-Polymerisation.

Die Projekte der Arbeit wurden dabei an verschiedenen **Fragestellungen** orientiert, die an dieser Stelle aufgegriffen und im Folgenden beantwortet werden sollen:

- *Ist die **Isolierung eines Intermediats** der anionischen **Styrol**-Polymerisation möglich?*
- *Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation auch **ohne polare Liganden** möglich?*
- *Wie ist der mechanistische Ablauf der **Initiationsreaktion** der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln?*
- *Wie ist der mechanistische Ablauf der **Propagationsreaktion** der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen polaren Lösungsmitteln?*
- *Welchen Einfluss haben verschiedene **Alkalimetalle** auf die Propagation der anionischen Polymerisation?*
- *Ist die Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation von **Dienen** aufbauend auf isolierten reaktiven Intermediaten möglich?*
- *Wie können **funktionelle Initiatoren** hergestellt und deren Reaktivität erhöht werden?*
- *Kann **Dimethylether** im Kontext der **lithiumorganischen** Chemie nicht nur als Modell-Ligand sondern auch **experimentell** verwendet werden?*

Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation möglich?

Um die gewünschten Intermediate zu synthetisieren, wurden zunächst verschiedene Reaktionswege getestet. Dazu wurden protonierte Monoadditionsprodukte **BU** mit verschiedenen „Initiator-Substituenten“ durch **Cu-katalysierte Kreuzkupplungsreak-tionen** oder durch die **selektive Monoaddition von *tert*-Butyllithium** in Diethylether bei –80 °C nach einer Vorschrift von *Taylor et al.* hergestellt (Abbildung 5.1).[110,111]

Die anschließende **Metallierung** der Monoadditionsprodukte **BU** gelang trotz verschiedener Variationen **nicht mit Lithiumalkyl-Basen**. Stattdessen wurde ein **Lochmann-Schlosser-Basen-System** eingesetzt, das nach Optimierung der Reaktionsparameter zu einer **selektiven Metallierung in Benzylposition** mit gutem Umsatz führte. Um jedoch schließlich **aktive Intermediate** der anionischen Polymerisation initiiert durch Lithiumalkyle zu erhalten, wurde erneut die Vorschrift von *Taylor et al.* verwendet, um die Polymerisationsreaktion zu stoppen.

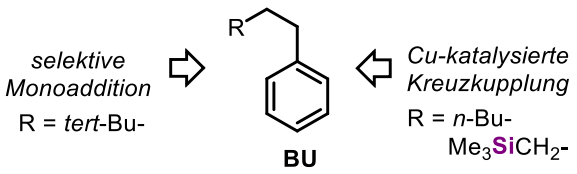


Abbildung 5.1: Der Zugang zu protonierten Monoadditionsprodukten erfolgte über selektive Additionen oder Kreuzkupplungen.

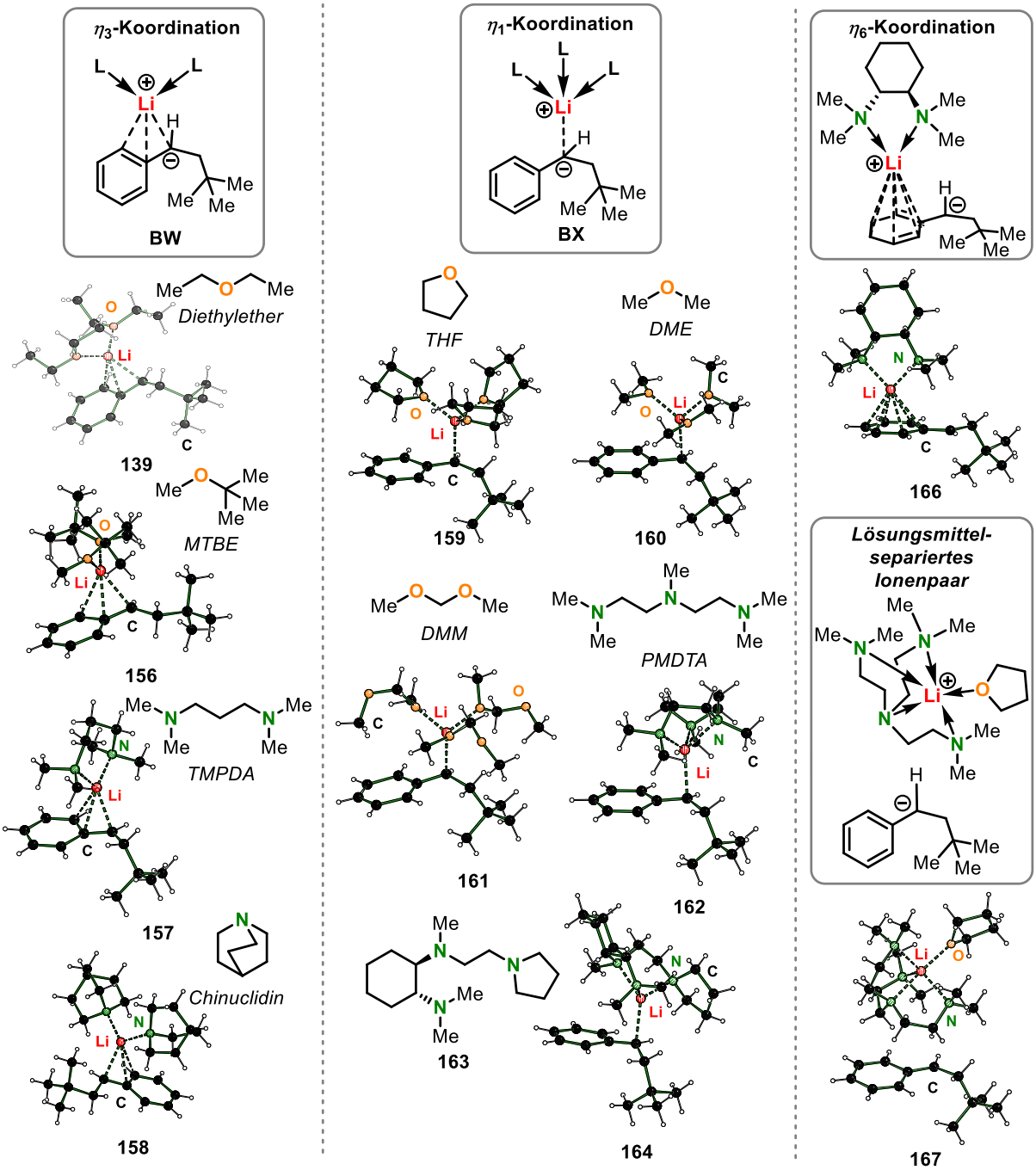


Abbildung 5.2: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen des aktiven Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation.

Nach anschließender **Kristallisation der Verbindung direkt aus der Reaktionslösung** konnte so das erste aktive Intermediat einer anionischen Styrol-Polymerisation (Verbindung **139**) erhalten werden. Durch Zugabe verschiedener Liganden zur Reaktionslösung konnte dieses reaktive Intermediat außerdem mit **weiteren Liganden kristallisiert** werden und so die **strukturelle Umgebung des Benzylanions** im Festkörper untersucht werden (Abbildung 5.2).

Dabei wurden vier verschiedene Koordinationsmuster erhalten: Eine **η_3-Koordination** des Benzylanions zum Lithiumzentrum (mit **zwei Donoratomen** des Liganden), eine **η_1-Koordination** direkt vom carbanionischen Kohlenstoff zum Lithiumzentrum (mit **drei Donoratomen** des Liganden), eine **η_6-Koordination vom Phenylring** zum Lithiumzentrum (mit **(*R*,*R*)-TMCDA**) und ein **Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar** (mit **Me$_6$TREN/THF**). Mit **Erhöhung der Koordinationsstellen des carbanionischen Restes** wurde eine zunehmende **Delokalisierung der Ladung in den Phenylring** beobachtet, was sich in **kürzer** werdenden **C_{carb}–C_{ipso}-Bindungen** widerspiegelt. Durch die Wahl der Liganden lässt sich dabei also das Strukturmotiv einstellen und somit zusätzlich die Lokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring steuern.

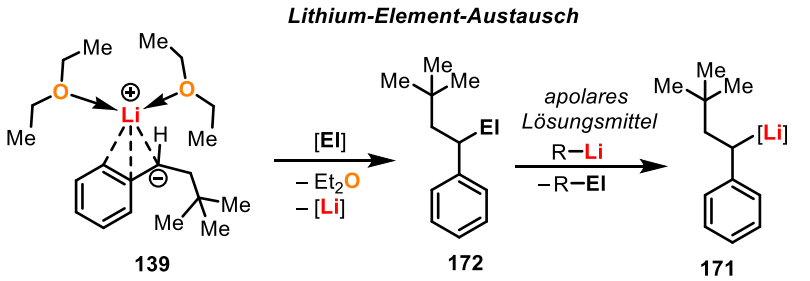
Anschließende ausgeweitete **NMR-spektroskopische Untersuchungen** für die Verbindungen **139**, **159** und **166 bestätigten** das jeweils beobachtete **Strukturmotiv** auch in **Lösung**. Verbindung **167** liegt in Lösung vermutlich nicht Lösungsmittel-separiert vor.

Aufbauend auf Verbindung **139** wurde außerdem ein Benchmark von **verschiedenen quantenchemischen Methoden** durchgeführt, um die Bindungslängen bestmöglich zu reproduzieren und so eine Methode zu finden, die für die weiteren Untersuchungen verwendet werden kann. Im Besonderen zur Reproduktion von polaren Bindungen mussten dabei polare Lösungsmittel-Umgebungen angenommen werden.

Ist die Isolierung eines Intermediats der anionischen Styrol-Polymerisation auch ohne polare Liganden möglich?

Auch die Isolierung von Intermediaten **ohne polare Additive** wurde untersucht (Schema 5.2). Dabei wurden verschiedene Synthese-wege verfolgt. Durch **Lithium-Element-Austausch-Reaktionen** aufbauend auf der gut zugänglichen Verbindung **139** konnte **kein Intermediat** erhalten werden. Die R_3Sn-Li-Austausch-Reaktion von Verbindung **172** war nicht erfolgreich. Der Lithium-Element-Austausch für I, TeR und ZnR konnte nicht durchgeführt werden aufgrund einer **konkurrierenden *Wurtz*'schen Kupplungsreaktion.**

Alternativ wurde ein Ansatz gewählt das **Lösungsmittel** der isolierten Intermediate, wie Verbindung **139**, im **Vakuum zu entfernen**.



	172 erhalten?	El-Li-Austausch (apolar)?
El = SnR_3, I, TeR, ZnR	ja	nein
	nein, *Wurtz*-Kupplung	-

Schema 5.2: Lithium-Element-Austausch-Reaktionen führten nicht zur erhofften Isolierung des Intermediats ohne polare Additive.

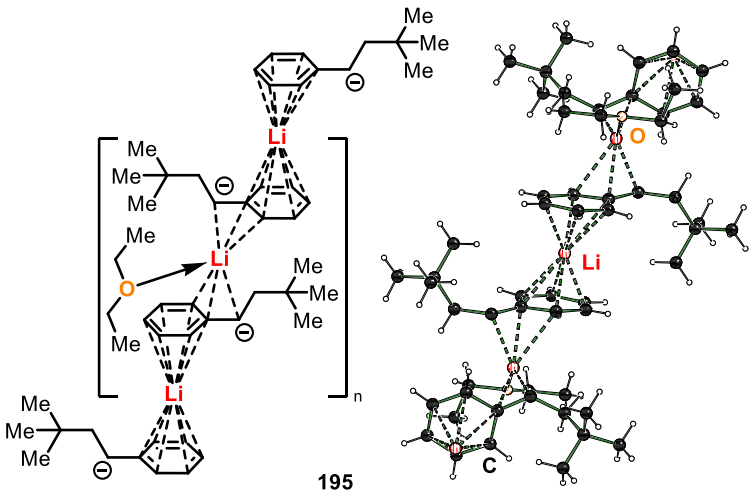


Abbildung 5.3: Festkörperstruktur von Verbindung **195**.

Hierbei konnte das Lösungsmittel jedoch **nicht vollständig entfernt** werden und so Verbindung **195** mit einem **Li:Diethylether-Verhältnis von 2:1** erhalten werden (Abbildung 5.3). In dieser koordinationspolymeren Verbindung wird das Lithiumzentrum sowohl η_6 **von zwei Phenylringen koordiniert** als auch η_3 **durch zwei carbanionische Reste** und ein **weiteren Diethylether**-Liganden. Die Untersuchung der Verbindung in **Lösung** spricht ebenfalls für eine **gut delokalisierte negative Ladung** und eine **mögliche η_6-Koordination** durch den Phenylring in einem **dimeren** Aggregat. Eine weitere Entfernung des Lösungsmittels war nicht möglich.

Daher wurden im Weiteren **Modellmonomere** untersucht. Durch die direkte Addition von *tert*-Butyllithium in apolarer Lösung wurde die Polymerisation für **1,1-Diphenylethen** und **β-Methylstyrol** nach der Initiation angehalten. Es konnte zwar eine Verbindung ohne polare Lösungsmittel erhalten werden, jedoch kristallisierte das Monoadditionsprodukt von **β-Methylstyrol zusammen mit Li_2O im oktaedrischen Aggregat 206** (Abbildung 5.4).

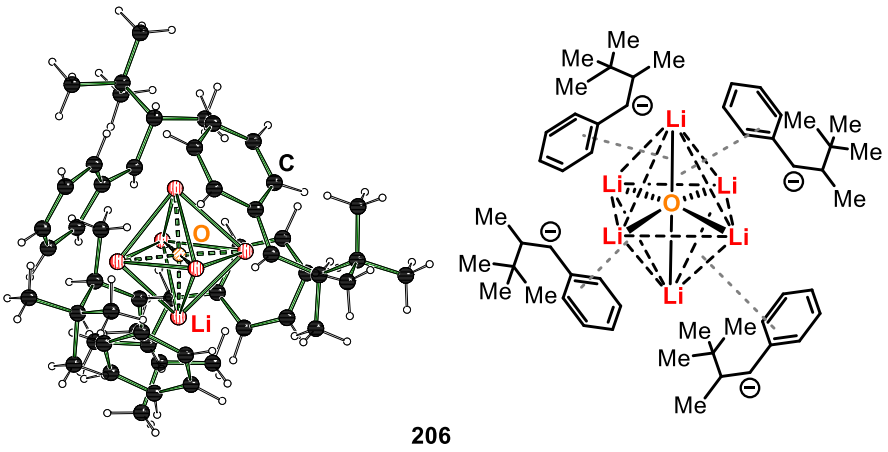


Abbildung 5.4: Festkörperstruktur von Verbindung **206**.

Die Untersuchung des Monoadditionsprodukts direkt in **Lösung** mittels NMR-Spektroskopie spricht erneut für ein **dimeres Aggregat** mit einer **ausgeprägten Ladungsstabilisierung** durch den Phenylring. Auch die Synthese eines **metallfreien Intermediats** aufbauend auf einer Si–C-Spaltung wurde überprüft, **gelang** jedoch aufgrund der hohen Reaktivität des carbanionischen Zentrums **nicht**.

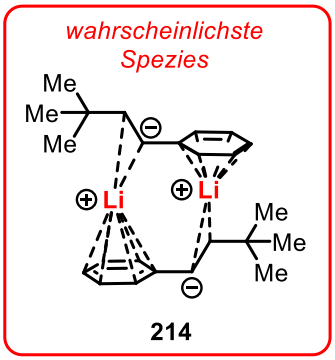


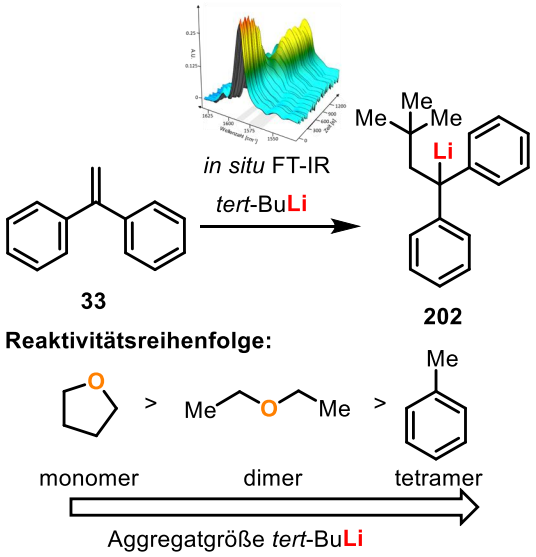
Abbildung 5.5: Wahrscheinlichste Spezies des Intermediats ohne polare Additive.

Obwohl kein Intermediat der anionischen Styrol-Polymerisation ohne polare Lösungsmittel erhalten werden

konnte, **deuten** die **beobachteten Strukturmotive** im Festkörper und in Lösung ein **dimeres Aggregat** an, das entsprechend der in Abbildung 5.5 gezeigten *Lewis*-Formel vorliegen könnte.

Wie ist der mechanistische Ablauf der Initiationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln?

Zur Untersuchung der Initiationsreaktion wurde zunächst die **relative Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln** untersucht. Dazu wurde *tert*-Butyllithium in THF, Diethylether, MTBE, Dimethoxymethan, Toluol, *n*-Pentan und in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA an Styrol addiert. Während in **THF** bereits bei **–100 °C** die **Polymerisation** ablief, konnte die Polymerisation bei **–80 °C in Diethylether, MTBE, Dimethoxymethan und mit (*R*,*R*)-TMCDA angehalten** werden. In den **apolaren Lösungsmitteln** konnte die **selektive Monoaddition** zwar bei **–60 °C** beobachtet werden, jedoch kam es nicht zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes bevor die Polymerisationsreaktion ab 0 °C ablief. Durch *Tracking* der modellierten Initiationsreaktion an 1,1-Diphenylethen in Diethylether, THF und Toluol mittels ***in situ* FT-IR-Spektroskopie** konnte eine äußerst **schnelle Initiation in THF** beobachtet werden. Diese **Lösungsmittel-abhängigen Reaktivitätsunterschiede** werden auf die in den jeweiligen Lösungen vorliegenden **Aggregate des *tert*-Butyllithium zurückzuführt**. So addiert das monomere Aggregat in THF schneller als das dimere Aggregat in Diethylether und dieses wiederum schneller als das tetramere Aggregat in apolaren Lösungsmitteln (Schema 5.3). Zur Beurteilung der Möglichkeit die **Polymerisation zu stoppen** muss jedoch auch die **relative Barriere der Propagation betrachtet** werden. So kann angenommen werden, dass diese im Fall von Diethylether, MTBE, Dimethoxymethan und mit (*R*,*R*)-TMCDA höher als die Initiationsbarriere liegt.



Schema 5.3: Die Addition von *tert*-BuLi an 1,1-DPE wurde mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie untersucht und ermöglichte die Bestimmung der Lösungsmittel-abhängigen Reaktivität der Initiation.

In Analogie zum Einfluss des Lösungsmittels wurde außerdem beobachtet, dass die **unterschiedlichen Lithiumalkyle entsprechend ihres Aggregats zu unterschiedlichen Initiationsgeschwindigkeiten** führen:

sec-Butyllithium > *tert*-Butyllithium >> *n*-Butyllithium
(in Diethylether, THF, *n*-Pentan, Toluol).

Zum **mechanistischen Verständnis** der Initiationsreaktion in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden **DFT-Rechnungen** durchgeführt (Abbildung 5.6). Dabei wurde gefunden, dass **keine direkte Addition von monomerem *tert*-Butyllithium** an Styrol möglich ist, da der **sterische Anspruch im Übergangszustand** zum Verlust eines Liganden führt. Die gleichzeitige Vorkoordination eines Styrol-Moleküls und anschließende Carbolithierungsreaktion ergibt so einen **zwei-geteilten Initiationsmechanismus** mit geringen Barrieren, die sich mit den experimentellen Beobachtung decken. In **Diethylether** hingegen

ist die **direkte Addition an das dimere Aggregat** möglich ohne vorheriges Aufbrechen des Aggregats.

Diese durchgeführten Studien stimmen mit den experimentellen Studien überein, führen jedoch zu einer **modernen Interpretation des mechanistischen Ablaufs**, im Gegensatz zum aktuellen Stand der Literatur. Dementsprechend sollte auch für die Initiationsreaktion in **apolaren Lösungsmitteln** die **direkte Addition des Lithiumalkylaggregats** an ein Monomer als möglicher Ablauf beachtet werden.

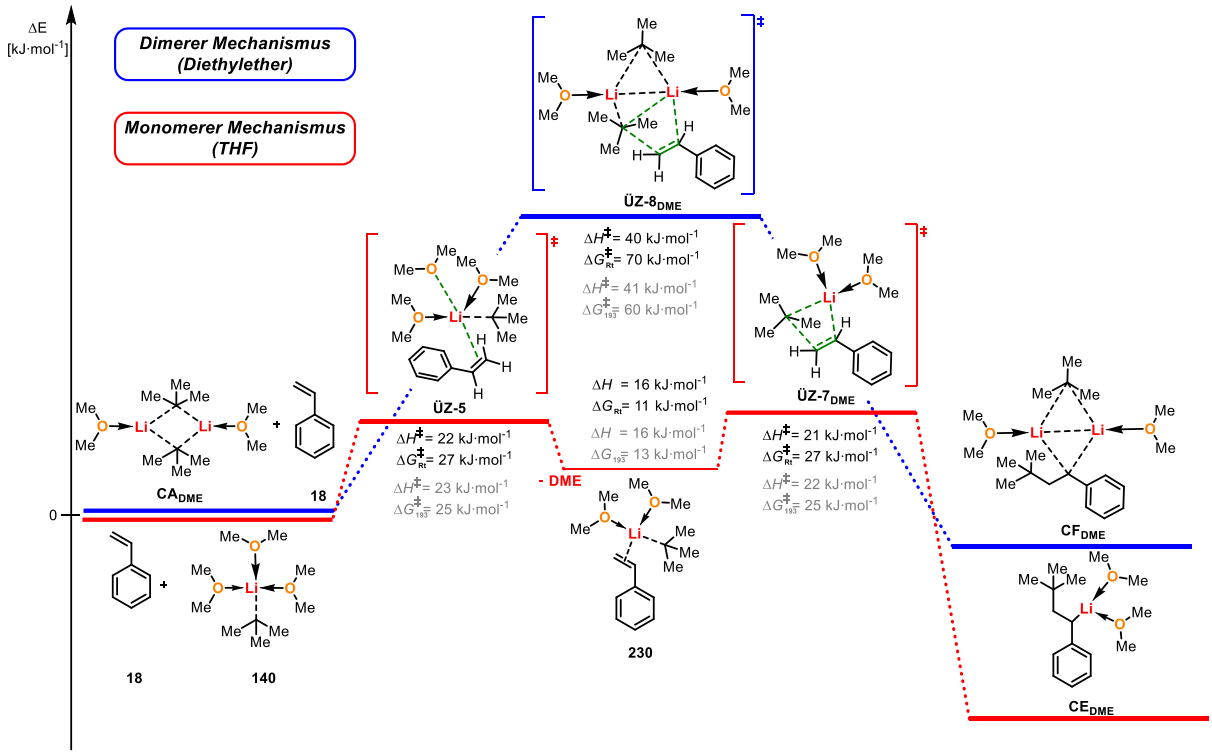
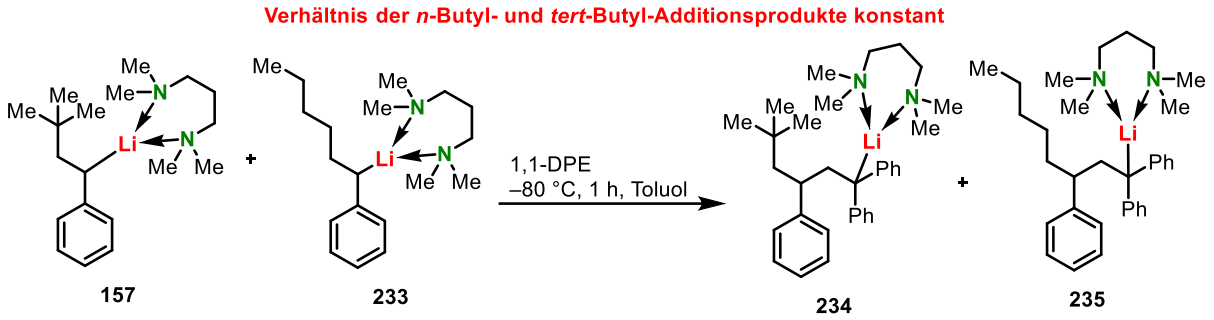


Abbildung 5.6: Berechneter Mechanismus der Initiation der Styrol-Polymerisation mit *tert*-Butyllithium in Diethylether und THF.

Wie ist der mechanistische Ablauf der Propagationsreaktion der anionischen Styrol-Polymerisation in verschiedenen polaren Lösungsmitteln?

Die Isolierung der Intermediate im Rahmen dieser Arbeit ermöglichte die erstmalige **getrennte Untersuchung der beiden Teilschritte** der anionischen Polymerisation. Zunächst wurde dabei der **Einfluss des Kettenendes** auf die Propagationsreaktion untersucht. Durch Addition von ***n*-Butyllithium** an Styrol in Gegenwart von TMPDA war ein Intermediat mit einem variierten Substituenten zugänglich, das jedoch nur in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte. Die **Addition eines Gemisches der Intermediate** mit *n*-Butyl- und *tert*-Butylsubstituent an 1,1-Diphenylethen zeigte dabei, dass **kein Einfluss des Substituenten auf den nächsten Carbolithiierungsschritt** beobachtet wurde (Schema 5.4). Ein Intermediat nach einer zweiten Carbolithiierung hätte diese Beobachtung bestätigen können, konnte jedoch nicht isoliert werden.



Schema 5.4: Gemeinsame Addition von **157** und **233** zur Untersuchung des Einflusses des Alkylrest auf die Propagation.

Der Einfluss des **Lösungsmittels auf die Propagationsreaktion** konnte erneut mittels ***in situ* FT-IR-Spektroskopie** und der Addition der Verbindungen **139**, **159** und **166** an 1,1-Diphenylethen nachvollzogen werden (Abbildung 5.7). Trotz der schnellen Initiationsreaktion in **THF** wurde in diesem Lösungsmittel eine **noch schnellere Propagationsreaktion** beobachtet. Auch Verbindung **166** addiert schnell an 1,1-DPE, währenddessen **Verbindung 139 keine Reaktivität bei –80 °C** aufweist. Da die Verbindungen **166** und **139** langsamer propagieren als sie selbst initiiert werden, ist die Polymerisation unter diesen Bedingungen anhaltbar.

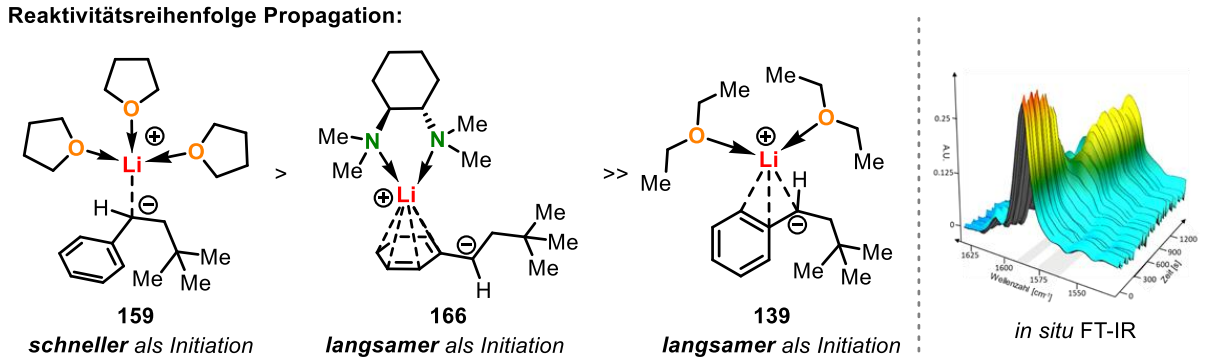


Abbildung 5.7: Mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie bestimmte Reaktivitätsreihenfolge der Intermediate **159**, **166** und **139** in der Propagation.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse konnten erneut **DFT-Rechnungen** durchgeführt werden. Hierbei wurde beobachtet, dass die **elektronische Situation im Grundzustand** (Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring) für die untersuchten Verbindungen **keinen Einfluss** auf die Reaktivität in der Propagation hat. Während für die **direkte Addition von Verbindung 139 an Styrol** ein Übergangszustand mit einer zum Experiment passenden Barriere gefunden wurde, ist dies für **Verbindung 159** wegen des **sterischen Anspruchs** im Übergangszustand **nicht möglich**. Alternativ wird als wahrscheinlichste Möglichkeit die **Propagation über ein Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar** (wie bspw. Verbindung **167**) **in THF** angenommen.

Zur **experimentellen Überprüfung** dieser Theorie wurde untersucht, ob der **Ligand einen Einfluss auf die Ausbildung der stereogenen Zentren** in der Polymerkette hat (Abbildung 5.8). Als **molekulares Modell** wurde dafür das **kleinste mögliche Diastereomer**, das Triadditionsprodukt **245** synthetisiert und die Diastereomere getrennt, sodass eine Zuordnung möglich war. Daraufhin wurde beobachtet, dass die **Anwesenheit verschiedener Liganden während der Propagationsreaktion** zu **unterschiedlichen Diastereomerenverhältnissen** führt. Die ***r*-Diastereomere** werden vor allem durch **bidentate**

und **sterisch anspruchsvolle** Liganden angereichert. Durch **THF** und DME wird nur ein **geringer Anreicherungsgrad** beobachtet, was vermutlich auf Lösungsmittel-separierte Ionenpaare zurückzuführen ist, sodass der Ligand nicht zu einer **Stereodifferenzierung** im **Grund- oder Übergangszustand** beitragen kann.

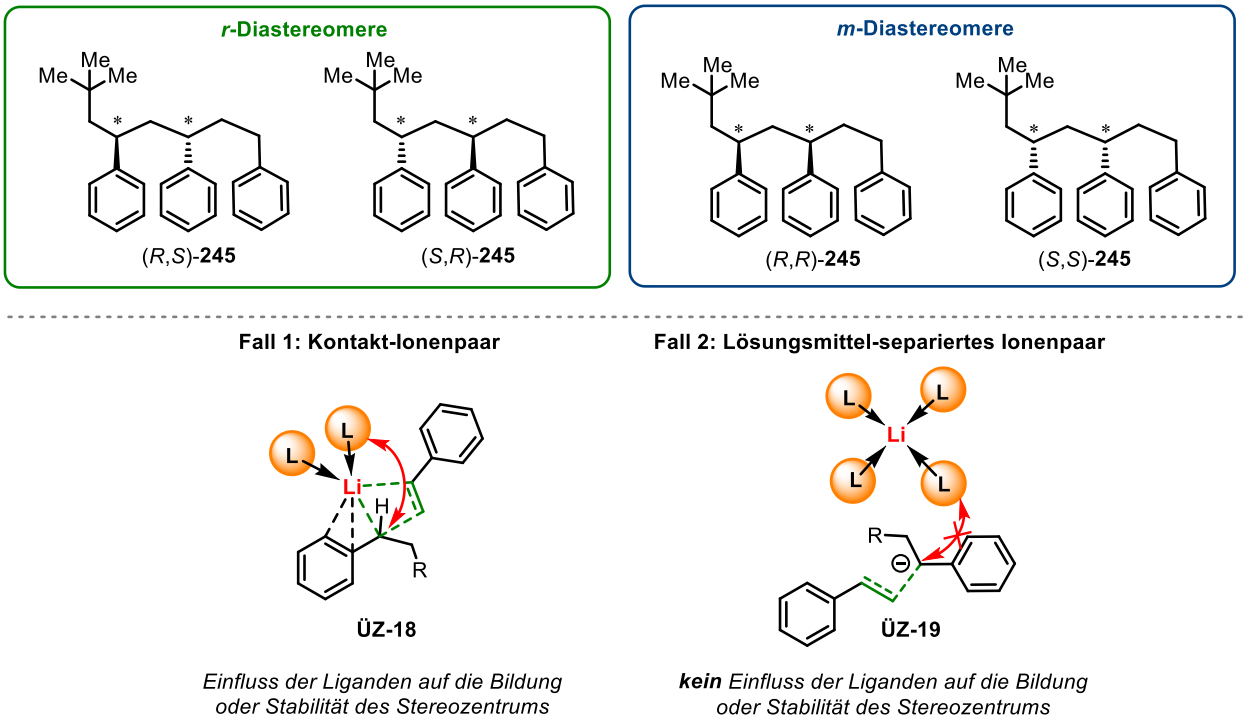


Abbildung 5.8: Diastereomere des Triadditionsprodukts und Einfluss des Liganden auf das Stereozentrum.

Welchen Einfluss haben verschiedene Alkalimetalle auf die Propagation der anionischen Polymerisation?

Neben den isolierten Intermediaten mit Lithium-Gegenionen, die bereits zum Verständnis der Teilreaktionen beigetragen haben, wurden auch **aktive Intermediate mit schweren Alkalimetallen isoliert** (Abbildung 5.9).

Diese waren über **Transmetallierungen** mit Natrium- und Kalium-*tert*-butanolat zugänglich. Die erhaltenen Verbindungen kristallisieren als Koordinationspolymere im Festkörper. Dabei wird das **Kaliumzentrum** jeweils in einer **η_6-Koordination durch zwei Phenylringe** koordiniert. Die **Natrium**-Verbindungen **256** und **257** weisen **gemischte Koordinationsmodi** auf, die jeweils **einen η_6- und einen η_1- oder η_3-Koordinationskontakt** zum Natriumzentrum zeigen. Die bereits sichtbare **Erhöhung der Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenylring** im Vergleich zu den analogen Lithium-Verbindungen ist auch in **Lösung** mittels **NMR-Spektroskopie** nachweisbar. Verbindung **257** liegt in Analogie zur Lithium-Verbindung ebenfalls monomer in Lösung vor.

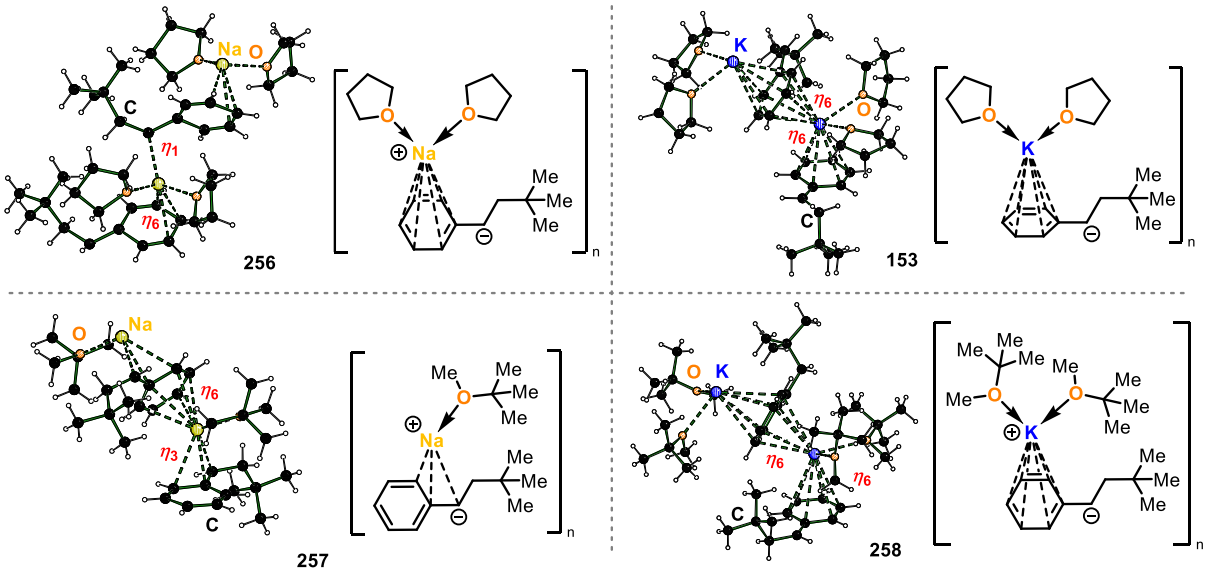


Abbildung 5.9: Erhaltene Festkörperstrukturen der aktiven Intermediate mit schweren Alkalimetallen.

Auch eine Festkörperstruktur des Modellmonomers **1,1-Diphenylethen mit Natrium-Gegenion** konnte erhalten werden (Abbildung 5.10). Hierbei wird ein **Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar** beobachtet, sodass die **Propagation über** analoge **Lösungsmittel-separierte Ionenpaare** auch mit **schwereren Alkalimetallhomologen möglich erscheint**. Anschließende quantenchemische Rechnungen aufbauend auf den erhaltenen Strukturen zeigen ebenfalls eine **thermodynamische Bevorzugung** der **Lösungsmittel-separierten Ionenpaare** im Vergleich zu Kontakt-Ionenpaaren für schwere Alkalimetall-Ionen, im Gegensatz zur Literaturvorstellung.

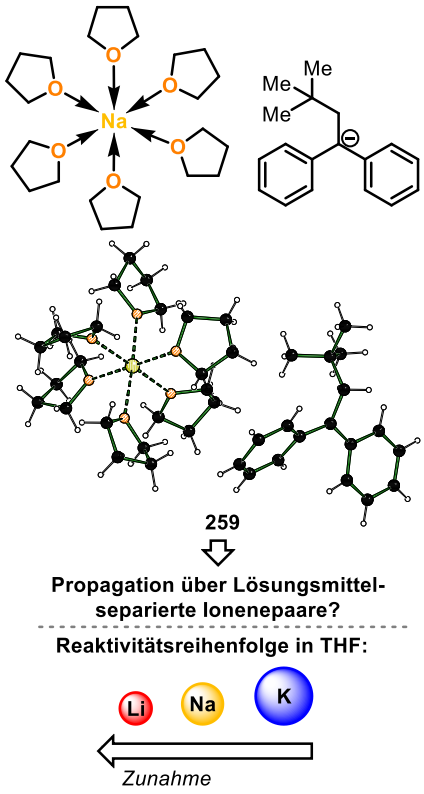


Abbildung 5.10: Lösungsmittel-separierte Ionenpaare wie Verbindung **259** könnten die Reaktivität in der Propagation beeinflussen.

Die Lösungsmittel-separierten Ionenpaare könnten auf Grund gehinderter Dynamiken mit größerem Ionenradius so für die **geringere Reaktivität der Propagationsreaktion mit steigendem Ionenradius in THF** verantwortlich sein. Diese Beobachtung wurde durch ***in situ* FT-IR-Untersuchungen** der Addition der erhaltenen Verbindungen **159**, **256** und **153** an 1,1-Diphenylethen gestützt.

Für die Untersuchung der Reaktivität der Intermediate mit MTBE wurden **Polymerisationsstudien** mit den Verbindungen **257** und **258** in einem **Kooperationsprojekt** mit *Frédéric Petrov* (Arbeitskreis von Prof. Dr. *Holger Frey*, Polymerchemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) durchgeführt. Hier wurde beobachtet, dass die **Styrol-Homopolymerisation mit steigendem Ionenradius des Gegenions schneller wird**, was durch unterstützende **DFT-Rechnungen** auf die **bessere Stabilisierung der Übergangszustände** durch die schwereren Alkalimetallhomologe zurückgeführt werden konnte.

Ist die Untersuchung des Mechanismus der anionischen Polymerisation von Dienen aufbauend auf isolierten reaktiven Intermediaten möglich?

Die bisher erarbeitete Methode wurde anschließend auf die Polymerisation von den Dienen **Myrcen**, **DMNT** und **Isopren** angewendet. So konnte die Polymerisation für alle drei Diene erneut nach der Addition von *tert*-Butyllithium in Diethylether, jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen, **nach** der **Initiationsreaktion angehalten** werden. Das 4,4-disubstituierte Diene **DMNT** zeigte dabei eine **geringere Reaktivität** in der **Initiationsreaktion**. Es konnten erneut **verschiedene Intermediate isoliert** und kristallisiert werden, die eine Untersuchung der **strukturellen Eigenschaften** der **Allyl-Einheit** erlaubten (Abbildung 5.11). Sowohl **monomere** Verbindungen, als auch ein **Dimer** des vom Isopren-abgeleiteten Intermediats mit THF (**293**) konnten erhalten werden. Erneut wurden **η_3-Koordinationen** der Allyl-Einheit zum Gegenion mit Liganden mit zwei Donorzentren beobachtet und **η_1-Koordinationen** mit Liganden mit drei Donorzentren.

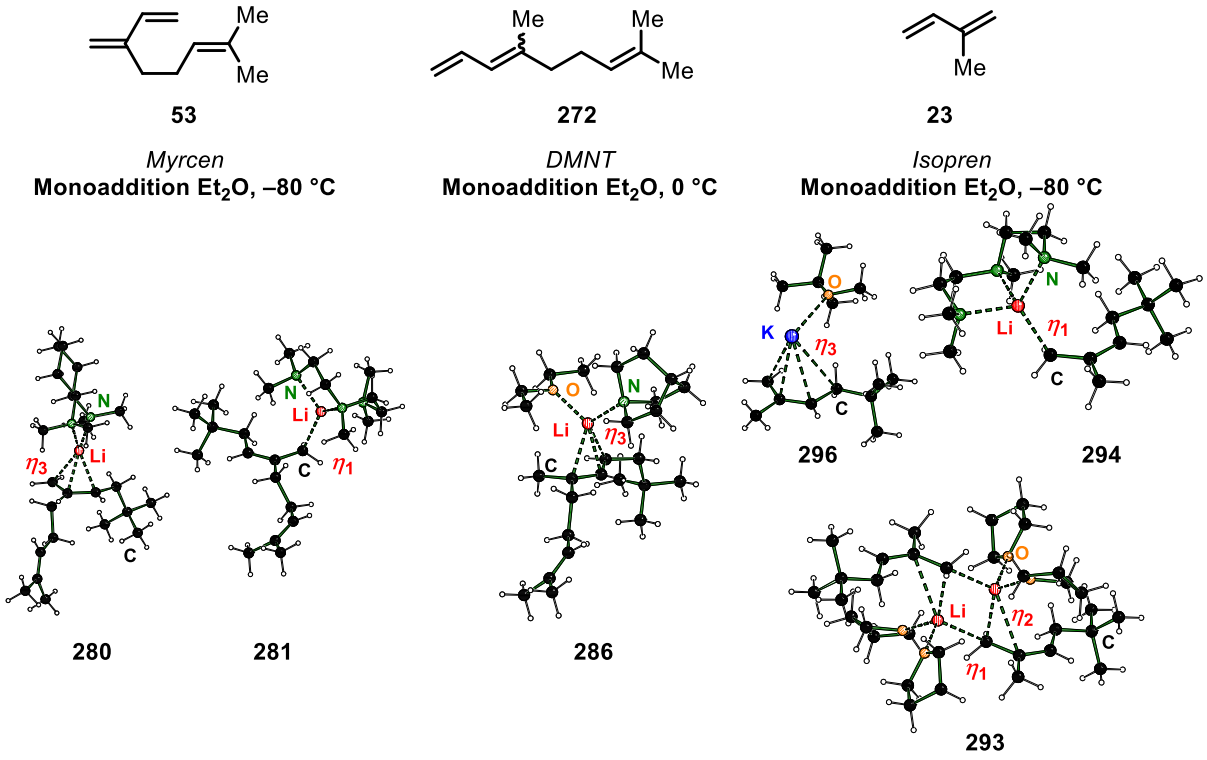
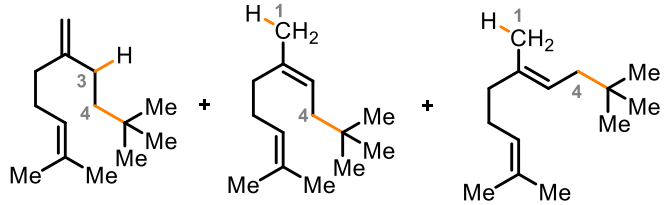


Abbildung 5.11: Erhaltene Festkörperstrukturen der aktiven Intermediate der Dien-Polymerisation.

Bereits nach der Initiationsreaktion konnten verschiedene **Regioisomere** beobachtet werden, die mittels **NMR-Spektroskopie zugeordnet** wurden und insbesondere mit den **Myrcenyl-Intermediaten 280** und **281** auch **rationalisiert** werden konnten (Abbildung 5.12).

In **Kooperationsprojekten** mit *Thi Dinh*, *Moritz M. Simon* und *Frédéric Petrov* (Arbeitskreis von

Regioisomere nach der Initiation von Myrcen



273
3,4

trans-**274**
***trans*-1,4**

cis-**274**
***cis*-1,4**

Elektrophil H^+ bevorzugt C-Zentrum mit hoher Elektronendichte

Abbildung 5.12: Verschieden Regioisomere, die während der Initiation (hier) und Polymerisation in Kooperationsprojekten beobachtet wurden konnten mit DFT-Rechnungen aufbauend auf den erhaltenen Strukturen untersucht werden.

Prof. Dr. *Holger Frey*, Polymerchemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) konnten **Polymerisationen durchgeführt** werden, in denen **aktive Kettenenden** in **Analogie** zu den erhaltenen **Intermediaten** vorliegen. Anschließende DFT-Rechnungen aufbauend auf den Intermediaten trugen jeweils zur **Erklärung der Bildung der Mikrostruktur** bei. So wurde gefunden, dass der **Übergangszustand** der Bildung des **3,4-Isomers** in der **Propagation** von **Myrcen polarer** ist als der zur Bildung des 1,4-Isomeres, was die **bevorzugte Bildung der 3,4-Mikrostruktur in polaren Lösungsmitteln** widerspiegelt. Die Polymerisation des Monomers **DMNT** hingegen bildet in Anwesenheit von **THF überraschenderweise bevorzugt 1,4-Isomere**, was mit Hilfe von **unterschiedlichen Aggregaten** in unterschiedlichen Lösungsmitteln und der **4,4-Disubstitution** des Monomers erklärt werden konnte. Die Verwendung von **schweren Alkalimetallen** für die Polymerisation von **Isopren** führt zu einem **erhöhten 3,4-Anteil**, was ebenfalls in DFT-Rechnungen basierend auf dem Intermediat **296** wiedergegeben werden konnte.

Die hier durchgeführten Studien zeigen, dass die **erarbeitete Methode** dieser Arbeit für die Stoffklasse der potenziell **bio-basierten Diene** interessante Ergebnisse liefert und auch für **moderne Polymerisationsstudien** zum **Verständnis des mechanistischen Ablaufs** beitragen kann.

Wie können funktionelle Initiatoren hergestellt und deren Reaktivität erhöht werden?

Die Verwendung von **funktionalisierten Initiatoren** stellt die definitive **Funktionalisierung jeder Polymerkette** sicher. Um funktionelle Initiatoren verwenden zu können und uniforme Polymerketten zu erhalten, muss die **Reaktivität in der Initiationsreaktion konkurrenzfähig** zur Propagationsreaktion sein. Daher wurde untersucht, wie sich die **Reaktivität** der Initiation mit gut stabilisierten Initiatoren **erhöhen** lässt.

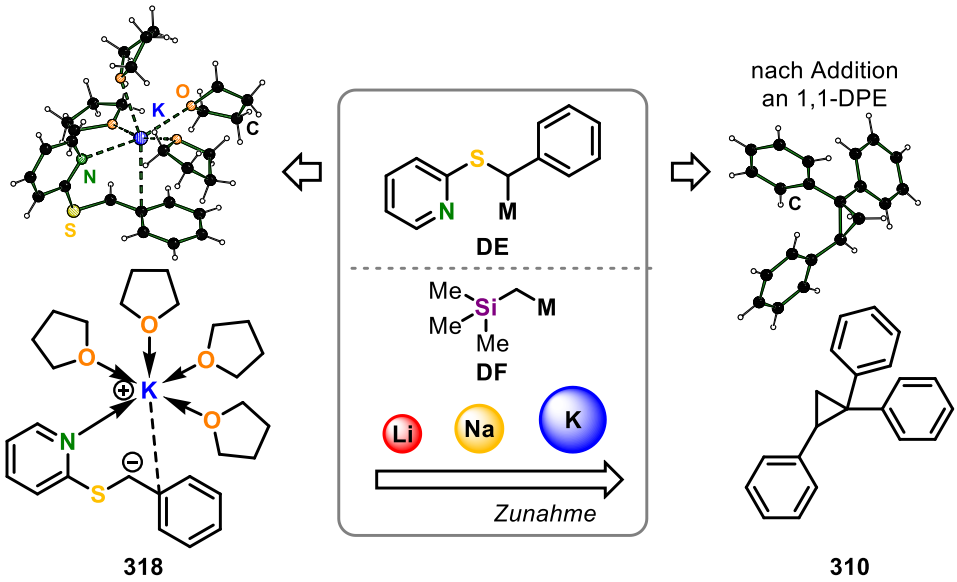


Abbildung 5.13: Die Reaktivität der Initiatoren **DE** und **DF** konnte durch einen Metallaustausch erhöht werden.

Für die **α-Heteroatom-stabilisierten** Initiatoren **DE** und **DF** konnte eine Erhöhung der Reaktivität durch den **Austausch des Gegenions zu schwereren Homologen** realisiert werden (Abbildung 5.13). Dies wird in beiden Fällen mit **unterschiedlichen Strukturen** durch die Gegenionen begründet, wobei Verbindung **318** im Festkörper im Rahmen dieser Arbeit zugänglich war und für die Ableitung der Reaktivität verwendet werden konnte. **DE** eignet sich

dennoch wahrscheinlich nicht als Initiator, da auch bei tiefen Temperaturen **nach der Addition an 1,1-Diphenylethen das Cyclopropan 310** durch eine Sulfid-Eliminierung gebildet wurde.

Auch für den **sp²-Kohlenstoff-basierten** Initiator 2-Anisollithium konnte die Reaktivität in der Carbolithiierung durch einen **Metallaustausch** deutlich **gesteigert** werden, wobei die geringe Reaktivität des 2-Anisollithiums auf ein **unreaktives tetrameres Aggregat** zurückgeführt werden konnte (Abbildung 5.14). Nach Entschützung der Methoxy-Gruppe konnte so das Hydroxy-funktionalisierte Additionsprodukt **334** als **Modell eines Hydroxy-funktionalisierten Polymers** erhalten werden.

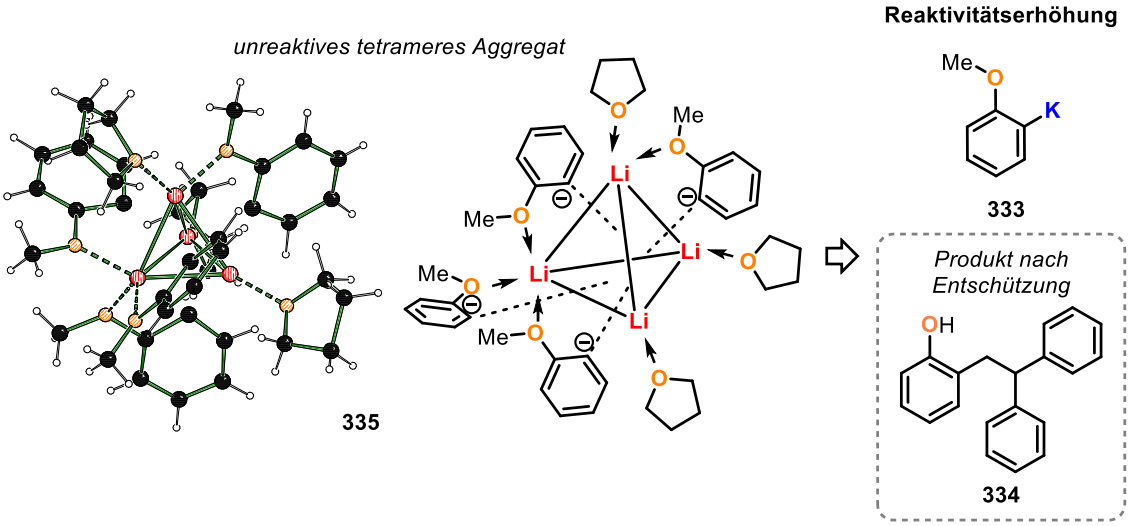


Abbildung 5.14: Die geringe Reaktivität des 2-Anisollithiums wird den tetrameren Aggregat **335** zugeschrieben. Eine Reaktivitätserhöhung konnte erneut durch einen Metallaustausch erreicht werden.

Die analoge **Erhöhung** der **Reaktivität** in der Carbolithiierung für **Fluorenyle** war **nicht möglich**, was vermutlich auf die bereits **Lösungsmittel-separierten Ionenpaare** mit **Lithium**-Gegenionen zurückgeführt werden kann (Abbildung 5.15).

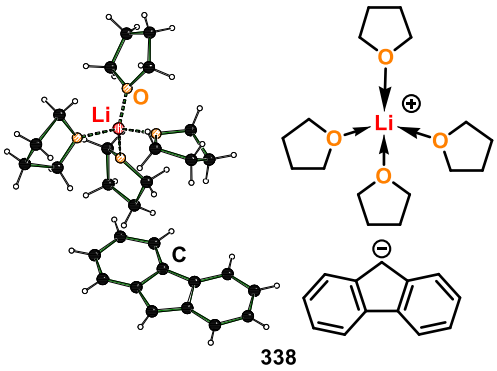
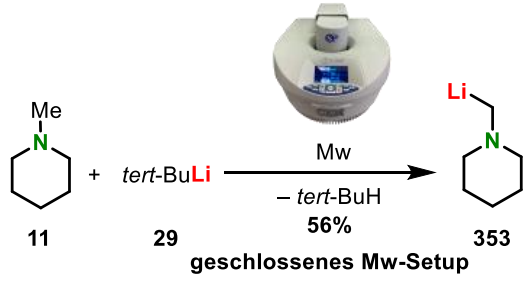


Abbildung 5.15: Festkörperstruktur von Verbindung **338.**

Auch die **Synthese** von funktionellen Initiatoren selbst wurde untersucht. Dabei stellen **tertiäre Amine** eine schwierig zu lithiierende Stoffklasse dar, die jedoch für die Verwendung als Initiatoren interessant ist. Aufbauend auf Vorarbeiten von *Rebecca Scheel* aus dem eigenen Arbeitskreis wurde daher die **Deprotonierung von *N*-Methyl-piperidin** in der **Mikrowelle** untersucht. Mit Hilfe eines **statistischen Tools zur Reaktions-optimierung** (***Design of Experiments***) wurde das **geschlossene Reaktionssetup** in der **Mikrowelle** als **essenziell** für eine erfolgreiche Deprotonierung identifiziert.



Schema 5.5: Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin in der Mikrowelle.

Kann Dimethylether im Kontext der lithiumorganischen Chemie nicht nur als Modell-Ligand sondern auch experimentell verwendet werden?

Auch die in der Polymerisationsreaktion verwendeten Initiatoren selbst wurden genauer untersucht. Dabei wurde der **kleinste Ether, Dimethylether**, **erstmalig experimentell** in der lithiumorganischen Chemie verwendet, um **prototypische Verbindungen** zu erhalten. Zunächst wurden **kommerziell verfügbare Lithiumalkyle** mit diesem Liganden kristallisiert (Abbildung 5.16). Die Struktur von **140** im Festkörper konnte trotz Variation verschiedener Methoden nicht mit quantenchemischen Methoden reproduziert werden.

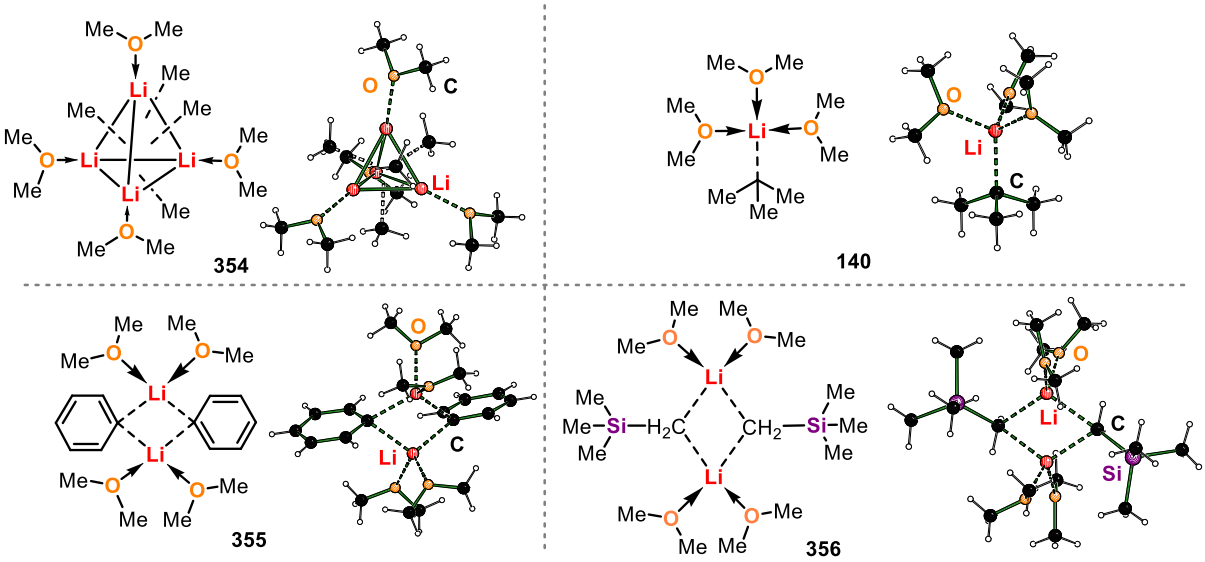


Abbildung 5.16: Übersicht über erhaltene Festkörperstrukturen von kommerziell verfügbaren Lithiumalkylen mit DME.

Es wurde beobachtet, dass die **Strukturmotive der Aggregate denen mit THF entsprechen**, jedoch andere Strukturmotive als mit Diethylether erhalten wurden, sodass die **Verwendung** von DME als **quantenchemisches Modell** für jedes System **abgewogen** werden sollte. Insbesondere Verbindung **140** zeichnete sich durch eine **hohe Datenqualität** aus, sodass aufbauend auf einer Multipol-Verfeinerung der Daten in Kooperation mit *Dr. Regine Herbst-Irmer* (Strukturaufklärung, Georg-August-Universität Göttingen) eine **experimentelle Elektronendichtestudie** durchgeführt werden konnte (Abbildung 5.17). Vergleichend wurde ebenfalls ein **monomeres Aggregat des Lithiumiodids** mit **Dimethylether** in sehr guter Datenqualität

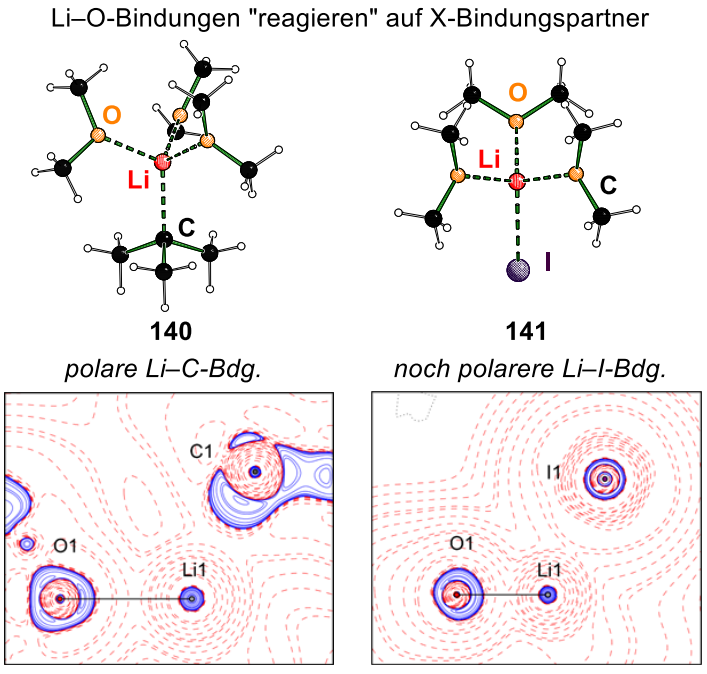


Abbildung 5.17: Experimentelle Elektronendichtestudien von **140** und **141** ermöglichten Einblicke in die Li–X-Bindungssituation.

erhalten, sodass hier **vergleichende experimentelle Einblicke in die Li–X-Bindungssituation** (X = C,I) erhalten werden konnten. Dabei wurde eine **stark polare Li–C-Bindung** beobachtet, jedoch eine **noch polarere Li–I-Bindung**. Die **Abstände** der **Dimethylether-Sauerstoffzentren** „**reagieren**“ dabei auf den Li–X-Bindungspartner, sodass es zur kürzere Li–O-Bindungen zum verbesserten Ladungsausgleich kommt.

Außerdem konnte beobachtet werden, dass es zur **Deprotonierung des Dimethylethers** bei tiefen Temperaturen kommt. So wurden zwei Festkörperstrukturen mit deprotoniertem Dimethylether erhalten, in denen **gemischte Aggregate mit *sec*-Butyllithium** oder einem **Lithiumamid** vorliegen (Abbildung 5.18).

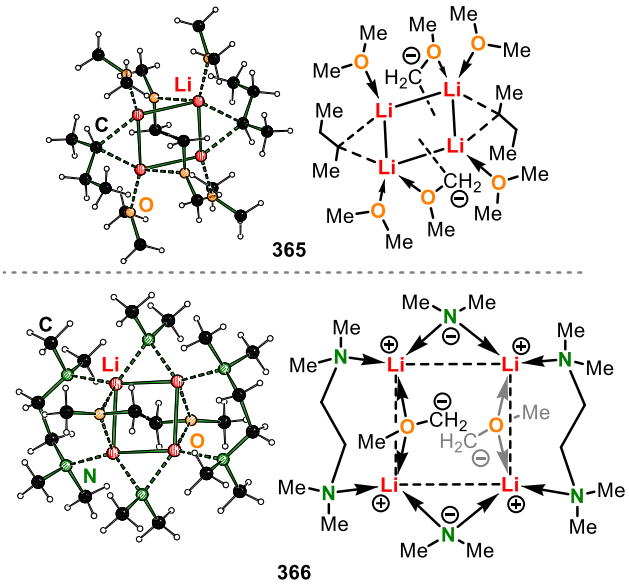


Abbildung 5.18: Festkörperstrukturen mit deprotoniertem Dimethylether.

Der Untersuchung und Optimierung des synthetischen Zugangs zu deprotoniertem Dimethylether ist dabei nicht trivial aufgrund von Zersetzungsreaktionen mit dem Abfangreagenz. Dennoch konnte festgehalten werden, dass die **Deprotonierung** im Lösungsmittel **Dimethoxymethan** (DMM) die **Selektivität** und den **Umsatz erhöht**. Festkörperstrukturen des *tert*-Butyllithiums in diesem Reagenz lassen auf eine **Vorkoordination des Dimethylethers an das Aggregat von *tert*-Butyllithium und DMM** schließen (Abbildung 5.19).

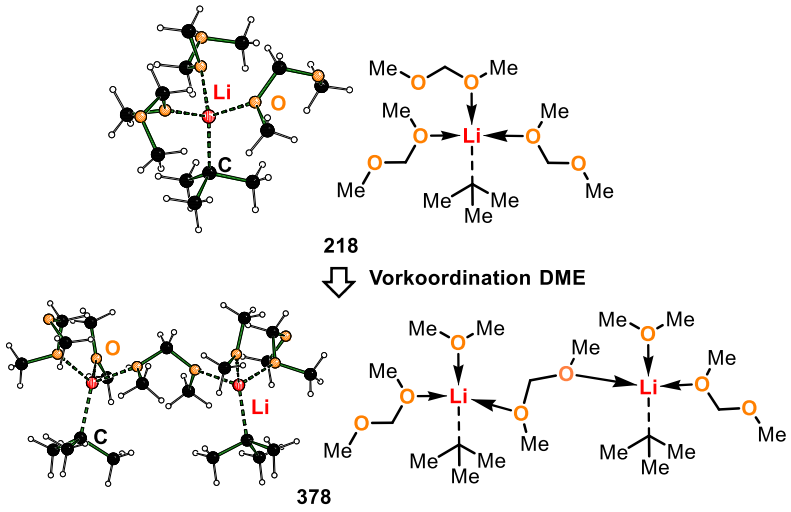


Abbildung 5.19: Festkörperstrukturen von *tert*-Butyllithium mit Dimethoxymethan.

Weitere Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die in dieser Arbeit intensiv verwendete Technik der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte nicht nur auf die eigenen Forschungsfragen angewendet werden, sondern ermöglichte ebenfalls **Einblicke in weitere interne und externe Kooperationsprojekte** (Abbildung 5.20). Diese behandelten **vielseitige chemische Forschungsfelder**, wie das Verständnis **nicht-kovalenter Bindungen**, wie **Wasserstoffbrückenbindungen** und **Halogenbrücken** (zum Teil durch experimentelle Elektronendichtestudien), Aufklärung von **Stereochemie** für ***P*-stereogene Ligandbausteine**, und **biologisch aktiver Verbindungen** oder klassische Fragen der **Strukturaufklärung** von **homogenen Katalysatoren** oder **Halogenometallaten** und **Co–Co-Komplexen**.

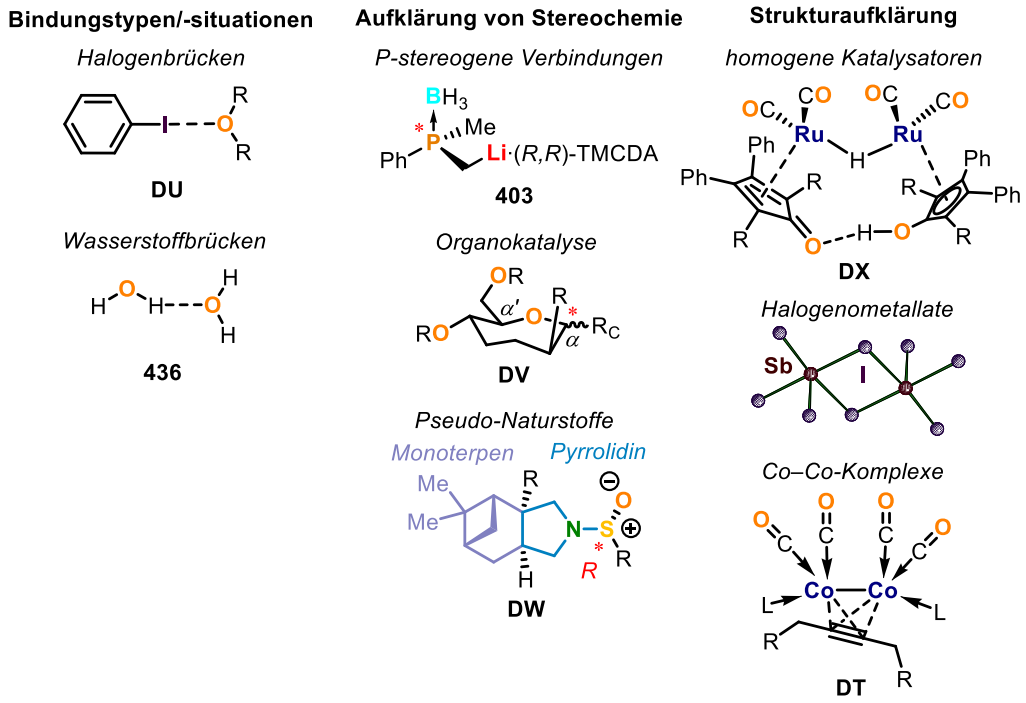


Abbildung 5.20: Überblick über weitere Forschungsfelder, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

*In dieser Arbeit konnten erstmalig **reaktive Intermediate** der **anionischen Styrol-Polymerisation isoliert** und charakterisiert werden, die ebenfalls zum ersten Mal eine getrennte Untersuchung der Teilschritte der Initiations- und Propagationsreaktion ermöglichten. Aufbauend auf diesem **organometallischen** Ansatz für das Styrol-Monomer wurden die Studien auf den Einfluss anderer Metalle, alternativer Monomere (Diene) und funktioneller Initiatoren ausgeweitet. Die erhaltenen Intermediate dienten schließlich als **Schlüssel** zum **Verständnis** der beobachteten **Reaktivität**.*

6. Experimentalteil

6.1. Arbeits- und Messtechniken

6.1.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1. Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Transformationen mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien (z.B. Metallorganyle) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln und unter einer Schutzgasatmosphäre bestehend aus Argon (Argon 5.0, Schweißargon der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand (0.1 mbar) ausgeheizt. Das dafür benötigte Vakuum wurde von einer Drehschieberpumpe der Firma V*acuubrand* (Modell: *RZ 6*) erzeugt.

6.1.1.2. Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganylen verwendeten Lösungsmittel Diethylether (Et_2O), THF, *n*-Pentan, *n*-Heptan und Toluol wurden über Natrium getrocknet und vor Verwendung destilliert. THF und sowie Diethylether wurden zusätzlich vorab über KOH gelagert sowie durch Zugabe von Benzophenon getrocknet und von Sauerstoff befreit. Zur Trocknung der Lösungsmittel Methyl-*tert*-Butylether (MTBE), Di-*iso*-propylether (DIPE), Dimethylether (DME) und Toluol-d_8 wurden diese vor Verwendung auf Natriumdraht gelagert. Das Lösungsmittel Dimethoxymethan (DMM) wurde vor Verwendung auf Molsieb (3 Å) gelagert. Dimethylether wurde zusätzlich zunächst in der Kälte (–30 °C) sublimiert.

Nach Beendigung von Reaktionen wurden organische Lösungsmittel mithilfe von Rotationsverdampfern der Firma *Büchi* (Modell: *Rotavapor*^{TM} *R-210*) und der Firma *Heidolph* (Modell: *LABOROTA 4000*) unter vermindertem Druck bei 40 °C entfernt.

6.1.1.3. Reagenzien

Die meisten verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Chinuclidin wurde vor Verwendung durch Sublimation mittels einer Kugelrohrdestillation aufgereinigt (70 °C; 10^0 mbar) und anschließend unter einer inerten Argon-Atmosphäre gelagert. Die verwendeten Feststoffe Natrium- und Kalium-*tert*-butanolat wurden vor Verwendung entweder im Vakuum sublimiert (160 °C, 10^{-1} mbar) oder aus dem Handelsgebinde nach Bestellung zur Lagerung unter einer inerten Argon-Atmosphäre umgefüllt.

Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* und *Acros Organics*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel waren ein Produkt der Firma *Eurisotop, Deutero* und *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH, FLUKA*, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, *ABCR* und *Acros Organics.* Das verwendete Lösungsmittel Dimethylether war ein Produkt der Firma *ChampHigh*. Das verwendete Wasser war entionisiert.

6.1.1.4. Kugelrohrdestillation

Für einige destillative Aufreinigungen wurde eine Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* (Modell: *Glass Oven B-585*) verwendet. Die verwendeten Ofentemperaturen und Drücke sind bei den einzelnen Synthesen angegeben.

6.1.1.5. Synthesemikrowelle

Für die chemischen Reaktionen in der Synthesemikrowelle wurde das Gerät der Firma *CEM GmbH* (Modell: *Discover SP*) verwendet. Es wurden 10 mL Reaktionsgefäße aus Borosilikatglas mit Silikondeckeln inklusive Teflondichtungen genutzt. Es lag jeweils das dynamische Leistungsprogramm zugrunde. Die Regulierung der Leistung erfolgte über eine Temperatursteuerung. Die Parameter Temperatur *T*, Leistung *P*, Zeit *t* wurden variiert. Die äußere Kühlung (PowerMax) wurde nicht verwendet. Die Druckbegrenzung lag bei 17.2 bar und die Rührleistung war auf Stufe „hoch“ eingestellt.

6.1.2. Analytische Methoden und Techniken

6.1.2.1. NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz), *Bruker Avance Neo* (500 MHz), *Bruker Avance Neo* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (700 MHz), *Agilent DD2* (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-d_6 (C_6D_5H, δ = 7.16 ppm), Chloroform-*d* ($CDCl_3$, δ = 7.26 ppm), Toluol-d_8 (C_7D_7H, δ = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09 ppm); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Die Signalzuordnungen der ^{1}H-NMR-Spektren wurden durch 2D-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

^{13}C-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz), *Bruker Avance Neo* (500 MHz), *Bruker Avance Neo* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (700 MHz), *Agilent DD2* (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-d_6 (C_6D_6, δ = 128.06 ppm), Chloroform-*d* ($CDCl_3$, δ = 77.16 ppm), Toluol-d_8 (C_7D_8, δ = 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48 ppm); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Alle ^{13}C-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, ^{1}H-breitbandentkoppelt ({^{1}H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ^{13}C-NMR-Spektren wurden durch 2D-Messungen oder Vergleiche mit Literaturangaben unterstützt.

Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ortho} = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffatom in *para*-Position, C_{ipso} = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C_{Ar} = nicht näher bestimmtes aromatisches Kohlenstoffatom, C_{Py} = nicht näher bestimmtes pyridinisches Kohlenstoffatom. Die Benennung von Wasserstoffatomen von Phenylsubstituenten erfolgte analog (CH_{ortho}, CH_{meta}, CH_{para}, und CH_{Ar}). Bei der Identifizierung von quartären Kohlenstoffatomen wurden zweidimensionale NMR-Messmethoden (HSQC, HMBC) hinzugezogen.

^{29}Si-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz), *Bruker Avance III HD* (600 MHz). Locksubstanz: $CDCl_3$; externer Standard: Tetramethylsilan [$Si(CH_3)_4$, δ = 0.0 ppm]; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Alle ^{29}Si-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als INEPT-NMR-Spektrum aufgenommen.

^{7}Li-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz). Locksubstanzen: Toluol-d_8; externer Standard: Lithiumchlorid [LiCl, δ = 0.0 ppm]; Referenzierung mittels sekundärer Referenz Toluol-d_8 über Ξ-Wert;[386] Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C.

Alle Spin-Spin-Kopplungskonstanten ($^{n}J_{AB}$: Kopplung zwischen Kern A und Kern B über n Bindungen) wurden in Hertz (Hz) angegeben. Die Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, td = Triplett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *TopSpin 4.5.0* der Firma *Bruker.* Die DOSY-NMR-Spektren wurden mittels der Methode des Abfalls der t_1-Relaxationszeiten mit dem TopSpin-eigenen Modul ausgewertet.

Die NMR-Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance Neo* (600 MHz) wurden in Teilen durch die Forschungsgroßgeräte-Initiative der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) unter den Projektnummern 452669591 (500 MHz)[387] und 452669688 (600 MHz)[388] gefördert.

6.1.2.2. Elementaranalyse

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzungen von Verbindungen wurde ein Gerät der Firma *elementar* (Modell: *vario MICRO cube*) verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Massenanteile der jeweiligen Elemente [C (Kohlenstoff), h (Wasserstoff), N (Stickstoff)] in Prozent angegeben.

6.1.2.3. Gaschromatographie mit Elektronenstoß-Ionisationsmassenspektrometrie

GC/EI-MS-Kopplung-Gerät 1:

Gaschromatograph der Firma *Agilent* (Modell*: 7890B*); Säule A: HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 29 m, ID 0.25 mm); Säule B: HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium, injizierendes Spritzenvolumen 1 *µ*L (10 *µ*L Spritze). Folgende Temperaturprogramme lagen zugrunde; Methode A: [50 °C (0.50 min) – 20 °C·min^{-1} – 290 °C (2.00 min), 14.50 min]; Methode B: [80 °C (1.00 min) – 10 °C·min^{-1} – 300 °C (7.50 min), 30.5 min]; Methode C: [80 °C (1.00 min) – 40 °C·min^{-1} – 230 °C (12.00 min) – 40 °C·min^{-1} – 300 °C (2.00 min), 20.5 min]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m*/*z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^{1}H, ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{28}Si). Das größte Fragmentsignal sowie die weiteren Signale bis zu 10% relativer Intensität wurden angegeben und ggfs. zugeordnet.

GC/EI-MS-Kopplung-Gerät 2 inklusive quantitativem Flammenionisationsdetektor (FID):

Gaschromatograph der Firma *Agilent* (Modell*: 8890*); HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium; injizierendes Spritzenvolumen 1 *µ*L (10 *µ*L Spritze). Folgende Temperaturprogramme lagen zugrunde; Methode D: [50 °C (0.50 min) – 20 °C·min^{-1} – 290 °C (2.0 min), 14.50 min]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977B der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). FID mit Wasserstoffgenerator Peak Precision Hydrogen SL 100 Man. Den *m*/*z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^{1}H, ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{28}Si). Das größte Fragmentsignal sowie die weiteren Signale bis zu 10% relativer Intensität wurden angegeben und ggfs. zugeordnet.

6.1.2.4. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an drei *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometern der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendete CPAD-Detektoren: *Photon II* (Gerät 1 und Gerät 2) und *Photon III* (Gerät 3) von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *IµS* Mo bzw. Cu (Gerät 1), Mikrofokusquelle *IµS* 3.0 Mo bzw. Cu (Gerät 2) und Mikrofokusquelle *IµS* 3.0 Ag

bzw. Cu (Gerät 3) von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH.*

Verwendete Programme zur Sammlung und Verarbeitung der Daten: *APEX 4 Suite* (v.2021.10-0)[389] und *APEX 5 Suite* (v.2023.9-2)[390] und integrierte Programme *SAINT* (v. 8.40A; Integration) sowie *SADABS* (v.2018/7; Absorptionskorrektur) der *Firma Bruker AXS GmbH*. Eine multi-scan-Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde bei allen Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mithilfe des Programmes *SHELXT*,[391] die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*.[392] Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte, wenn nicht anders angegeben, mit dem Programm *Olex2* (v.1.5).[393] Alle Wasser-stoffatome der gemessenen Verbindungen wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Sofern die Datenqualität es zuließ und die Lage der Wasserstoffatome präzise zu bestimmen war, wurde eine freie Verfeinerung der Wasserstoffatome mit individuellen U_{iso}(H)-Werten durchgeführt.

Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit U_{iso}(H) = –1.2 U_{eq}(C) für CH_2, CH und C_{Ar} und mit U_{iso}(H) = –1.5 U_{eq}(C) für CH_3. Die Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im elektronischen Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form:

$$-2p^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U_{11} + ... + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12}]$$

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (FLACK-Parameter).[394]
Für die visuelle Darstellung von Einkristallröntgenstrukturen wurde das Programm *Schakal99*[395] oder *ORTEP3*[396] genutzt. Die Darstellungsfarben der Atome entsprechen dem Farbcode, der im Folgenden definiert wird.
Bei Fehlordnungen wurden die betroffenen Atome der jeweiligen besetzten Pfade mit einem Buchstaben (beginnend bei A) im Suffix der Nummerierung ergänzt. Atome, die durch eine Symmetrieoperation *i* erzeugt wurden, tragen in der Atomnummerierung das Suffix ‘ (z.B. C1 und C1‘).

Die bereits in *peer reviewten* Fachzeitschriftenartikeln veröffentlichten oder eingereichten Festkörperstrukturen sind in der *Cambridge Crystallographic Data Centre* (kurz: CCDC) gelistet.[219] Ein Verweis der jeweiligen Ablagenummern ist in der unten dargestellten Tabelle Tabelle 6.1.1 aufgeführt.

Für Verbindungen **398**, **399**, **400** und **401** wurde eine HAR-Verfeinerung der jeweiligen Struktur vorgenommen (siehe Kapitel 4.9.1.1). Hierbei wurde die Bindungselektronendichte mithilfe einer zusätzlichen DFT-Berechnung genauer beschrieben und alle Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, was das Modell in allen Fällen verbessert hat. Dies wurde mithilfe der implementierten Funktion von *NoSpherA2* in *Olex2* realisiert.[362,393]

IAM- und MM-Verfeinerung inklusive experimenteller Elektronendichteanalyse
Die IAM-Verfeinerungen wurden von *Ulrich Englert* und *Regine Herbst-Irmer* durchgeführt.
Die anschließende Multipolverfeinerung mit *XD2016*[397] sowie die Auswertung der Elektronendichte wurden von *Ruimin Wang* und *Regine Herbst-Irmer* durchgeführt.

Tabelle 6.1.1: Mess- und CCDC Ablagenummern der einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärten Verbindungen.

Verbindung	Messnummer	Gerät	CCDC Ablagenummer	Refcode
153	B2835	1	-	-
139	B2881	1	2444479	UPOMUL
156	B2903	1	2523033	-
157	B3051	1	-	-
158	C0239	2	-	-
159	B2893	1	2444480	UPONAS
160	B2983	1	-	-
161	B3840	1	-	-
162	B2926	1	-	-
164	S0075	3	-	-
166	B2900	1	-	-
167	B2996	1	-	-
177	B3582	1	-	-
195	B3042	1	-	-
197/198	B3406	1	-	-
206	C0243	2	-	-
226	B3590	1	-	-
256	B3273	1	-	-
257	B3610	1	2523035	-
258	S0064	3	2523032	-
259	B3298	1	-	-
280	B3180	1	-	-
281	S0039	3	-	-
286	C0233	2	2495682	-
293	B3759	1	-	-
294	B3753	1	-	-
296	C0266	2	2523034	-
310	C0275	2	-	-
318/319	S0089	3	-	-
335	C0249	2	-	-
338	B3585	1	-	-
339	B3595	1	-	-
340	B3604	1	-	-
341	B3597	1	-	-
354	B3009	1	2516060	-
140	B3205_AIM	1	-	-
140	B3205_MM	1	2516065	-
140	B3230	1	2516061	-

355	B3044	1	2516062	-
356	B3011	1	2516063	-
357	B3349	1	-	-
362	B3362	1	-	-
141	B3366_AIM	1	-	-
141	B3366_MM	1	2516066	-
141	B3364	1	2516064	-
363	B3199	1	-	-
364	S0083	3	-	-
365	B3026	1	-	-
366	B3301	1	-	-
218	C0252	2	-	-
378	B3715	1	-	-
398	B3118_HAR	1	2432732	HUWWEF01
398	B3118_IAM	1	2432352	HUWWEF
399	B3178_HAR	1	2432735	HUWXEG01
399	B3178_IAM	1	2432354	HUWXEG
400	B1903_HAR	1	2432733	HUWWAB01
400	B1903_IAM	1	2432352	HUWWAB
401	B3141_HAR	1	2432734	HUWWIJ01
401	B3141_IAM	1	2432353	HUWWIJ
α-397	B3522_IAM_alpha	1	2478411	-
α-397	B3522_MM_alpha	1	2478411	-
β-397	B3522_beta	1	2478413	-
404	B3207	1	2336908	OHEPAW
405	B3701	1	2449690	-
412	B3056	1	2270100	-
413	B3058	1	2270101	-
414	B3059	1	2270102	-
415	B3375	1	2472577	AWASOK
416	B2332	1	2312049	-
417	B2492	1	2312050	-
418	B3494	1	2480631	-
419	B1250	1	2494203	UQIHIP
420	B2638	1	2422176	UQILIT
421	B2669	1	2304242	TUYPOW
422	B3070	1	2282066	JOKZOC
425	B3002	1	2342039	-
426	B3064	1	2342041	-
427	B1889	1	2342037	DUBLUL
428	B1833	1	2342036	-
429	B2409	1	2342038	-

430	B3030	1	2342040	DUBMAS
431	B1615	1	2343180	DUBMEW
434	B3530	1	2416934	GUQZIF
435	B3326	1	2416981	GUQZOL

6.1.2.5. *in situ* FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme von *in situ* FTIR-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Firma *Mettler Toledo* (Modell: *System ReactIR 702L*). Ausgestattet mit einem *DiComp* Diamant Probenkopf und einer AgX Glasfasersonde (6 mm x 1.5 m, Silberhalogenid) wurden die Spektren mithilfe eines *TMECT* Detektors aufgenommen. Der Messbereich liegt zwischen 3000 cm^{-1} und 650 cm^{-1}; die maximale Auflösung beträgt 4 cm^{-1}. Sofern nicht anders angegeben, wurde alle 5 s ein neues Spektrum aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *iC IR Build 7.1.91 SP1*. Das Spektrum des Lösungsmittels bei der gegebenen Temperatur wurde entweder am Anfang der Messung aufgenommen oder aus bereits bestehenden Messungen entnommen und mittels Differenzmethode abgezogen.

6.1.3. Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen DFT-Rechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface *GaussView* erstellt.[398] Bei der Energieoptimierung von Festkörperstrukturen (.cif-Datei) als Startgeometrie wurden diese mithilfe des Programms *Mercury*[399] in .xyz-Datei konvertiert. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian16, Revision A.02*[400] durchgeführt. Diese wurden auf dem Linux-HPC-Cluster der *Technischen Universität Dortmund* (*LiDO3*) durchgeführt, welcher in Teilen durch die Forschungsgroßgeräte-Initiative der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unter der Projektnummer 271512359 gefördert wurde bzw. wird.[401]

Als Funktionale wurden das Meta GGA Hybridfunktional M062X,[402] sowie das GGA Hybridfunktional B3LYP[403] ggfs. mit d3-Dispersionskorrektur nach *Grimme*,[404] das das GGA-Funktional BP86,[405] das GGA Funktional mPW1PW[406] sowie die Methoden MP2[407] und HF[408] verwendet. Es wurden die Basissätze 6–31, 6–31+G(d),[409] 6–311+G(d),[410] 6–311+G(d,p), def2–TZVP,[411] def2–TZVPc, LANL2DZ,[412] dyall–v4z,[413] ANO–RCC–VTZP,[414] MIDIX[415] und jorge–TZVP–ZORA[416] verwendet. Die nicht im Programm Gaussian16 implementierten Basisätze, wurden von *basissetexchange.org* erhalten.[417] Zudem wurde das PCM-Lösungsmittelmodell (*polarizable continuum model*) für einzelne Berechnungen hinzugezogen.[418] Die entsprechenden quantenmechanischen Methoden wurden bei der Diskussion jeder einzelnen Berechnung genannt. Weitere Informationen zu den quantenchemischen Berechnungen sind im Einzelnen angegeben. Die Bezeichnung Rt bezieht sich hier auf die Standardtemperatur von Gaussian16 mi $T = 198.15$ K. Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen. Um die Lage der Übergangszustände zu lokalisieren, wurde die STQN-Methode (*Synchronous Transit-Guided Quasi-NEWTON-Methode*; qst3-Berechnung) genutzt.[419] Hierbei lag genau eine imaginäre Frequenz nach abgeschlossener Frequenzrechnung vor.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktkorrekturen (*zero point energy*, kurz: ZPE) umgerechnet und $kJ \cdot mol^{-1}$ angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V. 4.3*,[420] *Mercury*[399] oder wurde der einfacheren Übersicht halber mit vereinfachten *Lewis*-Strukturen dargestellt.

6.1.3.1. Quantenchemische Elektronendichtestudien

Die QTAIM-Analyse (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) nach BADER[421] wurde mithilfe der Software *AIMALL Version 10.10.12* durchgeführt.[337] Die Strukturen (teilweise geometrie-optimiert) (.wfn-Datei) wurden hierfür in *AIMQB* geladen, um die Elektronendichte aus der Wellenfunktion zu erzeugen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Standardeinstellungen zur Berechnung der Elektronendichte und der anschließenden topologischen Analyse verwendet. Im Anschluss wurde der jeweilige Konturplot des Laplacians im Zuge einer BADER-Analyse in *AIMStudio* berechnet und visualisiert.

6.1.4. Farbcode

Im Folgenden sind die Farben der jeweiligen Atomsorten gelistet. Für Elektrophile und Koppelprodukte wurde teilweise zur besseren Übersicht auf die Farbgebung verzichtet.

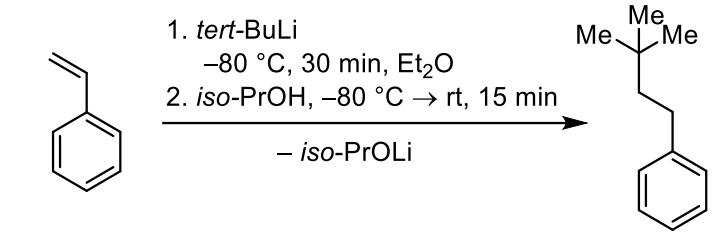
Tabelle 6.1.2: Übersicht über verwendete Farbcodes für Atome.

Element	R [Dezimal]	G [Dezimal]	B [Dezimal]
H	255	255	255
Li	255	0	0
C	0	0	0
N	0	127	0
O	255	127	0
B	71	173	182
Si	127	0	127
P	191	60	0
S	255	192	30
F	18	199	27
Cl	18	199	27
Br	128	64	0
I	64	0	64
Na	255	192	0
K	0	0	255
Cs	0	127	0
Rb	0	128	192
Mg	128	128	0
Se	128	0	64
Te	128	0	64
Sb	64	0	0
Bi	64	128	128
Sn	0	128	255
Zn	0	0	128
Ru	0	0	160
Re	0	0	160
Co	0	0	160
Cu	0	0	160
Mo	0	0	160
W	0	0	160

6.2. Synthesen

6.2.1. Synthesen der Monoadditionsprodukte

6.2.1.1. Synthese von (3,3-Dimethylbutyl)benzol (143)



18
C_8H_8
104.06 g/mol

143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

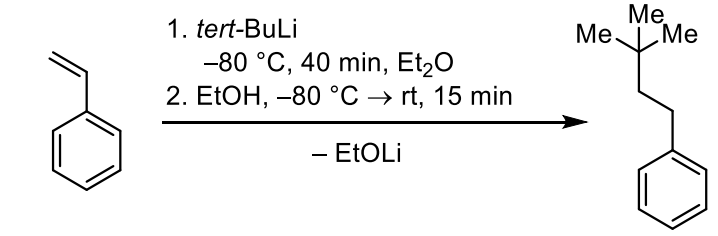
Einer Vorschrift von Taylor *et al.*[110,111] folgend wurde Styrol (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben in Diethylether (1.00 mL) gelöst und die Reaktionslösung wurde auf –80 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung 30 Minuten bei –80 °C gerührt. Anschließend wurde *iso*-Propanol zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 5.00 mL Wasser zugegeben, die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5.00 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **143** wurde als farbloses Öl (0.12 mg, 0.72 mmol, 72%) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[422]

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.97 (s, 9H; CH_3), 1.52 (m, 2H; CH_2-CH_2-Ph), 2.56 (m, 2H; CH_2-CH_2-Ph), 7.17 (m, 3H; CH_{Ar}), 7.27 (m, 2H; CH_{Ar}) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 29.4 (s, 3C; CH_3), 30.5 (s, 1C; $C$$CH_3$), 31.7 (s, 1C; CH_2-CH_2-Ph), 46.7 (s, 1C; CH_2-CH_2-Ph), 125.9 (s, 1C; C_{Ar}), 128.6 (s, 2C; C_{Ar}), 128.7 (s, 2C; C_{Ar}), 143.6 (s, 1C; C_{Ar}) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.24 min); *m/z* (%): 162 (27) [$(M)^{+\cdot}$], 105 (19) [$(M–C_4H_9)^+$], 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 77 (18) [$(Ph)^+$], 57 (40) [$(Me_3C)^+$].

6.2.1.2. Synthese von (3,3-Dimethylbutyl)benzol (143)



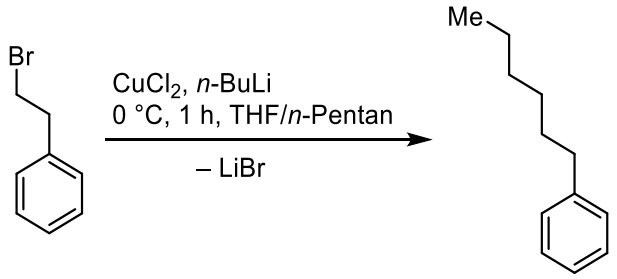
18
C_8H_8
104.06 g/mol

143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

Einer Vorschrift von Taylor *et al.*[110,111] folgend wurde Styrol (2.08 g, 20.00 mmol, 2.30 mL, 1.00 Äq.) in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben in Diethylether (20.00 mL) gelöst und die Reaktionslösung wurde auf –80 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 10.50 mL, 1.9 M in Pentan, 20.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung 40 Minuten bei –80 °C gerührt. Anschließend wurde Ethanol bis zur Entfärbung der Lösung

(ca. 10.00 mL) zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 20.00 mL Wasser zugegeben, die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20.00 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **143** wurde als farbloses Öl (2.18 g, 13.44 mmol, 67%) erhalten.

6.2.1.3. Synthese von *n*-Hexylbenzol (144)



142
C_8H_9Br
183.99 g/mol

144
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

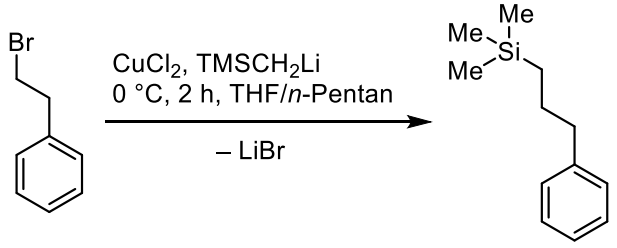
In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurde 2-Bromethylbenzol (**142**, 1.85 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) und $CuCl_2$ (0.04 g, 0.03 mmol, 0.03 Äq.) in THF (15.00 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt. Zur hellgelben Suspension wurde mit einer Spritzenpumpe eine Lösung aus *n*-BuLi (**28**, 4.80 mL, 2.5 M in Hexan, 12.00 mmol, 1.20 Äq.) in 7.00 mL *n*-Pentan über ca. 1 h zugetropft. Es wurden 10.00 mL Wasser zugegeben, die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10.00 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde fraktionell destilliert (Kopftemperatur 70-90 °C). Hexylbenzol (**144**) wurde als hellgelbes Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[423]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CH_3), 1.29 (m, 6H; (CH_2)$_3$-CH_3), 1.59 (m, 2H; CH_2-C_4H_9), 2.55 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2H; Ph-CH_2-C_5H_{11}), 7.15-7.24 (m, 5H, $C_{Ar}H$) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 14.3 (s, 1C; CH_3), 23.0 (s, 1C; CH_2), 29.4 (s, 1C; CH_2), 31.9 (s, 1C; CH_2), 32.1 (s, 1C; CH_2), 36.4 (s, 1C; CH_2), 126.0 (s, 1C; $C_{para}H$), 128.6 (s, 2C; $C_{Ar}H$), 128.8 (s, 2C; $C_{Ar}H$), 143.0 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.84 min); *m/z* (%): 162 (34) [$(M)^{+\cdot}$], 133 (6) [$(M–C_2H_5)^+$], 105 (10) [$(M–C_4H_9)^+$], 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 77 (10) [$(Ph)^+$].

6.2.1.4. Synthese von Trimethyl(3-phenylpropyl)silan (149)



142
C_8H_9Br
183.99 g/mol

149
$C_{12}H_{20}Si$
192.13 g/mol

In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurde 2-Bromethylbenzol (**142**, 5.55 g, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) und $CuCl_2$ (0.12 g, 0.09 mmol, 0.03 Äq.) in THF (30.00 mL) vorgelegt und die

Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt. Zur hellgelben Suspension wurde mittels eines Tropftrichters $TMSCH_2Li$ (**148**, 51.40 mL, 0.7 M in Hexan, 36.00 mmol, 1.20 Äq.) über ca. 2 h zugetropft. Es wurden 15.00 mL Wasser zugegeben, die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15.00 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde fraktionell destilliert (Kopftemperatur 65-70 °C) und anschließend säulenchromatographisch (Cyclohexan:Ethylacetat = 2:1) aufgereinigt. Trimethyl(3-phenylpropyl)silan (**149**) wurde als hellgelbes Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[424]

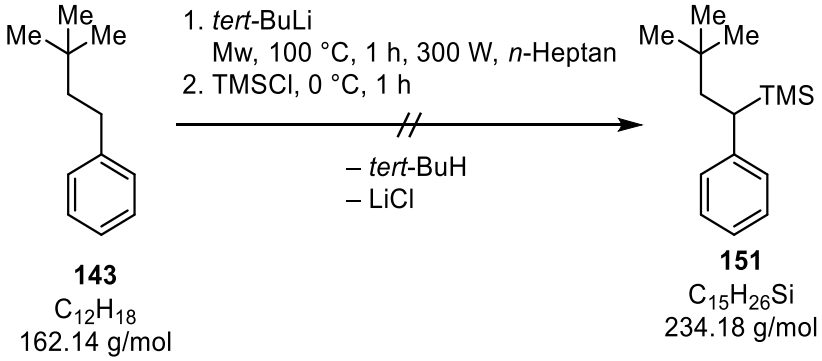
^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = –0.04 (s, 9H; Si(CH_3)$_3$), 0.47 (m, 2H; SiCH_2), 1.57 (m, 2H; Si-CH_2-CH_2), 2.54 (m, 2H; Si-CH_2-CH_2-CH_2), 7.10-7.19 (m, 5H; $C_{Ar}H$) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –1.6 (s, 3C; Si(CH_3)$_3$), 16.7 (s, 1C; SiCH_2), 26.5 (s, 1C; Si-CH_2-CH_2), 40.3 (s, 1C; Si-CH_2-CH_2-CH_2), 126.1 (s, 1C; C_{para}), 128.6 (s, 2C; C_{Ar}), 128.9 (s, 2C; C_{Ar}), 142.9 (s, 1C; C_{ipso})ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.05 min); *m*/*z* (%): 192 (5) [$(M)^{+\cdot}$], 177 (80) [$(M–CH_3)^+$], 101 (78) [$(Me_3Si–C_2H_5)^+$], 91 (46) [$(PhCH_2)^+$], 73 (100) [$(SiMe_3)^+$].

6.2.2. Deprotonierungen der Monoadditionsprodukte

6.2.2.1. Deprotonierung von 143 in der Mikrowelle

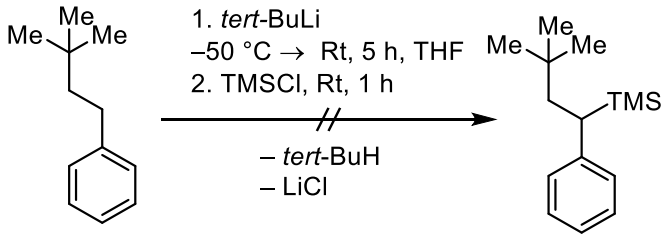


143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

151
$C_{15}H_{26}Si$
234.18 g/mol

143 (0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in ein ausgeheiztes Mikrowellenvial unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. *n*-Heptan (1.00 mL) und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden zugegeben. Das Vial wurde verschlossen und 1 Stunde bei 100 °C mit 300 W in einer Labormikrowelle erhitzt. Eine Orange-Färbung der Reaktionslösung wurde beobachtet. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur TMSCl (**131**, 0.11 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Eine anschließend entnommene GC/EI-MS-Probe zeigte keine Produktbildung der Reaktion.

6.2.2.2. Deprotonierung von 143 in THF

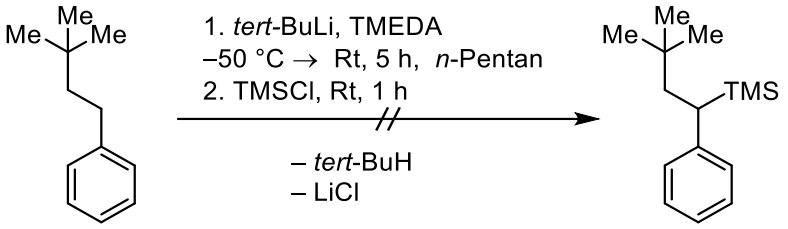


143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

151
$C_{15}H_{26}Si$
234.18 g/mol

Trockenes THF (1.00 mL) wurde in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. **143** (0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C abgekühlt und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionslösung über fünf Stunden gerührt. Es wurde keine Rot-Färbung der Reaktionslösung beobachtet. TMSCl (**131**, 0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für eine weitere Stunde gerührt. Eine anschließend entnommene GC/EI-MS-Probe zeigte keine Produktbildung der Reaktion.

6.2.2.3. Deprotonierung von 143 mit TMEDA

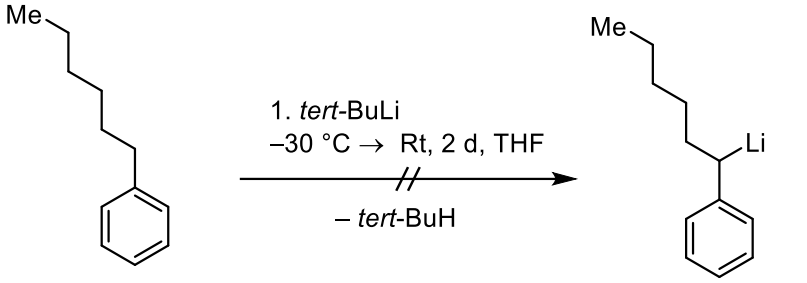


143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

151
$C_{15}H_{26}Si$
234.18 g/mol

Trockenes *n*-Pentan (1.00 mL) wurde in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. **143** (0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und TMEDA (0.12 g, 1.00 Äq., 1.00 mmol) wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C abgekühlt und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionslösung über fünf Stunden gerührt. Es wurde keine Rot-Färbung der Reaktionslösung beobachtet. TMSCl (**131**, 0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für eine weitere Stunde gerührt. Eine anschließend entnommene GC/EI-MS-Probe zeigte keine Produktbildung der Reaktion.

6.2.2.4. Deprotonierung von 143 in THF



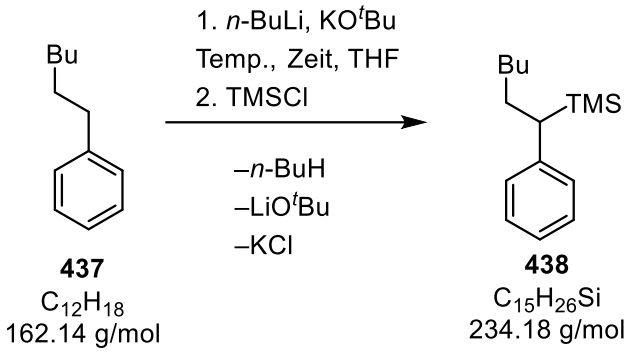
144
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

152
$C_{12}H_{17}Li$
168.15 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre wasserfreies THF (1.00 mL) vorgelegt. Hexylbenzol (**144**, 0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf –30 °C gekühlt. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zur Reaktionslösung hinzugegeben und diese für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Ausbleiben einer Rot-Färbung der Reaktionslösung lässt auf den Misserfolg der Reaktion schließen.

6.2.2.5. Deprotonierungen der Monoadditionsprodukte mittels Schlosser-Base

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.1 variiert, um die Reaktionsbedingungen bezüglich der einfachen Deprotonierung in Benzylposition zu optimieren.



437
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

438
$C_{15}H_{26}Si$
234.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *KO^{t}Bu* vorgelegt und der Kolben sekuriert. Anschließend wurde trockenes THF (1.00 mL) und **143**/**144** (0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde ggfs. auf *Temperatur* gekühlt und *n-BuLi* hinzugefügt, woraufhin eine Rot-Färbung der Reaktionslösung zu beobachten war. Anschließend wurde entweder *TMSCl* hinzugefügt oder GC/EI-MS Proben direkt mit TMSCl präpariert, um den Reaktionsfortschritt zu untersuchen.

Tabelle 6.2.1: Durchgeführte Reaktionen zur Optimierung der Deprotonierung von **143** oder **144** mittels Schlosser-Base.

Nr.	Substrat	KO^{t}Bu	*n*-BuLi	Temp.	Zeit	TMSCl	GC/EI-MS-Analytik bei
1	**143**	0.31 g, 2.75 mmol, 2.75 Äq.	1.20 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–50 °C	1.5 h	0.75 mL, 5.80 mmol, 5.80 Äq.	Reaktionsende
2	**143**	0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.48 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.	–50 °C → Rt	1.5 h	0.28 mL, 2.20 mmol, 2.20 Äq.	Reaktionsende
3	**143**	0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.48 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.	–50 °C → Rt	0.5 h	im GC-Vial vorgelegt	5, 10, 15, 30 min
4	**143**	0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.48 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.	–50 °C → Rt	1 h	im GC-Vial vorgelegt	–40 °C, –20 °C, 0 °C
5	**143**	0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.48 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.	–50 °C	3 h	im GC-Vial vorgelegt	1 h, 2 h, 3 h
6	**143**	0.45 g, 4.00 mmol, 4.00 Äq.	1.60 mL, 4.00 mmol, 4.00 Äq.	–50 °C → Rt	1 h	im GC-Vial vorgelegt	–40 °C, –20 °C, 0 °C
7	**143**	0.56 g, 5.00 mmol, 5.00 Äq.	2.00 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq.	–50 °C → Rt	0.5 h	im GC-Vial vorgelegt	5, 10, 15, 30 min
8	**144**	0.56 g, 5.00 mmol, 5.00 Äq.	2.00 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq.	–50 °C → Rt	0.5 h	im GC-Vial vorgelegt	15 min

Die analytischen Daten des *tert*-Butyl-substituierten Produkts **143** können Abschnitt 6.2.4.14 entnommen werden und die Diskussion der Ergebnisse ist Kapitel 4.1.2 zu entnehmen.

Der Reaktionsansatz Nr.3 wurde anschließend bei –80 °C gelagert, woraufhin innerhalb von einem Tag rote Kristalle gebildet wurden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ergebnisse und Diskussion sind Kapitel 4.1.2 zu entnehmen. Auch der Reaktionsansatz Nr. 8 wurde anschließend bei –80 °C gelagert, wobei jedoch keine Kristallisation zu beobachten war.

144:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 8.19 min); *m/z* (%): 234 (10) [$(M)^{+\cdot}$], 160 (36), 117 (12), 104 (31), 91 (30) [$(PhCH_2)^+$], 73 (100) [$(SiMe_3)^+$].

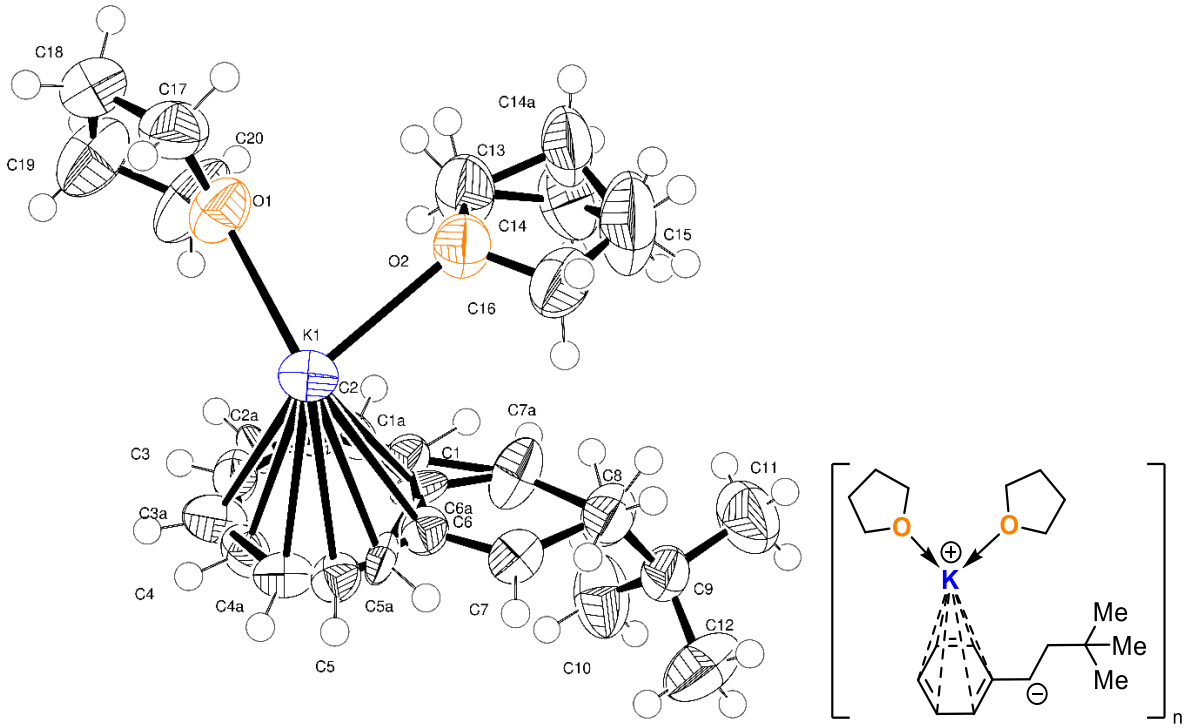
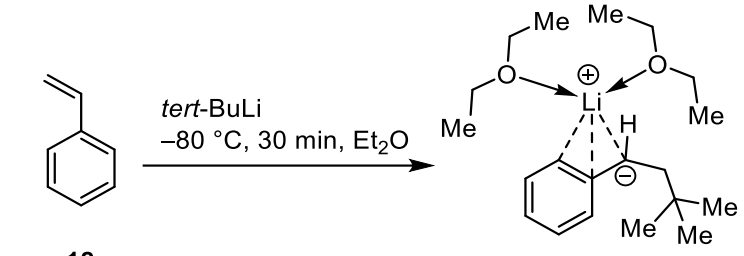


Abbildung 6.2.1: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **153**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **153** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des THF: Part mit C14A 0.35(2), Part mit C14 0.65(2). Fehlordnung des carbanionischen Restes: Part mit C1A 0.203(8), Part mit C1 0.797(8).

6.2.3. Untersuchungen der lithiierten Monoadditionsprodukte von Styrol

6.2.3.1. Synthese des lithiierten Monoadditionsproduktes von *tert*-Butyllithium und Styrol mit Diethylether (139)



18
C_8H_8
104.06 g/mol

139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

Diethylether (0.30 mL) wurde in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. Styrol (**18**, 0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung rot färbte. Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei –80 °C gerührt und anschließend mit trockenem *n*-Pentan überlagert. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach 3 Tagen orange-farbige Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.1.3 zu entnehmen.

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurden die Kristalle mittels einer inerten Filterkanüle von ihrer Mutterlauge getrennt und mit trockenem *n*-Pentan bei –80 °C gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst und in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 12H; ether-CH_3), 1.01 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.88 (d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 2H; CH$^-$-CH_2-C(CH$_3$)$_3$), 2.76 (t, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 3.20 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H; ether-CH_2), 5.19 (t, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1H; CH_{para}), 5.80 (m, 2H; CH_{ortho}), 6.44 (m, 2H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR: (151 MHz, Toluol-d_8): δ = 15.0 (s, 4C; ether-CH$_3$), 30.0 (s, 3C; CCH$_3$), 34.1 (s, 1C; CCH$_3$),) 43.2 (s, 1C; CH$_2$-CH$^-$-Ph), 59.5 (s, 1C; CH$_2$-CH$^-$-Ph), 65.9 (s, 4C, ether-CH_2), 97.8 (s, 1C; C_{para}), 109.6 (d, 2C; C_{ortho}), 130.4 (s, 2C; C_{meta}), 149.8 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8): δ = –1.13 (s, 1 Li) ppm.

Alternativ für verdünnte NMR-Probe:
Die Kristalle mittels einer inerten Filterkanüle von ihrer Mutterlauge getrennt und mit trockenem *n*-Pentan bei –80 °C gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst und 0.05 mL der Lösung in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben und weitere 0.50 mL Toluol-d_8 hinzugefügt. Die Diskussion der Spektren ist Kapitel 4.1.3 zu entnehmen.

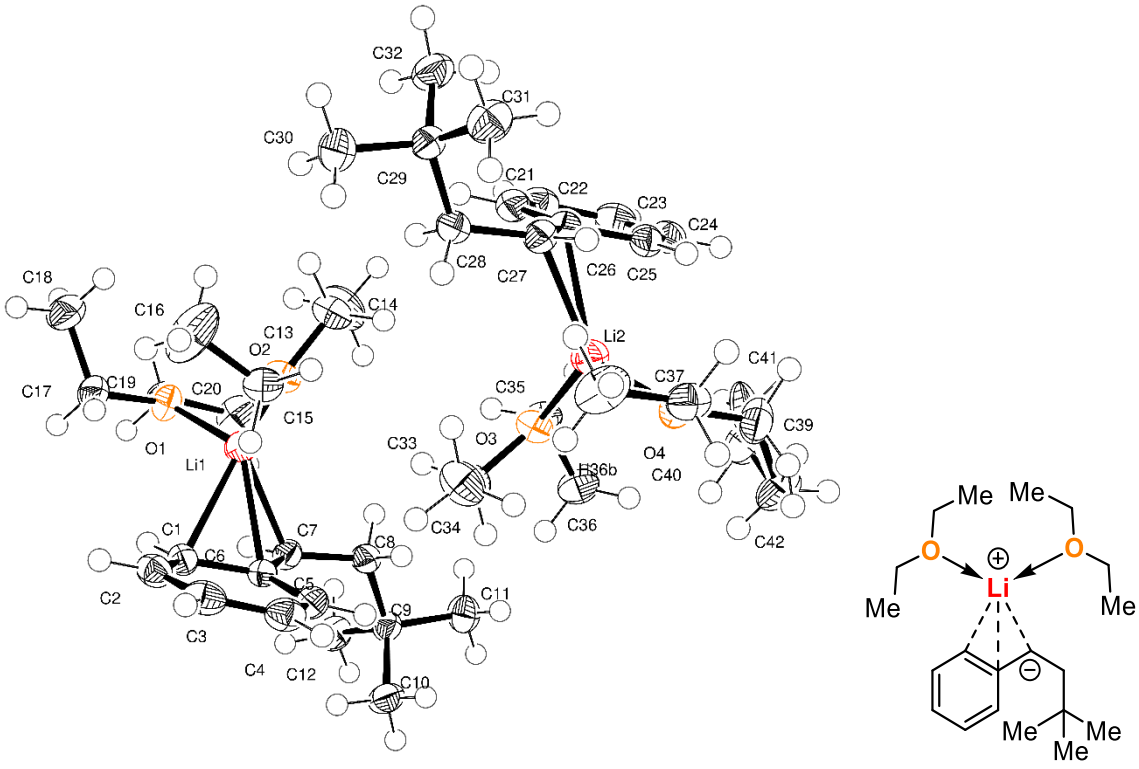
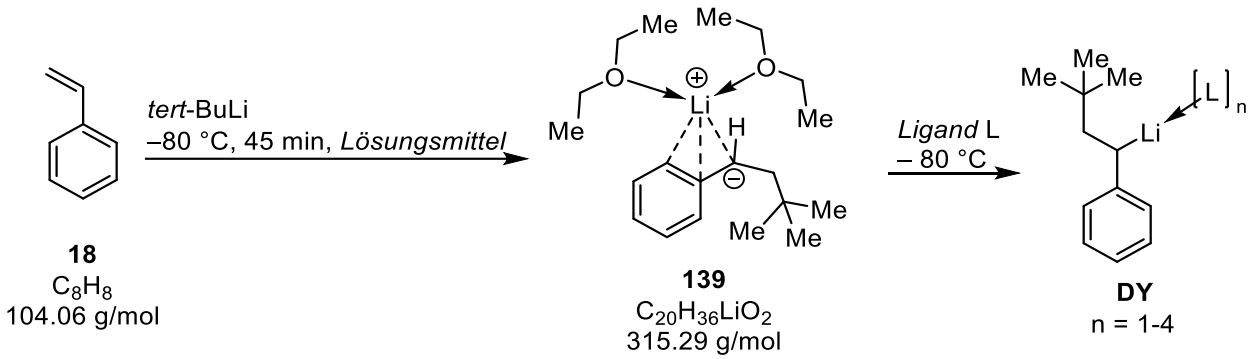


Abbildung 6.2.2: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **139**. Fehlordnungen sind abgebildet. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **139** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnung des Ethers: Part mit C41 und C42 0.073(3), Part mit C39 und C40 0.927(3).

6.2.3.2. Synthese des lithiierten Monoadditionsproduktes von *tert*-Butyllithium und Styrol mit verschiedenen Liganden

Aufbauend auf dieser vorgestellten Synthese wurden weitere Kristallisationsansätze des lithiierten Monoadditionsproduktes von *tert*-BuLi an Styrol mittels Ligandenaustausch-Reaktionen durchgeführt. Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.2 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



18
C_8H_8
104.06 g/mol

139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

DY
n = 1-4

Ein *Lösungsmittel* wurde in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. Styrol (**18**, 0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben, woraufhin die Reaktion für 45 Minuten gerührt wurde. Anschließend wurde ein *Ligand* hinzugefügt und der Reaktionskolben zur Kristallisation entsprechend der *Kristallisationsbedingungen* präpariert bzw. gelagert. In Abbildung 6.2.3 - Abbildung 6.2.11

sind die erhaltenen Festkörperstrukturen gezeigt. Deren Diskussion kann Kapitel 4.1.4 entnommen werden.

Tabelle 6.2.2: Übersicht über die durchgeführten Kristallisationsansätze der lithiierten Mono-Additionsprodukte von *tert*-Butyllithium an Styrol mit verschiedenen Liganden.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Kristallisationsbedingungen	Kristallisation von… nach…
1	MTBE (0.30 mL)	-	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**156** 2 Wochen
2	Et_2O (0.30 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.51 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.)	Zum Lösen wurde Et_2O hinzugegeben. Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**166** 1 Tag
3	Et_2O (0.50 mL)	12-Krone-4 (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	Nach Zugabe von THF zum Lösen bei –80 °C gelagert.	**-**
4	Et_2O (0.50 mL)	THF (0.50 mL, 6.12 mmol, 6.12 Äq.)	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**159** 1 Tag
5	Et_2O (0.50 mL)	TMEDA (0.15 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**-**
6	Et_2O (0.25 mL)	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	Zum Lösen wurde THF hinzugegeben. Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**162** 1 Tag
7	Et_2O (1.00 mL)	TMPDA (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 mL)	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**157** 1 Woche
8	Et_2O (0.35 mL)	DME (0.50 mL, 7.17 mmol, 7.17 Äq.)	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**160** 1 Tag
9	Et_2O (0.35 mL)	TREN (0.23 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	Nach Zugabe von THF zum Lösen bei –80 °C gelagert.	**167** 1 Woche
10	Et_2O (0.35 mL)	1,2-Dimethoxyethan (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 mmol)	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	-
11	Et_2O (0.30 mL)	DTHFP (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 mmol)	Zum Lösen wurde Et_2O hinzugegeben. Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	-
12	Et_2O (0.30 mL)	Diglyme (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	Zum Lösen wurde THF hinzugegeben. Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	-
13	Et_2O (0.30 mL)	DIPE	Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	-

		(0.42 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) Chinuclidin (0.33 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.)		
14	Et_2O (0.30 mL)		Nach Zugabe von Et_2O zum Lösen bei –80 °C gelagert.	**158** 1 Tag
15	Et_2O (1.00 mL)	**163** (0.25 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	Nach Zugabe von THF zum Lösen bei –30 °C gelagert.	**164** 1 Tag
16	DMM (1.00 mL)	-	Zum Lösen wurde DMM hinzugegeben. Nach Überschichten mit *n*-Pentan bei –80 °C gelagert.	**161** 1 Monat

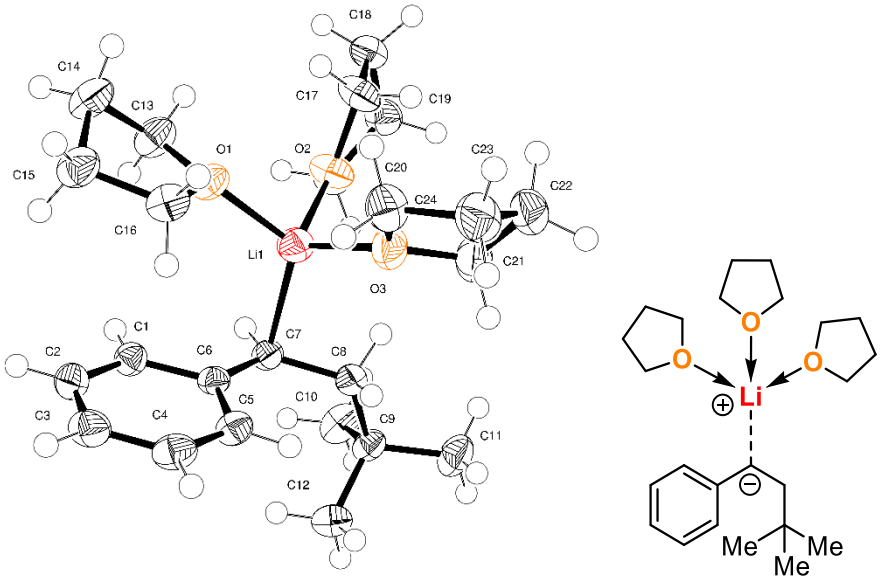


Abbildung 6.2.3: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **159**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **159** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

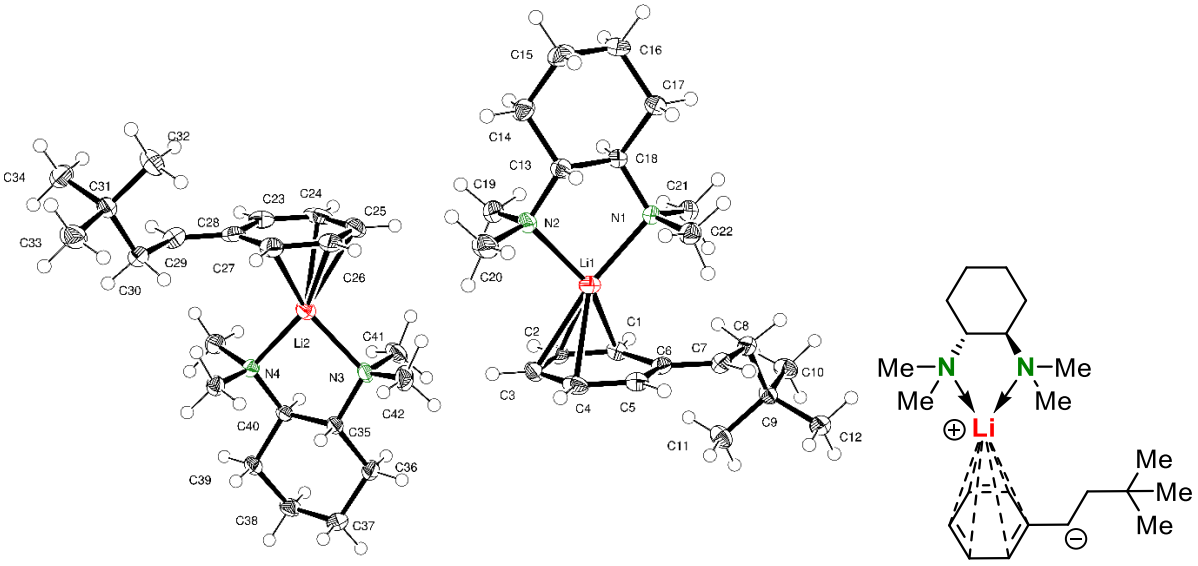


Abbildung 6.2.4: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **166**. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **166** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

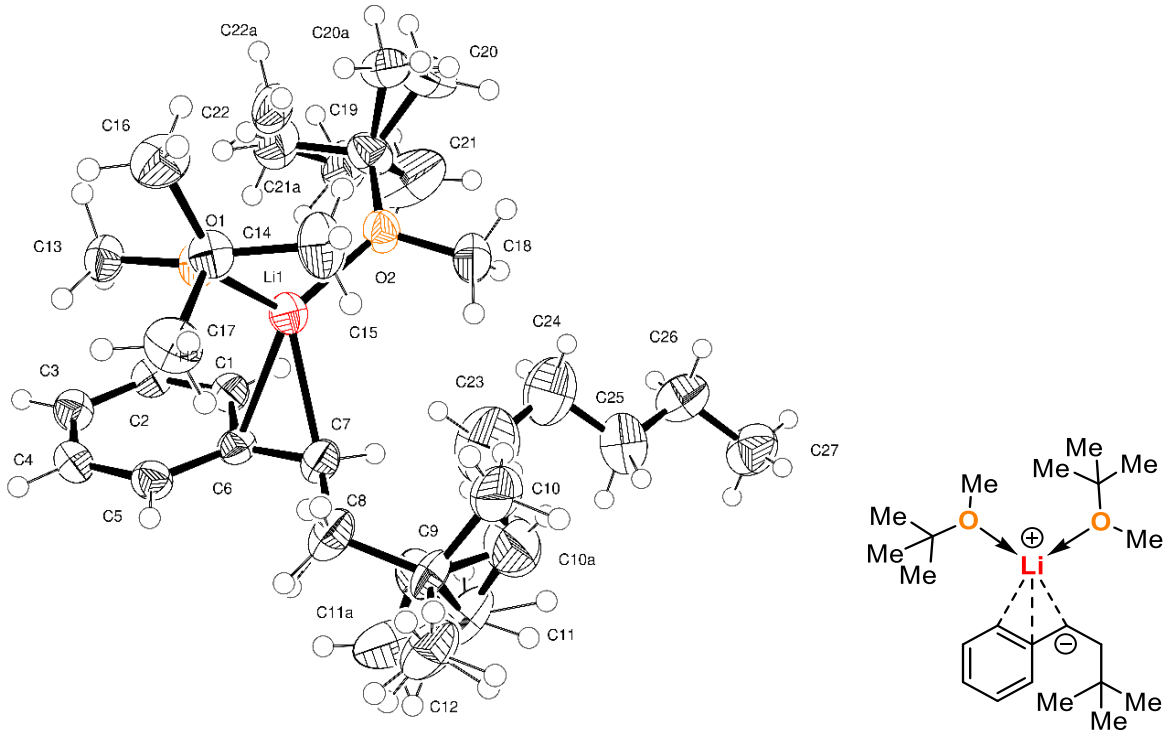


Abbildung 6.2.5: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **156**. Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **156** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnung des Ethers: Part mit C20A 0.209(5), Part mit C20 0.791(5); Fehlordnungen des Butyls: Part mit C10A 0.192(6), Part mit 0.808(6).

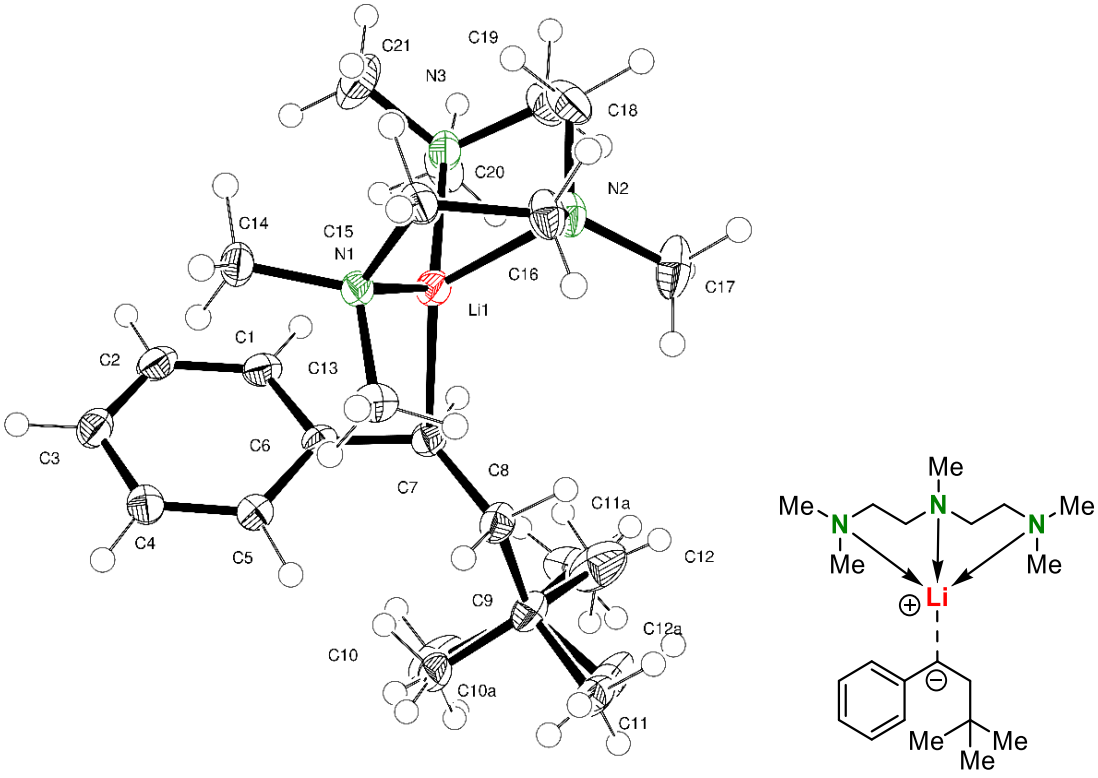


Abbildung 6.2.6: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **162**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **162** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Butyls: Part mit C10A 0.484(19), Part mit C10 0.516(19).

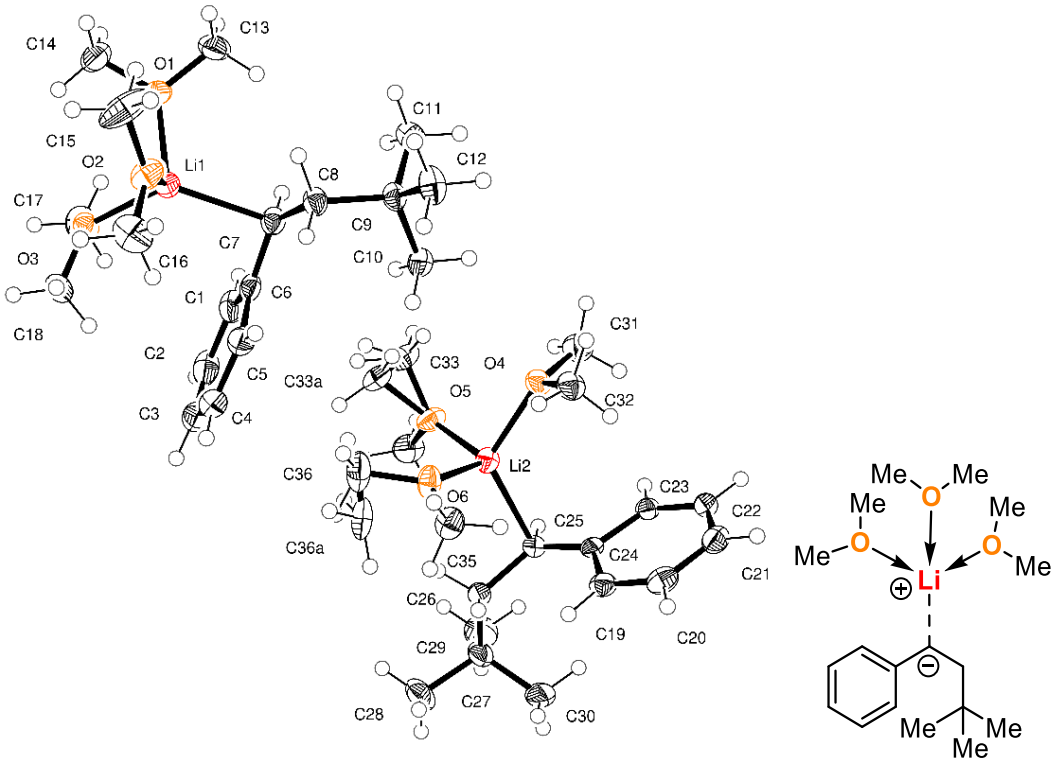


Abbildung 6.2.7: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **160**. Fehlordnungen sind abgebildet. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **160** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit C33 0.9, Part mit C33A 0.1.

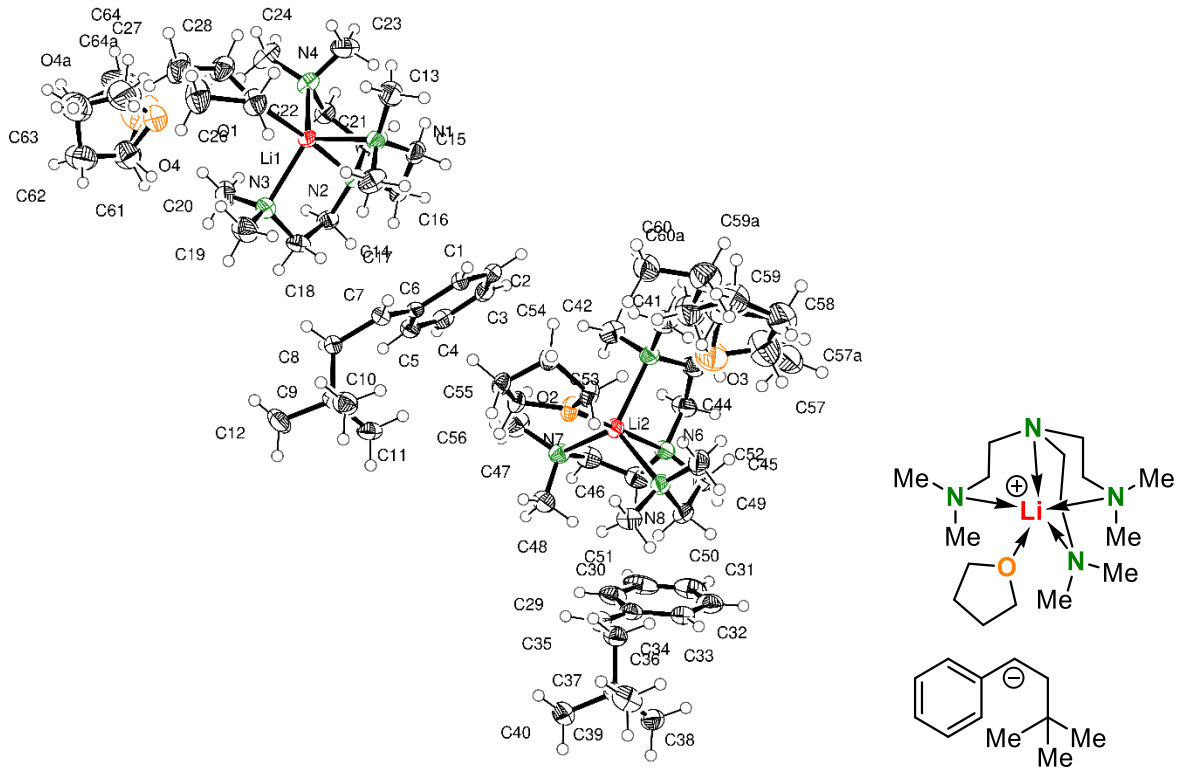


Abbildung 6.2.8: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **167**. Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel sind abgebildet. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sind gezeigt. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **167** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit O4 07.2(3), Part mit O4A 0.28(3); Part mit C59 0.568(12), Part mit C59A 0.432(12).

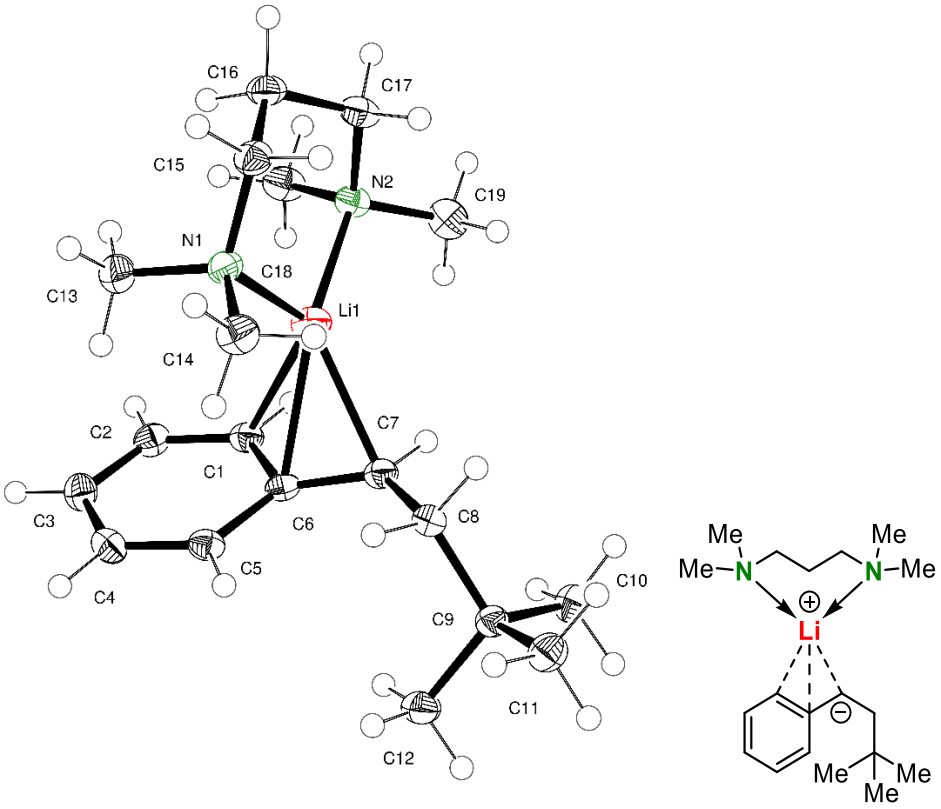


Abbildung 6.2.9: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **157**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **157** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

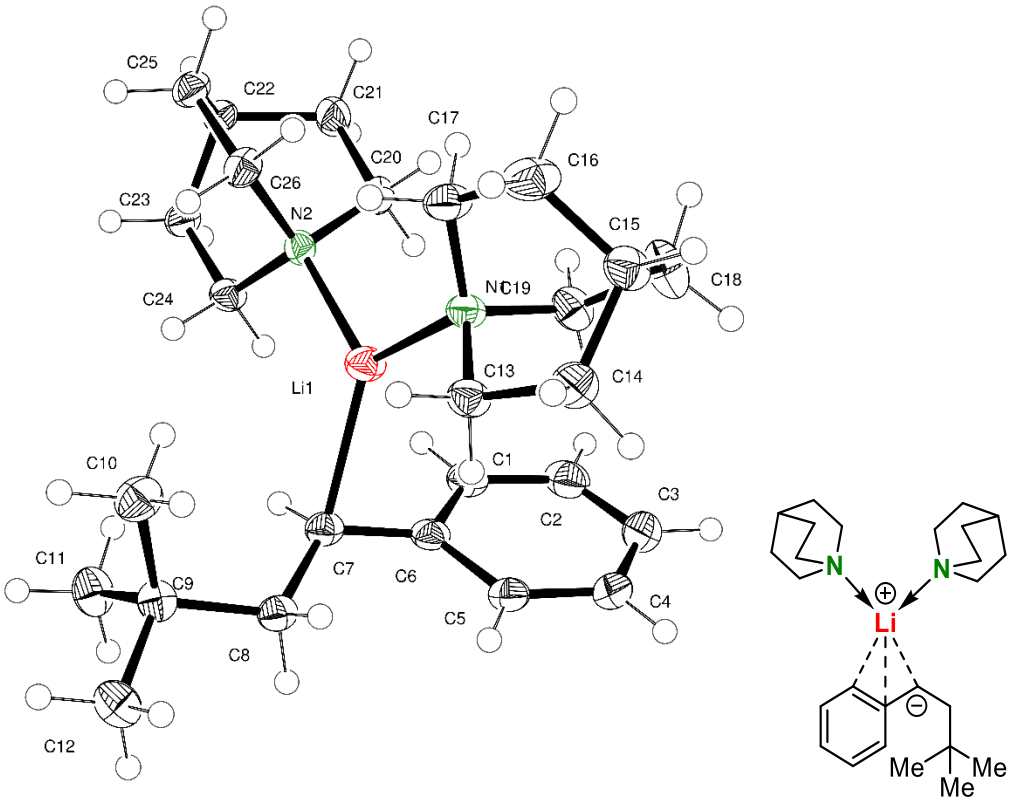


Abbildung 6.2.10: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **158**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **158** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

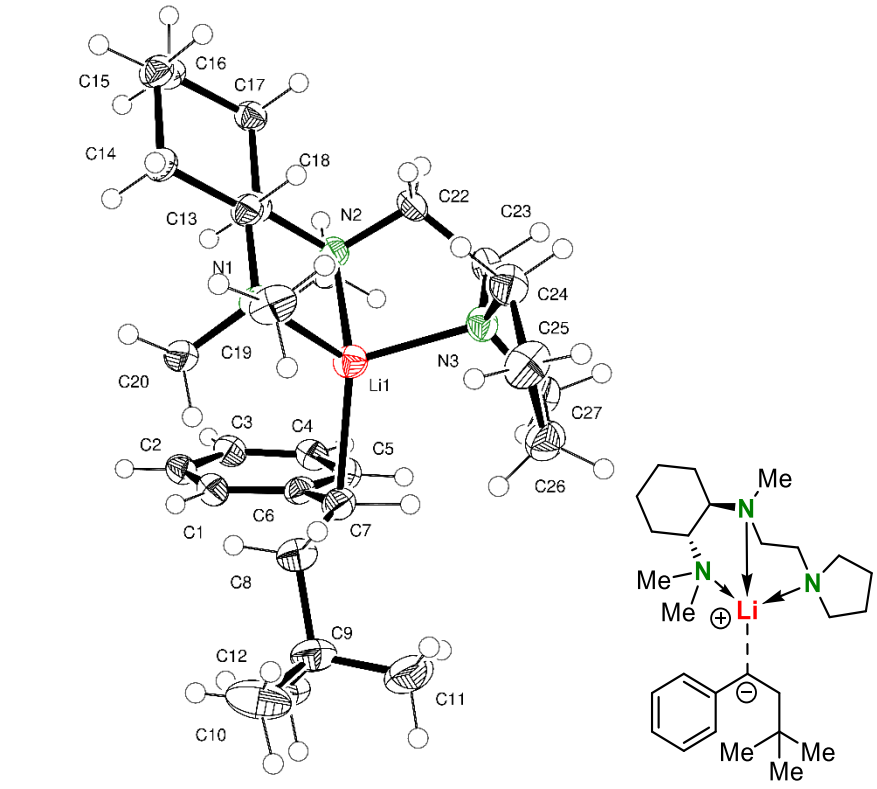


Abbildung 6.2.11: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **167**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **164** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

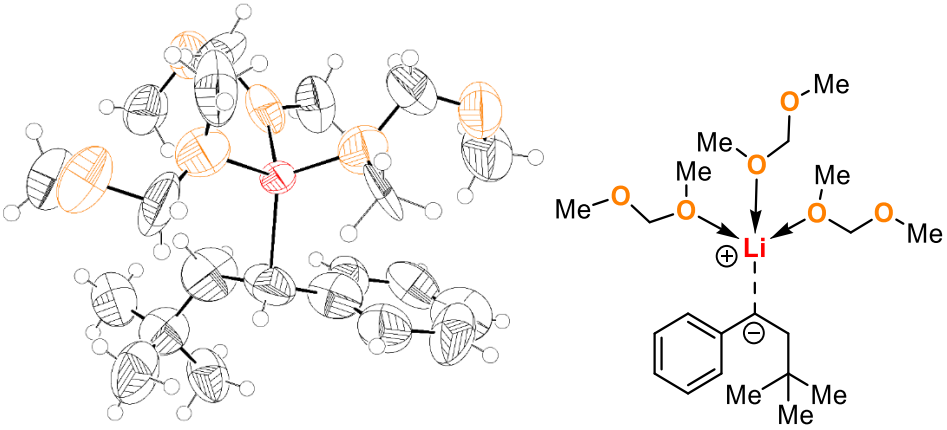


Abbildung 6.2.12: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **161**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **161** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Da die Qualität der Kristalle nicht ausreichend ist, um eine Diskussion der Bindungslängen vorzunehmen, wurden die Atome nicht nummiert.

Verbindungen **159**, **166** und **167** wurden zusätzlich in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Kristalle mittels einer inerten Filterkanüle von ihrer Mutterlauge getrennt und mit trockenem *n*-Pentan bei –80 °C gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst und in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben.

159:

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.99 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.52 (m, 12H; thf-OCH$_2$-CH_2), 1.94 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 2H; CH$^-$-CH_2-C(CH$_3$)$_3$), 2.51 (t, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 3.46 (m, 12H; thf-OCH_2-CH$_2$), 5.32 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 1H; CH_{para}), 5.88 (s, 1H; CH_{ortho}), 5.93 (s, 1H; CH_{ortho}), 6.43 (s, 1H; CH_{meta}), 6.54 (s, 1H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8): δ = 25.8 (s, 6C; thf-OCH$_2$-*C*H$_2$), 30.1 (s, 3C; C*C*H$_3$), 34.6 (s, 1C; *C*CH$_3$),) 44.1 (s, 1C; *C*H$_2$-CH$^-$-Ph), 53.9 (s, 1C; CH$_2$-*C*H$^-$-Ph), 68.3 (s, 6C, thf-O*C*H$_2$-CH$_2$), 100.3 (s, 1C; *C*$_{para}$), 109.4 (s, 1C; *C*$_{ortho}$), 112.7 (s, 1C; *C*$_{ortho}$), 129.5 (s, 1C; *C*$_{meta}$), 130.0 (s, 1C; *C*$_{meta}$), 152.9 (s, 1C; *C*$_{ipso}$) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8): δ = –0.08 ppm.

166:

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8): δ = 1.03 (s, 9H; C(C*H*$_3$)$_3$), 1.48 (br.s., 4H; C*H*$_2$CH$_2$CHN(CH$_3$)$_2$), 1.77 (br.s., 6H; CH$_2$CH$_2$CHN(C*H*$_3$)$_2$), 1.89 (br.s., 4H; CH$_2$C*H*$_2$CHN(CH$_3$)$_2$), 1.89 (br.s., 2H; CH$^-$-C*H*$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 2.02 (br.s., 6H; CH$_2$CH$_2$CHN(C*H*$_3$)$_2$), 2.17 (br.s., 2H; CH$_2$CH$_2$C*H*N(CH$_3$)$_2$), 2.96 (t, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; C*H*$^-$-CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 4.98 (t, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1H; C*H*$_{para}$), 5.66 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 2H; C*H*$_{ortho}$), 6.29 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 1H; C*H*$_{meta}$), 6.43 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1H; C*H*$_{meta}$) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8): δ = 22.0 (s, 1C; *C*H$_2$CH$_2$CHN(CH$_3$)$_2$), 25.4 (s, 1C; *C*H$_2$CH$_2$CHN(CH$_3$)$_2$), 30.2 (s, 3C; C*C*H$_3$), 33.6 (s, 1C; *C*CH$_3$), 35.6 (s, 2C; CH$_2$CH$_2$CHN(*C*H$_3$)$_2$), 43.6 (s, 1C; *C*H$_2$-CH$^-$-Ph), 43.7 (s, 2C; CH$_2$CH$_2$CHN(*C*H$_3$)$_2$), 64.2 (s, 2C; CH$_2$*C*H$_2$CHN(CH$_3$)$_2$), 64.9 (s, 1C; CH$_2$-*C*H$^-$-Ph), 94.5 (s, 1C; *C*$_{para}$), 106.2 (s, 1C; *C*$_{ortho}$), 111.1 (s, 1C; *C*$_{ortho}$), 129.6 (s, 1C; *C*$_{meta}$), 130.6 (s, 1C; *C*$_{meta}$), 146.6 (s, 1C; *C*$_{ipso}$) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.15 ppm.

167:

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.96 (s, 9H; C(C*H*$_3$)$_3$), 1.56 (m, 4H; thf-OCH$_2$-C*H*$_2$), 1.92 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 2H; CH$^-$-C*H*$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 2.02 (s, 18H; N(C*H*$_3$)$_2$), 2.10 (t, $^3J_{HH}$ = 5.9 Hz, 6H; NC*H*$_2$CH$_2$N), 2.32 (t, $^3J_{HH}$ = 5.8 Hz, 6H; NC*H*$_2$CH$_2$N), 2.54 (t, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1H; C*H*$^-$-CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 3.51 (t, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz, 4H; thf-OC*H*$_2$-CH$_2$), 5.13 (t, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1H; C*H*$_{para}$), 5.81 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H; C*H*$_{ortho}$), 5.86 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz 1H; C*H*$_{ortho}$), 6.25 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz 1H; C*H*$_{meta}$), 6.40 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz 1H; C*H*$_{meta}$) ppm.

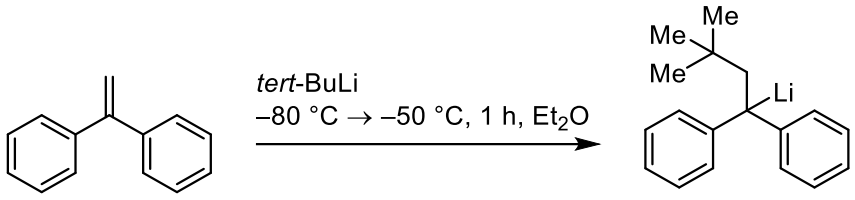
^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8): δ = 26.0 (s, 2C; thf-OCH$_2$-*C*H$_2$), 30.3 (s, 3C; C*C*H$_3$), 35.3 (s, 1C; *C*CH$_3$), 45.8 (s, 6C; N(*C*H$_3$)$_2$), 46.9 (s, 1C; *C*H$_2$-CH$^-$-Ph), 52.2 (s, 3C; N*C*H$_2$CH$_2$N), 55.2 (s, 1C; CH$_2$-*C*H$^-$-Ph), 57.9 (s, 3C; N*C*H$_2$CH$_2$N), 67.9 (s, 2C, thf-O*C*H$_2$-CH$_2$), 98.7 (s, 1C; *C*$_{para}$), 109.3 (s, 1C; *C*$_{ortho}$), 114.6 (s, 1C; *C*$_{ortho}$), 128.7 (s, 1C; *C*$_{meta}$), 129.6 (s, 1C; *C*$_{meta}$), 153.6 (s, 1C; *C*$_{ipso}$) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.25 ppm.

156:

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 0.92 (s, 9H; OC(C*H*$_3$)$_3$), 1.12 (s, 9H; C(C*H*$_3$)$_3$), 1.95 (d, $^3J_{HH}$ = 5.3 Hz, 2H; CH$^-$-C*H*$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 2.85 (s, 3H; OCH$_3$), 2.90 (s, 1H; C*H*$^-$-CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 5.26 (s, 1H; C*H*$_{para}$), 5.80 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H; C*H*$_{ortho}$), 5.89 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H; C*H*$_{ortho}$), 6.47 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 1H; C*H*$_{meta}$), 6.55 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 1H; C*H*$_{meta}$) ppm.

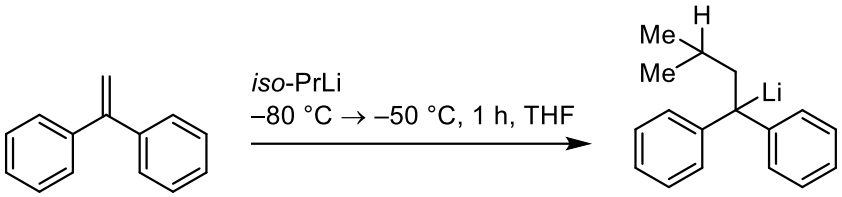
6.2.3.3. Kristallisationsansätze der Carbolithiierungsprodukte an 1,1-Diphenylethen



33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

202
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

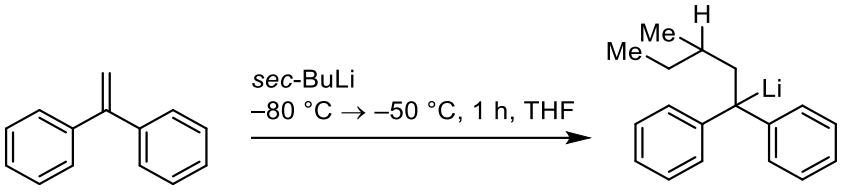
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf –80 °C gekühlt und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.58 mL, 1.9 M in Pentan, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde gerührt und dabei bis –50 °C aufgewärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei −80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallbildung beobachtet werden.



33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

225
$C_{17}H_{19}Li$
230.16 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf –80 °C gekühlt und *iso*-Propyllithium (**26**, 1.57 mL, 0.7 M in Pentan, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde gerührt und dabei bis –50 °C aufgewärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei −80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallbildung beobachtet werden.

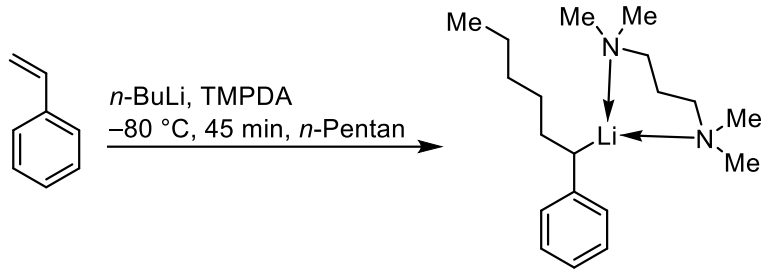


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

224
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf –80 °C gekühlt und *sec*-Butyllithium (**25**, 0.85 mL, 1.3 M in Cyclohexan, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde gerührt und dabei bis –50 °C aufgewärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei −80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallbildung beobachtet werden.

6.2.3.4. Lithiiertes Monoadditionsprodukt von *n*-Butyllithium und Styrol mit TMPDA



18
C_8H_8
104.06 g/mol

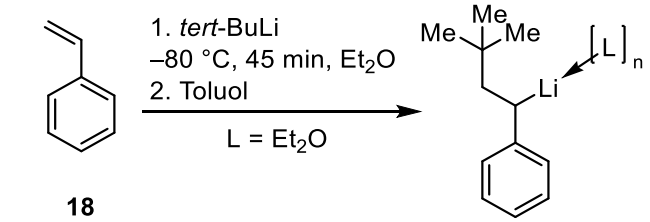
233
$C_{12}H_{17}Li$
168.15 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt und das Reaktionsgemisch auf –80 °C gekühlt. Anschließend wurden zunächst TMPDA (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *n*-BuLi (**28**, 2.5 M in Hexan, 0.4 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugeben und die Reaktion bei –80 °C für 45 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei –80 °C gelagert. Am nächsten Tag konnte ein oranger kristalliner Feststoff beobachtet werden, der jedoch nicht mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte. Daher wurde der Feststoff mittels einer inerten Filterkanüle von der Mutterlauge getrennt und mit *n*-Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde in Toluol-d_8 gelöst und die Lösung in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gefüllt.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.77 (s, 3H; CH_3), 1.05 (m, 2H; CH_2CH$_2$N) 1.72 (s, 12H; N(CH_3)$_2$), 1.79 (m, 4H; CH$_2$CH_2N), 2.58 (m, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 5.56 (m, 1H; CH_{ortho}), 5.61 (t, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1H; CH_{para}), 6.04 (m, 1H; CH_{ortho}), 6.55 (m, 1H; CH_{meta}), 6.74 (m, 1H; CH_{meta}) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.52 ppm.

6.2.3.5. Versuchte Kristallisation eines DY-Derivats



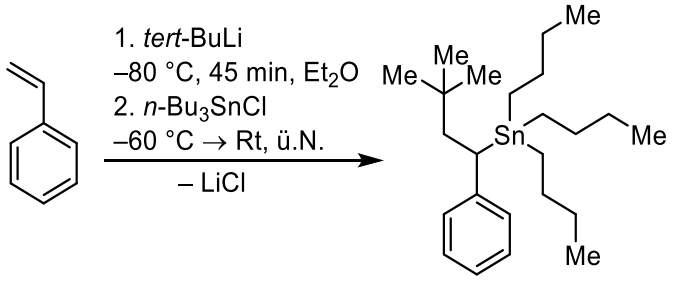
18
C_8H_8
104.06 g/mol

DY
n = 1-4

Diethylether (0.35 mL) wurde in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. Styrol (**18**, 0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung rot färbte. Die Reaktionslösung wurde 45 Minuten bei –80 °C gerührt und anschließend wurde trockenes Toluol (10.00 mL) zugegeben und der Reaktionskolben –80 °C gelagert. Es wurde keine Kristallisation beobachtet.

6.2.4. Synthesen von lithiierten Monoadditionsprodukten ohne polare Additive

6.2.4.1. Synthese von Tributyl(3,3-dimethyl-1-phenylbutyl)stannan



18
C_8H_8
104.06 g/mol

174
$C_{24}H_{44}Sn$
452.25 g/mol

Styrol (3.45 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben in Diethylether (20.00 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung auf –80 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 15.80 mL, 1.9 M in Pentan, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung 45 Minuten bei –80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C aufgewärmt, Tributylzinnchlorid (8.14 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und unter Aufwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene weiße Suspension wurde mittels einer Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt von **174** wurde als farbloses Öl (10.14 g, 22.48 mmol, 75%) isoliert und ohne weitere Aufarbeitung für anschließende Reaktionen verwendet. Die Isolierung von **174** wurde anschließend für analytische Zwecke durchgeführt.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.74 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 6H; Sn-C*H*$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 0.77 Hz (s, 9H; CC*H*$_3$), 0.86 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 9H; Sn-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-C*H*$_3$), 1.24 (m, 6H; Sn-CH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_3$), 1.36 (m, 6H; Sn-CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 1.66 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, 14.3 Hz, 1H; CH$_3$C-C*H*$_2$-CHPh-Sn), 2.17 (dd, $^3J_{HH}$ = 11.8 Hz, 14.3 Hz, 1 H; CH$_3$C-C*H*$_2$-CHPh-Sn), 2.74 (dd, $^3J_{HH}$ = 11.7 Hz, 1.9 Hz, $^2J_{SnH}$ = 27.6 Hz, 39.3 Hz, 1H; CH$_3$C-CH$_2$-C*H*Ph-Sn), 6.93 (m, 1 H; C*H*$_{para}$), 7.04 (m, 2H; C*H*$_{ortho}$), 7.15 (m, 2H; C*H*$_{meta}$) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.00 (s, $^1J_{SnC}$ = 144.6 Hz, 151.0 Hz, 3C; Sn-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 13.7 (s, 3C; Sn-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_3$), 27.4 (s, 3C; Sn-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 29.0 (s, 3C; Sn-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 29.9 (s, 3C; C*C*H$_3$), 30.3 (s, 1C; CH$_3$C-CH$_2$-*C*HPh-Sn), 33.7 (s, 1C; *C*CH$_3$), 45.5 (s, 1C; CH$_3$C-*C*H$_2$-CHPh-Sn), 122.7 (s, 1C; C$_{para}$), 126.3 (s, 2C; C$_{ortho}$), 128.1 (s, 2C; C$_{meta}$), 148.7 (s, 1C; *C*$_{ipso}$) ppm.

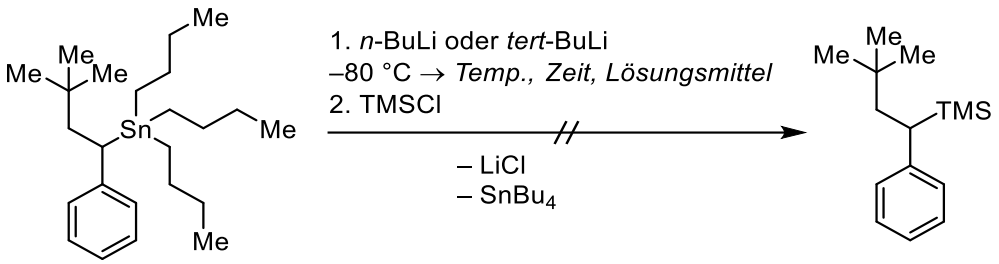
^{119}Sn-NMR ($CDCl_3$): δ = –7.66 (s, 1Sn) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 15.94 min); *m/z* (%): 395 (2) [(M–Bu)$^+$], 291 (35) [(SnBu$_3$)$^+$], 57 (100) [(Bu)$^+$].

Elementaranalyse theor.: C: 63.87% H: 9.83%
Exp.: C: 62.7% H: 10.0%

6.2.4.2. Zinn-Lithium-Austausch von 174

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.3 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



174
$C_{24}H_{44}Sn$
452.25 g/mol

151
$C_{15}H_{26}Si$
234.18 g/mol

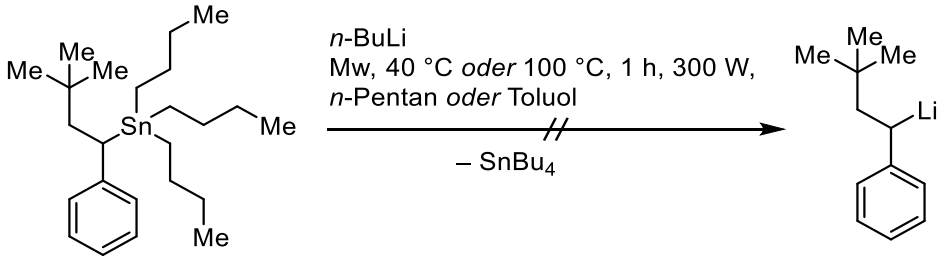
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde **174** (0.45 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem *Lösungsmittel* vorgelegt. Die Reaktion wurde auf –80 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur *n*-BuLi (**28**, 2.5 M in Hexan) oder *tert*-BuLi (**29**, 1.9 in Pentan) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für *Zeit* gerührt und dabei auf *Temperatur* aufgewärmt. Anschließend wurde ein Teil der Reaktionslösung in ein mit TMSCl präpariertes GC-Vial gegeben und eine Reaktionsanalytik mittels GC/EI-MS durchgeführt. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.2.1 entnommen werden.

Tabelle 6.2.3: Übersicht über durchgeführte Ansätze zum Zinn-Lithium-Austausch von **174**.

Nr.	Lithiumalkyl	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Beobachtung
1	*n*-BuLi (0.44 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.)	THF (0.50 mL)	–50 °C	2 h	Rot-Färbung, Bildung von **151**
2	*n*-BuLi (0.44 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.)	*n*-Pentan (1.00 mL)	Rt	2 h	keine Rot-Färbung, keine Bildung von **151**
3	*n*-BuLi (0.44 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.)	Toluol (1.00 mL)	Rt	2 h	keine Rot-Färbung, keine Bildung von **151**
4[a]	*tert*-BuLi (0.52 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	*n*-Pentan (1.00 mL)	Rt	1 d	keine Rot-Färbung
5[a]	*tert*-BuLi (1.05 mL, 2.00 mmol, 2.00 Äq.)	*n*-Pentan (1.00 mL)	Rt	1 d	keine Rot-Färbung

[a] Die Abfangreaktion wurde nicht durchgeführt, da keine Rot-Färbung der Reaktionslösung zu beobachten war.

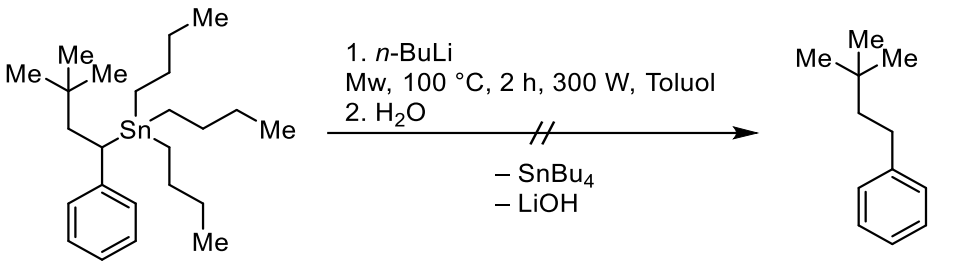
6.2.4.3. Zinn-Lithium-Austausch von 174 unter Mikrowellen-Bedingungen



174
$C_{24}H_{44}Sn$
452.25 g/mol

31
$C_{12}H_{17}Li$
168.15 g/mol

In ein ausgeheiztes Mikrowellen-Vial wurde entweder *n*-Pentan oder Toluol (1.00 mL) vorgelegt. **174** (0.45 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *n*-BuLi (**28**, 0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden hinzugefügt, das Vial verschlossen und für 1 h bei entweder 40 °C oder 100 °C bei 300 W in einer Labormikrowelle gerührt. In beiden Fällen war keine Rot-Färbung der Reaktionslösung beobachtbar.

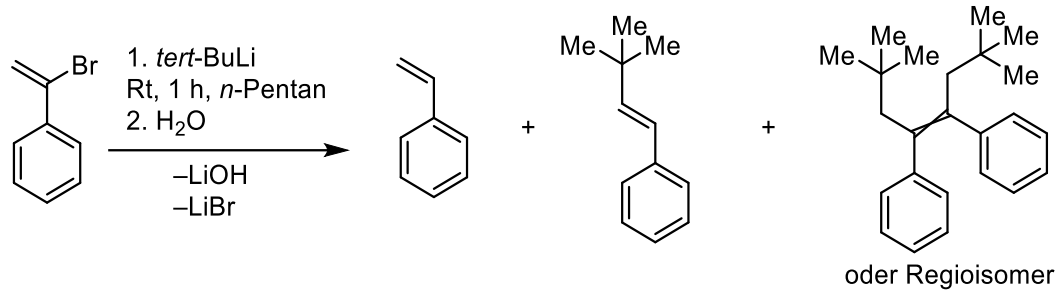


174
$C_{24}H_{44}Sn$
452.25 g/mol

143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

In ein ausgeheiztes Mikrowellen-Vial wurde Toluol (1.00 mL) vorgelegt. **174** (0.45 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *n*-BuLi (**28**, 0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden hinzugefügt, das Vial verschlossen und für 2 h bei 100 °C bei 300 W in einer Labormikrowelle gerührt. Eine schwache Rot-Färbung der Reaktionslösung war zu beobachten, eine anschließende Kontrolle mittels GC/EI-MS zeigte jedoch keine Produktbildung.

6.2.4.4. Addition von *tert*-Butyllithium an α-Bromstyrol



190
C_8H_7Br
181.97 g/mol

18
C_8H_8
104.06 g/mol

178
$C_{12}H_{16}$
160.13 g/mol

191
$C_{24}H_{32}$
320.25 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde α-Bromstyrol (**190**, 0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Lösung entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Die Bildung von **18**, **178** und **191** konnte beobachtet werden.

18:

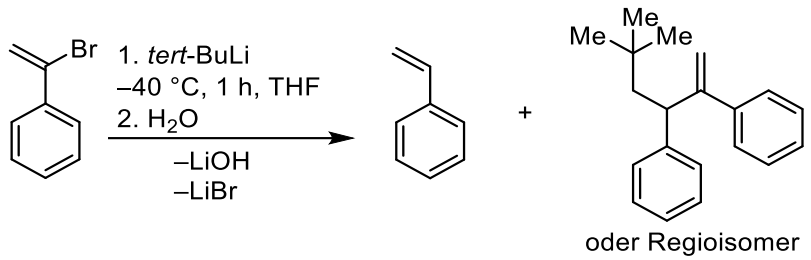
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 3.87 min); *m*/*z* (%): 104 (100) [$(M)^{+\cdot}$], 78 (54) [$(Ph+H)^+$], 77 (23) [$(Ph)^+$].

178:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.48 min); *m*/*z* (%): 160 (27) [$(M)^{+\cdot}$], 145 (100) [$(M–CH_3)^+$], 77 (15) [$(Ph)^+$].

191:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.92 + 11.11 min); *m*/*z* (%): 320 (74) [$(M)^{+\cdot}$], 305 (2) [$(M–Me)^+$], 263 (31) [$(M–Bu)^+$], 249 (2) [$(M–BuCH_2)^+$], 207 (100) [$(M–2Bu+H)^+$], 178 (9) [$(M–2(BuCH_2))^+$], 129 (19), 57 (61) [$(Bu)^+$].



190
C_8H_7Br
181.97 g/mol

18
C_8H_8
104.06 g/mol

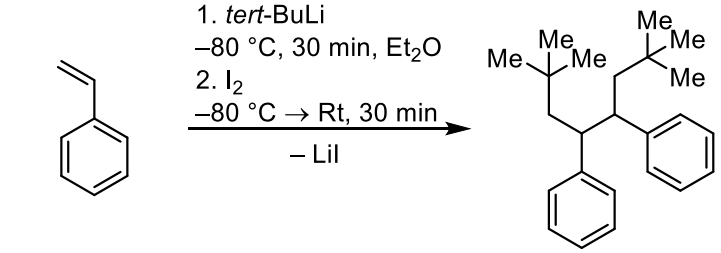
192
$C_{20}H_{24}$
264.19 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde α-Bromstyrol (**190**, 0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (1.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –40 °C gekühlt, *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Lösung entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Die Bildung von **18** und **192** konnte beobachtet werden.

192:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 11.21 min); *m*/*z* (%): 264 (23) [$(M)^{+\cdot}$], 193 (100) [$(M–BuCH_2)^+$], 178 (21), 129 (13), 115 (84) [$(M–BuCH_2–Ph\text{-}H)^+$], 77 (7) [$(Ph)^+$].

6.2.4.5. Synthese von (2,2,7,7-Tetramethyloctan)dibenzol



18
C_8H_8
104.06 g/mol

177
$C_{24}H_{34}$
322.27 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 2.60 mL, 1.9 M in Pentan, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (5.00 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde auf –80 °C gekühlt, Styrol (**18**, 0.58 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktion für 30 Minuten gerührt. In der Kälte wurde anschließend Iod (1.27 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und weitere 30 Minuten während des Aufwärmens auf Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (10 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene klare Öl wurde anschließend mittels Kugelrohrdestillation bei 200 °C im Vakuum (10^0 mbar) aufgereinigt, wobei beim Abkühlen der Fraktion **177** als ein farbloser kristalliner Feststoff entstand. Die Kristalle konnten einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen werden, wobei jedoch nur die Konnektivität der Verbindung bestätigt wurde. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturdaten überein.[281]

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.56 (s, 9H; $C(CH_3)_3$), 0.69 (s, 9H; $C(CH_3)_3$, 1.37 (q, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 0.8 Hz, 1H; CH_2), 1.55 (m, 1H; CH_2), 1.71 (m, 2H; CH_2), 2.72 (m, 1H; C*H*), 2.80 (m, 1 H; C*H*), 6.94 (m, 2H; $C_{Ar}H$), 7.04 (m, 1H; $C_{Ar}H$), 7.08 (m, 4H; $C_{Ar}H$), 7.14 (m, 1H; $C_{Ar}H$), 7.22 (m, 2 H; $C_{Ar}H$) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.1 (s, 1C; CH_3), 30.1 (s, 1C; CH_3), 30.9 (s, 1C; CCH_3), 31.2 (s, 1C; CCH_3), 45.9 (s, 1C; CH_2), 46.7 (s, 1C; CH_2), 49.8 (s, 1C; CH), 50.0 (s, 1C; CH), 125.4 (s, 1C; $C_{Ar}H$), 125.7 (s, 1C; $C_{Ar}H$), 127.2 (s, 2C; $C_{Ar}H$), 127.7 (s, 2C; $C_{Ar}H$), 129.3 (s, 1C; $C_{Ar}H$), 129.6 (s, 1C; $C_{Ar}H$), 144.9 (s, 1C; C_{ipso}), 146.1 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.67 min); *m/z* (%): 160 (11) [(M–$PhCH_2CH_2CCH_3$-H)$^+$], 131(20), 104 (34) [($PhCH_2CH_2$)$^+$], 91 (35) [($PhCH_2$)$^+$], 57 (100) [(Bu)$^+$].

Elementaranalyse theor.: C: 89.37% H: 10.63%
Exp.: C: 88.9% H: 10.7%

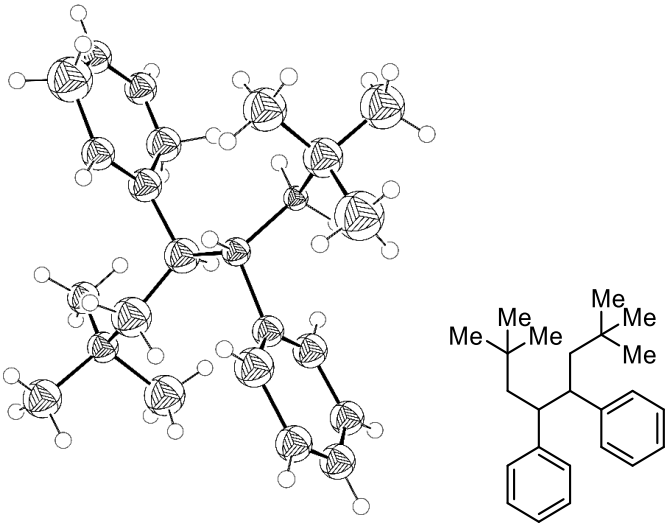
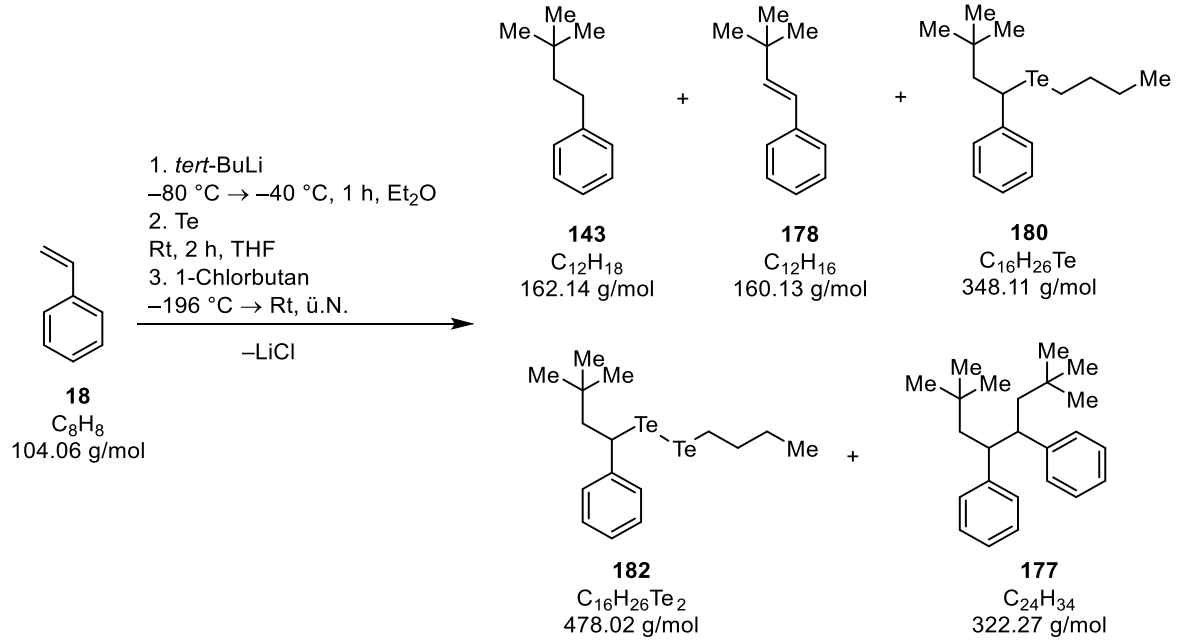
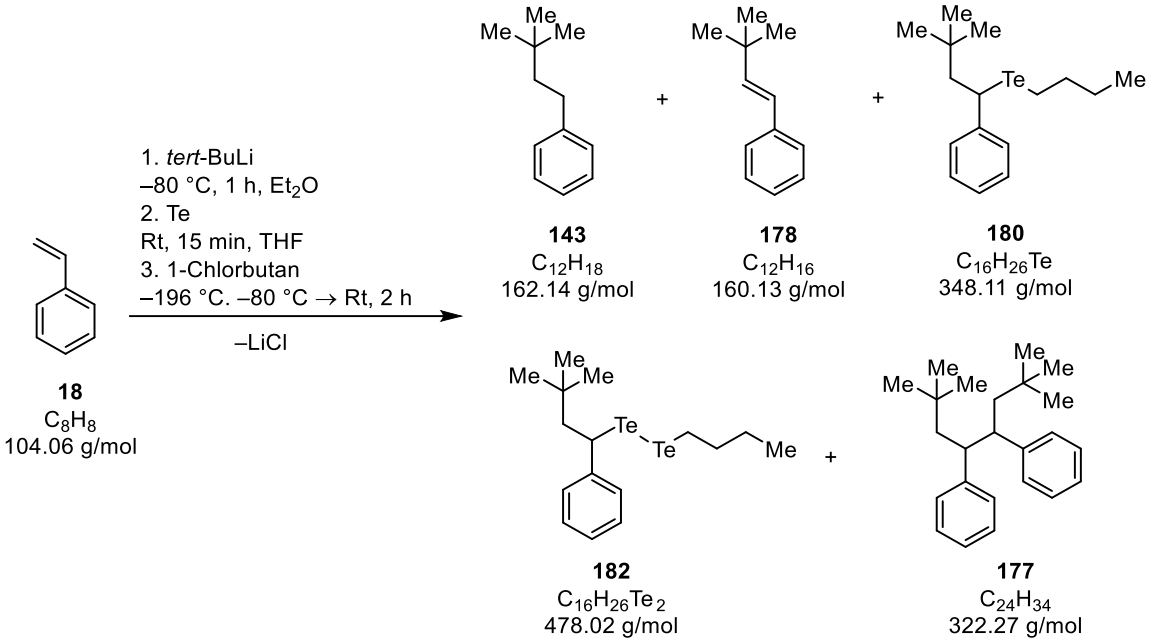


Abbildung 6.2.13: ORTEP Plot von Verbindung **177**. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Nur die Verknüpfung der Atome wurde bestimmt, daher wurden die Schweratome nicht anisotrop verfeinert. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) Verbindung **177** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Da die Messung nur zur Bestimmung der Atomkonnektivität durchgeführt wurde, wurden keine Bindungslängen diskutiert und die Atome nicht nummeriert.

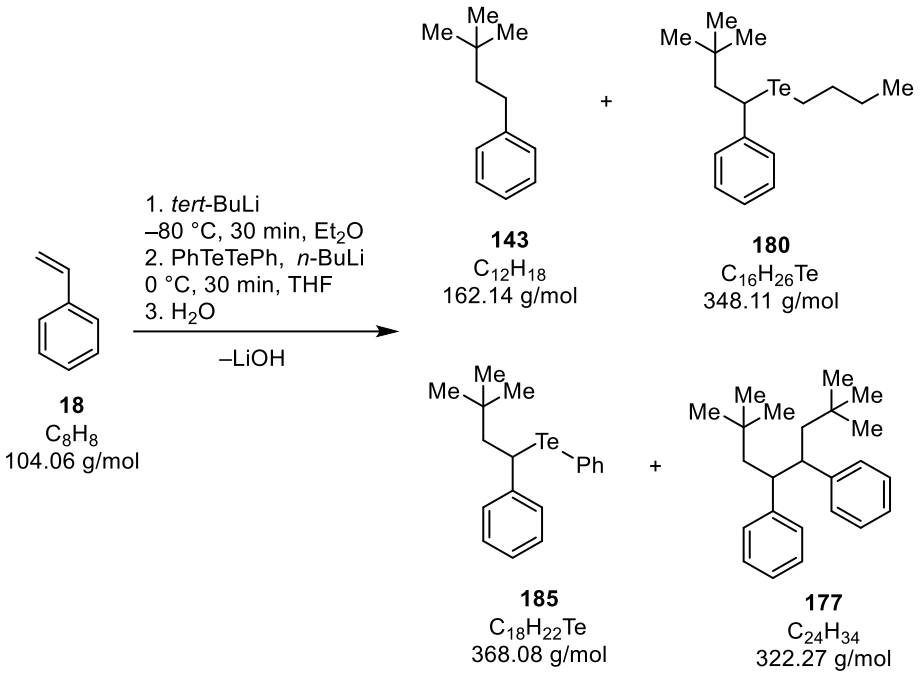
6.2.4.6. Versuchte Synthesen von Butyl(3,3-dimethyl-1-phenylbutyl)tellurid 180



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (**18**, 1.15 mL, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (5.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und in der Kälte *tert*-Butyllithium (**29**, 5.30 mL, 1.9 M in Pentan, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h unter Aufwärmen auf –40 °C gerührt und anschließend wurde THF (20.00 mL) und Tellur (1.28 mg, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren. Auf die feste Reaktionsmischung wurde 1-Chlorbutan (**181**, 1.15 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und über Nacht unter Rühren bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Die Reaktionslösung wurde von ausgefallenem schwarzen Feststoff filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine anschließende Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS zeigte eine Vielzahl an gebildeten Produkten.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (**18**, 0.23 mL, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und in der Kälte *tert*-Butyllithium (**29**, 1.26 mL, 1.9 M in Pentan, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei –80 °C gerührt. In einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wurde Tellur (0.20 mg, 1.60 mmol, 0.80 Äq.) vorgelegt, der Kolben dreimal sekuriert und THF (1.00 mL) hinzugegeben. Die rote Lösung des lithiierten Intermediats wurde bei 0 °C zur Tellur-Suspension getropft wobei ein Farbumschlag von dunkelrot zu gelblich zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren. Auf die feste Reaktionsmischung wurde eine Lösung aus 1-Chlorbutan (**181**, 0.23 mL, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) in THF (1.00 mL) gegeben und die Reaktionslösung bis zum Verflüssigen aufwärmen gelassen, woraufhin die Lösung für weitere 2 Stunden bei –80 °C bis Raumtemperatur gerührt wurde. Eine anschließende Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS zeigte eine Vielzahl an gebildeten Produkten.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (**18**, 0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und in der Kälte *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei –80 °C gerührt. In einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wurde Diphenylditellurid (0.42 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (1.00 mL) vorgelegt. Die rote Lösung des lithiierten Intermediats wurde bei 0 °C zur Tellur-Suspension getropft. Da kein Farbumschlag zu beobachten war, wurde *n*-Butyllithium (0.20 mL, 2.5 M in Hexan. 0.50 mmol, 0.50 Äq.) hinzugegben bis ein Farbumschlag zu gelb zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben (1.00 mL) und die Phasen getrennt. Eine anschließende Reaktionskontrolle der organischen Phase mittels GC/EI-MS zeigte eine Vielzahl an gebildeten Produkten.

180:

GC/EI-MS Methode D (70 eV, t_R = 6.26 min); *m*/*z* (%): 244 (32) [(PhCH(Te)CH_2C-2H)$^+$], 187 (20) [(Bu-Te)$^+$], 57 (100) [(Bu)$^+$].

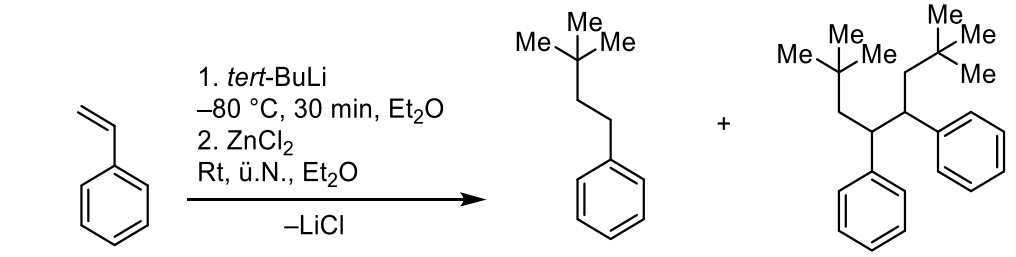
182:

GC/EI-MS Methode D (70 eV, t_R = 8.86 min); *m*/*z* (%): 372 (53) [(M–Ph-CH_2CH_3)$^+$], 314 (45), 260 (40) [(Te_2)$^+$], 57 (100) [(Bu)$^+$].

185:

GC/EI-MS Methode D (70 eV, t_R = 7.97 min); *m*/*z* (%): 264 (100), 206 [(Te–Ph)$^+$], 130 (30), 77 (84) [(Te)$^+$], 31 (12) [($PhCH_2$)$^+$], 57 (31) [(Bu)$^+$].

6.2.4.7. Versuchte Synthese von Bis(3,3-dimethyl-1-phenylbutyl)zink (179)



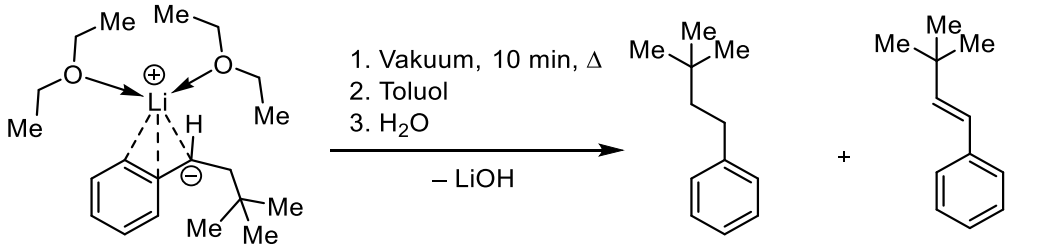
18
C_8H_8
104.06 g/mol

143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

177
$C_{24}H_{34}$
322.27 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (**18**, 0.58 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (5.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und in der Kälte *tert*-Butyllithium (**29**, 2.63 mL, 1.9 M in Pentan, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei –80 °C gerührt. In einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wurde $ZnCl_2$ (0.40 g, 2.94 mmol, 0.59 Äq.) in Diethylether (50.00 mL) vorgelegt und die rote Lösung des aktiven Intermediats im Argon-Gegenstrom hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die entstandene Suspension mittels einer inerten Filterkanüle abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene gelbe Öl erneut in *n*-Pentan (15.00 mL) aufgenommen und erneut mittels einer inerten Filterkanüle filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut im Vakuum entfernt und ein Teil des erhaltenen gelben Öls in Toluol-d_8 gelöst und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Nur die Verbindungen **143** und **177** konnten gefunden werden. Die analytischen Daten der Verbindungen **143** und **177** können den Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.4.5 entnommen werden.

6.2.4.8. Entfernung des Lösungsmittels von 139



139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

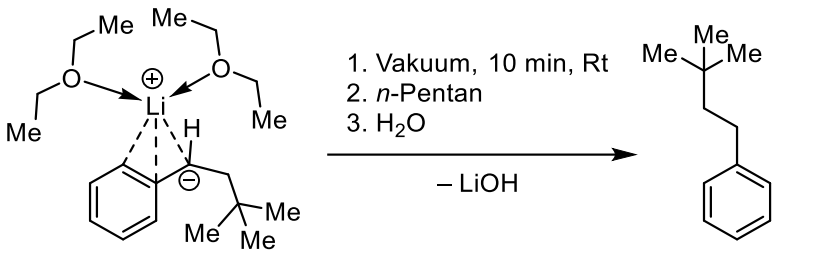
143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

178
$C_{12}H_{16}$
160.13 g/mol

Verbindung **139** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.1 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Das Lösungsmittel wurde mittels einer inerten Filterkanüle abfiltriert und die Kristalle wurden mit trockenem *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wurde im Hochvakuum mittels Erwärmung durch eine Heizluftfön weiteres Lösungsmittel entfernt bis ein rotes Öl beobachtet wurde. Trockenes Toluol (1.75 mL) wurde hinzugegeben bis das rote Öl vollständig gelöst wurde. Ein Teil der Reaktionslösung wurde entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Die Bildung von **143** und **178** konnte beobachtet werden. Die weitere Reaktionslösung wurde zunächst über Nacht bei –30 °C und schließend bei –80 °C gelagert woraufhin jedoch keine Kristallisation beobachtet werden konnte.

178:

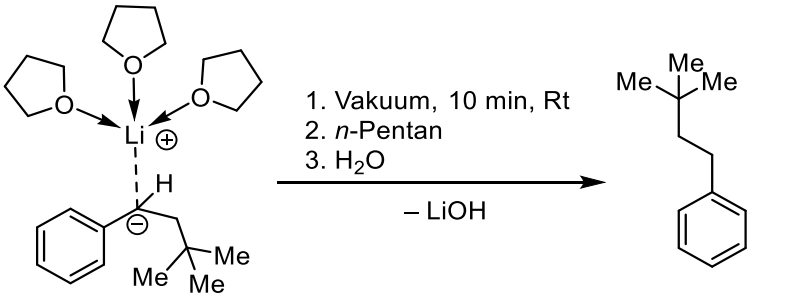
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.48 min); *m*/*z* (%): 160 (27) [$(M)^{+\cdot}$], 145 (100) [$(M–CH_3)^+$], 77 (15) [$(Ph)^+$].



139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

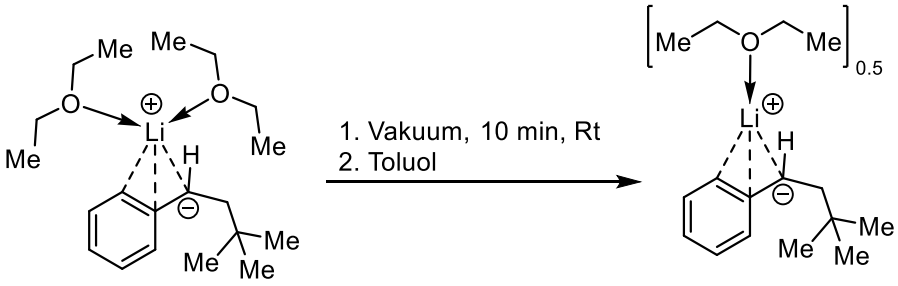
Verbindung **139** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.1 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Das Lösungsmittel wurde mittels einer inerten Filterkanüle abfiltriert. Anschließend wurde im Hochvakuum weiteres Lösungsmittel entfernt, bis ein rotes Öl beobachtet wurde. Trockenes *n*-Pentan (1.00 mL) wurde hinzugegeben und ein Teil der Reaktionslösung wurde entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Die Bildung von **143** konnte beobachtet werden.



159
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

Verbindung **159** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.2 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Das Lösungsmittel wurde mittels einer inerten Filterkanüle abfiltriert. Anschließend wurde im Hochvakuum weiteres Lösungsmittel entfernt, bis ein rotes Öl beobachtet wurde. Trockenes *n*-Pentan (1.00 mL) wurde hinzugegeben und ein Teil der Reaktionslösung wurde entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Die Bildung von **143** konnte beobachtet werden. Die weitere Reaktionslösung wurde zunächst über Nacht bei –30 °C und schließend bei −80 °C gelagert woraufhin jedoch keine Kristallisation beobachtet werden konnte.



139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

195
$C_{16}H_{26}LiO_{0.5}$
241.21 g/mol

Verbindung **139** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.1 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Das Lösungsmittel wurde mittels einer inerten Filterkanüle abfiltriert. Anschließend wurde im Hochvakuum weiteres Lösungsmittel entfernt, bis ein rotes Öl beobachtet wurde. Trockenes Toluol (1.00 mL) wurde hinzugegeben, bis das rote Öl vollständig gelöst wurde. Nach einer Woche bei –30 °C konnten rote Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.2.2 zu entnehmen.

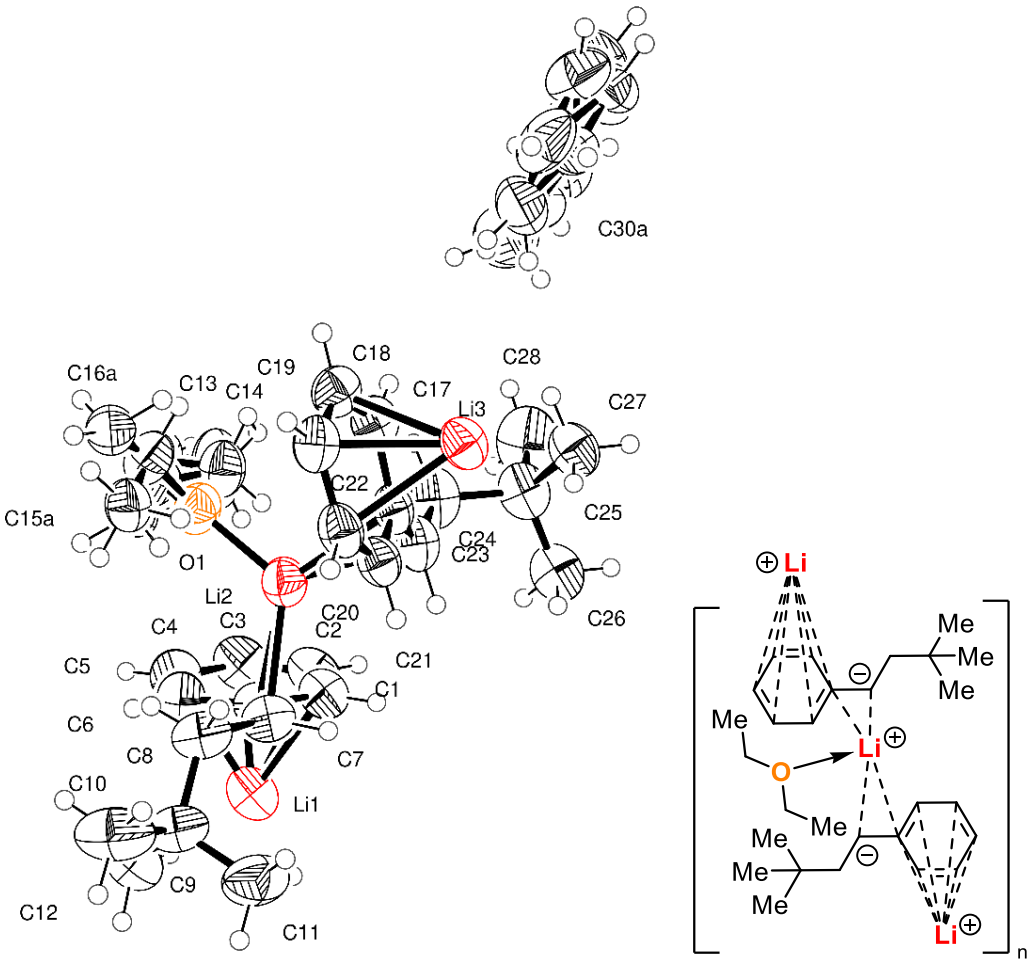
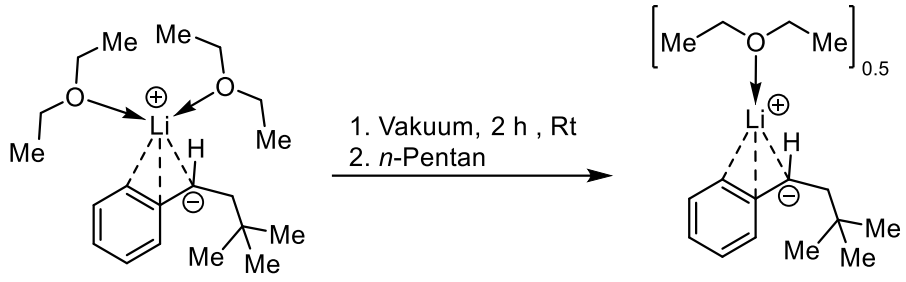


Abbildung 6.2.14: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **195**. Fehlordnungen und co-kristallisiertes Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **195** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Die Nummerierung des co-kristallisierten Lösungsmittels kann dem entsprechendem cif im elektronischen Anhang entnommen werden. Fehlordnungen des Ethers: Part mit C14 0.634(12), Part mit C14A 0.366(12). Fehlordnungen des Toluol: Part mit C30 0.581(12), Part mit C30A 0.419(12).



139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

197/198
$C_{16}H_{26}LiO_{0.5}$
241.21 g/mol

Verbindung **139** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.1 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Das Lösungsmittel wurde mittels einer inerten Filterkanüle abfiltriert. Anschließend wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur über 2 Stunden weiteres Lösungsmittel entfernt, bis ein rotes Öl beobachtet wurde. Trockenes *n*-Pentan (ca. 2.00 mL) wurde hinzugegeben, bis das rote Öl vollständig gelöst wurde. Nach einem Tag bei –30 °C konnten rote Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.2.2 zu entnehmen. Anschließend wurde die Mutterlauge erneut mittels einer inerten Filterkanüle entfernt, die Kristalle in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst und die Lösung in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gefüllt und NMR-spektroskopisch analysiert.

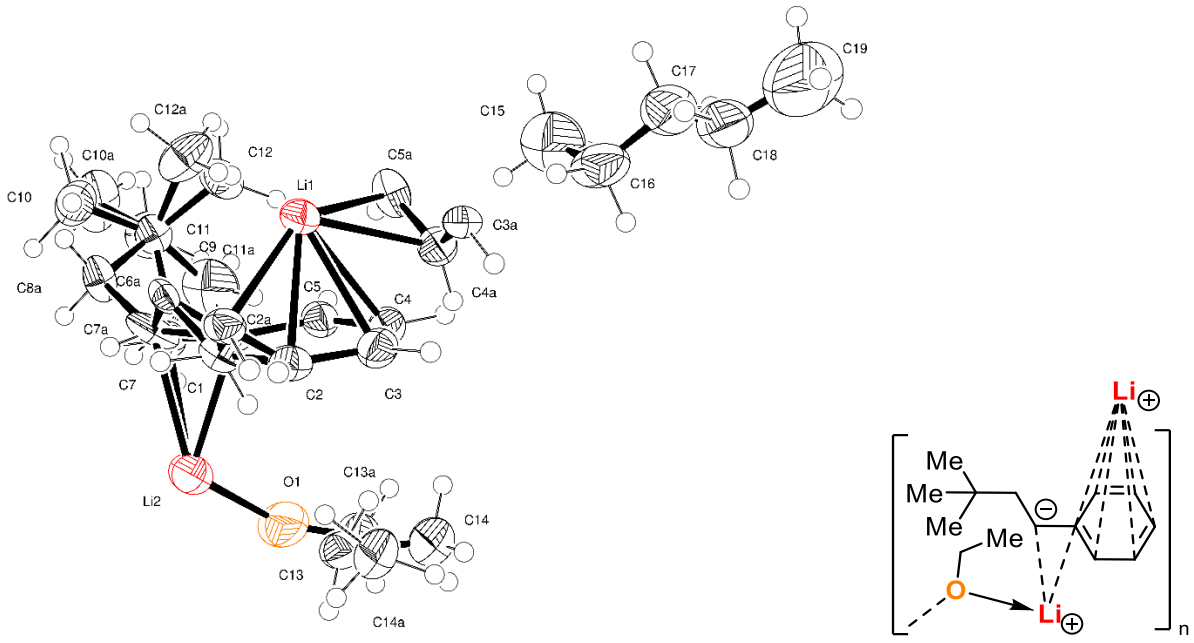


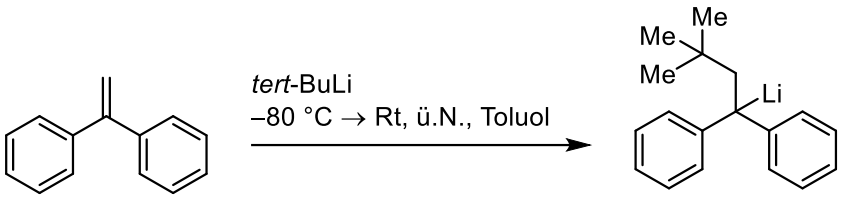
Abbildung 6.2.15: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **197/198**. Fehlordnungen und co-kristallisiertes Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **197/198** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des carbanionischen Restes: Part mit C2 0.865(3), Part mit C2A 0.135(3). Fehlordnungen des Ethers: Part mit C13 0.5, Part mit C13A 0.5.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; ether-CH_3), 1.03 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.82 (m, 2H; CH$^-$-CH_2-C(CH$_3$)$_3$), 2.91 (m, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 3.17 (q, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H; ether-CH_2), 5.04 (m, 1H; CH_{para}), 5.74 (m, 2H; CH_{ortho}), 6.36 (m, 2H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR: (151 MHz, Toluol-d_8): δ = 14.9 (s, 1C; ether-CH_3), 30.0 (s, 3C; CCH_3), 34.0 (s, 1C; CCH_3),) 42.5 (s, 1C; CH_2-CH^--Ph), 62.6 (s, 1C; CH_2-CH^--Ph), 65.9 (s, 1C, ether-CH_2), 95.7 (s, 1C; C_{para}), 108.9 (d, 2C; C_{ortho}), 130.1 (s, 2C; C_{meta}), 148.2 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8): δ = –1.12 (s, 1 Li), –2.30 (s, 1 Li) ppm.

6.2.4.9. Kristallisation des *tert*-Butyllithium-Additionsproduktes an 1,1-Diphenylethen in Toluol

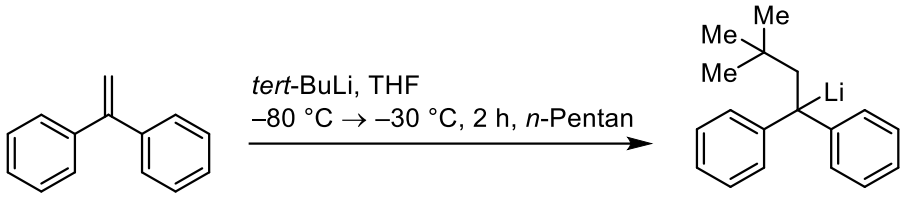


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

202
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.72 mL, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (4.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und *tert*-Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht während des Aufwärmens auf Raumtemperatur gerührt und weiteres Toluol (8.00 mL) zum Lösen hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf zwei ausgeheizte Schlenkkolben aufgeteilt, die bei –30 °C und –80 °C gelagert wurden. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.

6.2.4.10. Kristallisation des *tert*-Butyllithium-Additionsproduktes an 1,1-Diphenylethen mit einem Äquivalent THF

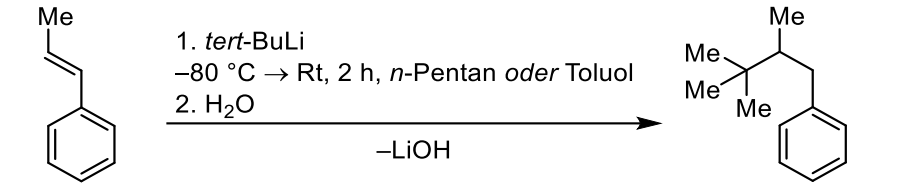


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

202
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. THF wurde hinzugegeben (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.). Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde über 2 Stunden während des Aufwärmens auf –30 °C gerührt und anschließend bei –30 °C gelagert. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.

6.2.4.11. Synthese des *tert*-Butyllithium-Monoadditionsproduktes an β-Methylstyrol (204)



203
C_9H_{10}
118.08 g/mol

204
$C_{13}H_{20}$
176.16 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde β-Methylstyrol (**203**, 0.13 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) oder Toluol (1.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde über 2 Stunden während des Aufwärmens auf Raumtemperatur gerührt und in Intervallen von 20 °C der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Im Anschluss wurden die Kolben bei –80 °C gelagert woraufhin sich in dem Ansatz mit Toluol rote nadelförmige Kristalle nach ca. einem Monat bildeten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.2.3 zu entnehmen.

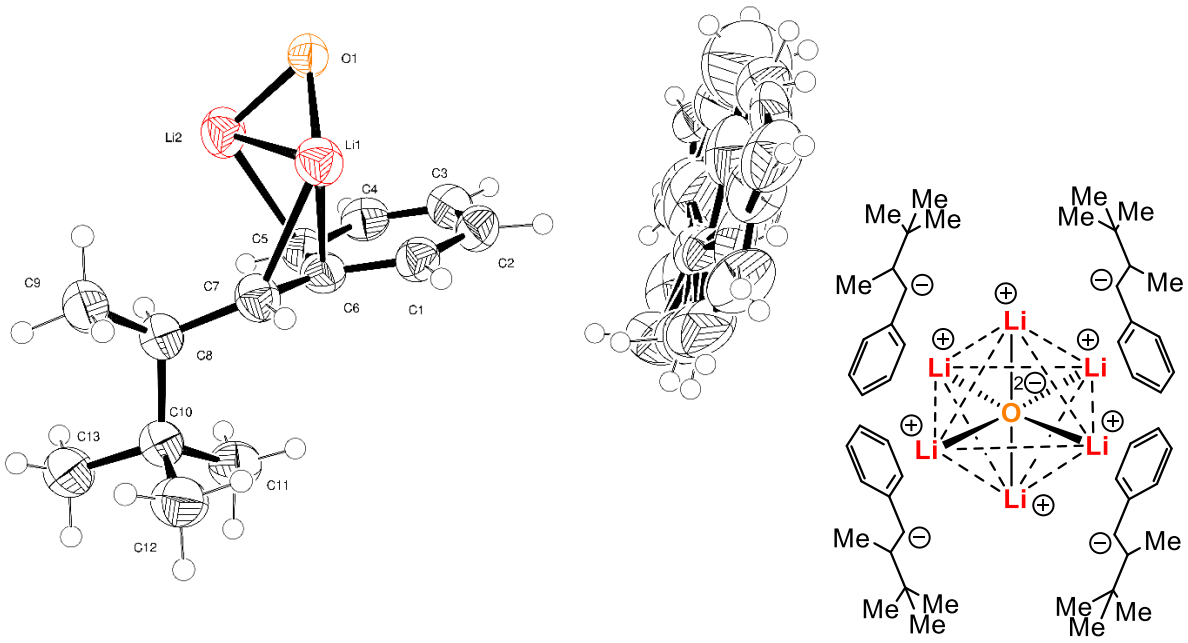
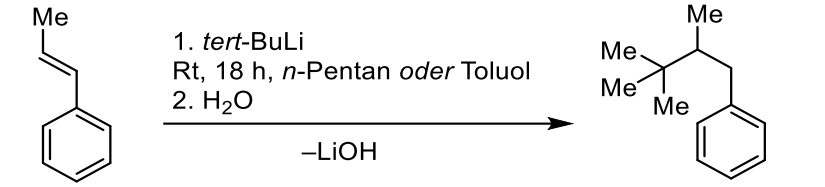


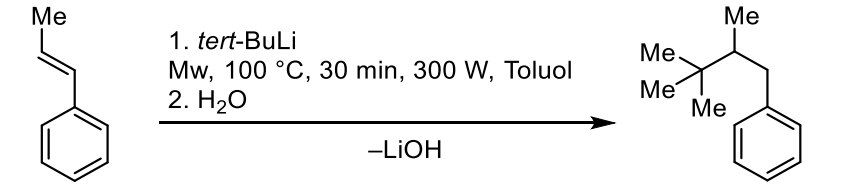
Abbildung 6.2.16: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **206**. Fehlordnungen und co-kristallisiertes Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **206** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Das Nummerierungsschema des co-kristallisierten Toluols kann der entsprechenden cif-Datei im elektronischen Anhang entnommen werden. Fehlordnungen des Toluols: Part mit C14 0.374(3), Part mit C14A 0.283(3), Part mit C14B 0.343(3).



203
C_9H_{10}
118.08 g/mol

204
$C_{13}H_{20}$
176.16 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde β-Methylstyrol (**203**, 0.13 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) oder Toluol (1.00 mL) vorgelegt. Zu der Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde über 18 Stunden gerührt und nach 0.5, 1, 1.5, 2 und 18 Stunden der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.2.3 entnommen werden.



203
C_9H_{10}
118.08 g/mol

204
$C_{13}H_{20}$
176.16 g/mol

In einem ausgeheiztem Mikrowellenvial wurde Toluol (1.00 mL) vorgelegt. β-Methylstyrol (**203**, 0.13 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden hinzugegeben, das Vial verschlossen und die Reaktionslösung für 30 Minuten bei 100 °C in einer Labormikrowelle bei 300 W erhitzt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Lösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Wasser (2.00 mL) wurde hinzugegeben und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 2.00 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **204** wurde als farbloses Öl erhalten und das Rohprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie und GC/EI-MS analysiert. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[289]

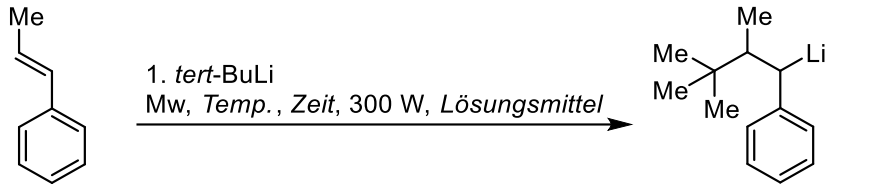
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.72 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H; CH_3CH), 0.96 (s, 9H; CCH_3), 1.47 (m, 1H; CH_3CH), 2.04 (dd, $^3J_{HH}$ = 13.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.4 Hz, 1H; CH_2), 2.96 (dd, $^3J_{HH}$ = 13.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 1H; CH_2), 7.17 (m, 3H; CH_{Ar}), 7.26 (m, 2 H; CH_{Ar}) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (s, 1C; CH$_3$CH), 27.4 (s, 3C; CCH_3), 33.1 (s, 1C; CCH$_3$), 38.3 (s, 1C; CH$_2$), 45.6 (s, 1C; CH), 125.4 (s, 1C; C_{para}), 128.1 (s, 2C; C_{Ar}), 129.1 (s, 1C; C_{Ar}), 142.9 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.46 min); *m*/*z* (%): 176 (32) [$(M)^{+\cdot}$], 120 (29), 105 (15), 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 85 (57) [$(M–PhCH_2)^+$], 65 (14), 57 (54) [$(Bu)^+$].

6.2.4.12. Kristallansätze des *tert*-Butyllithium-Additionsproduktes an α-Methylstyrol (207)

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.4 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



203
C_9H_{10}
118.08 g/mol

207
$C_{13}H_{19}Li$
182.16 g/mol

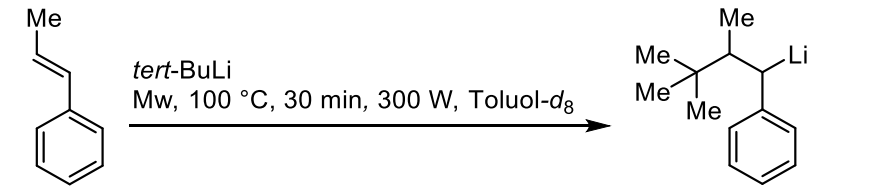
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und ggfs. das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde *Lösungsmittel* (1.00 mL) und β-Methylstyrol (**203**, 0.13 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung in ein Mikrowellenvial überführt. Die Lösung wurde für *Zeit* in der Mikrowelle bei *Temperatur* und 300 W erhitzt und anschließend wieder zurück in ein ausgeheiztes Schlenk-Gefäß überführt. Daran anschließend wurde verschiedene *Kristallisationsbedingungen* durchgeführt. In keinem der beschriebenen Ansätze konnte eine Kristallisation beobachtet werden.

Tabelle 6.2.4: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation von **207**.

Nr.	Pentan entfernt?	Lösungsmittel	Zeit [min]	Temp. [°C]	Kristallisationsbedingungen
1	x	Toluol	30	100	Überschichten mit *n*-Pentan, Lagerung bei –80 °C
2	-	Toluol	30	100	Lagerung bei –80 °C
3[a]	x	Toluol	45	100	Lagerung bei –80 °C
4[a]	x	*n*-Heptan	45	100	Lagerung bei –80 °C
5[a]	x	Toluol:*n*-Heptan (1:1)	45	100	Lagerung bei –80 °C
6[a]	x	Toluol	20	100	1. Überschichten mit *n*-Pentan, Lagerung bei Rt 2. Heizpilz bei 45 °C
7[a]	x	Toluol	30	80	Lagerung bei –80 °C

[a] Nach Ende der Reaktionszeit wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entfernt und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert.

6.2.4.13. NMR-spektroskopische Untersuchung des *tert*-Butyllithium-Additionsproduktes an α-Methylstyrol (207)

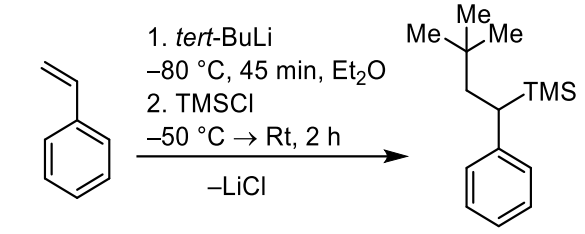


203
C_9H_{10}
118.08 g/mol

207
$C_{13}H_{19}Li$
182.16 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde Toluol-d_8 (1.00 mL) und β-Methylstyrol (**203**, 0.13 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung in ein Mikrowellenvial überführt. Die Lösung wurde für 30 Minuten in der Mikrowelle bei 100 °C und 300 W erhitzt und anschließend in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR überführt und analysiert. Da nicht alle Signale zugeordnet werden konnten, wird hier auf die Angabe der Zuordnung verzichtet. Stattdessen kann die ausführliche Diskussion der Struktur in Lösung, sowie die Zuordnung der bekannten Peaks im ^{1}H- und ^{13}C-Spektrum 4.2.3 entnommen werden.

6.2.4.14. Synthese von (3,3-Dimethyl-1-phenylbutyl)trimethylsilan (151)



18
C_8H_8
104.06 g/mol

151
$C_{15}H_{26}Si$
234.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (**18**, 1.15 mL, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (10.00 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und in der Kälte *tert*-Butyllithium (**29**, 5.26 mL, 1.9 M in Pentan, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde für 45 Minuten bei –80 °C gerührt. Anschließend wurde bei –50 °C TMSCl (1.28 mL, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und für weitere zwei Stunden bis zum Aufwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Wasser (10.00 mL) wurde hinzugegeben und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10.00 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **151** (1.61 g, 6.87 mmol, 69%) wurde als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.10 (s, 9H; Si(CH_3)$_3$), 0.76 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.57 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 14.1 Hz, 1H; CH_2), 1.85 (dd, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 14.4 Hz, 1H; CH_2), 2.11 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 1H; CHSi(CH$_3$)$_3$), 7.04 (m, 3H; CH_{para}+CH_{ortho}), 7.19 (m, 2H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = –3.14 (s, 3C; Si(CH$_3$)$_3$), 29.9 (s, 3C; C(CH$_3$)$_3$); 32.7 (s, 1C; C(CH$_3$), 33.1 (s, 1C; CH$_2$), 43.1 (s, 1C; CHSi), 123.8 (s, 1C, C_{para}), 127.7 (s, 2C; C_{ortho}), 127.9 (s, 2C; C_{meta}), 145.9 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

^{29}Si-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.9 (s, 1Si) ppm.

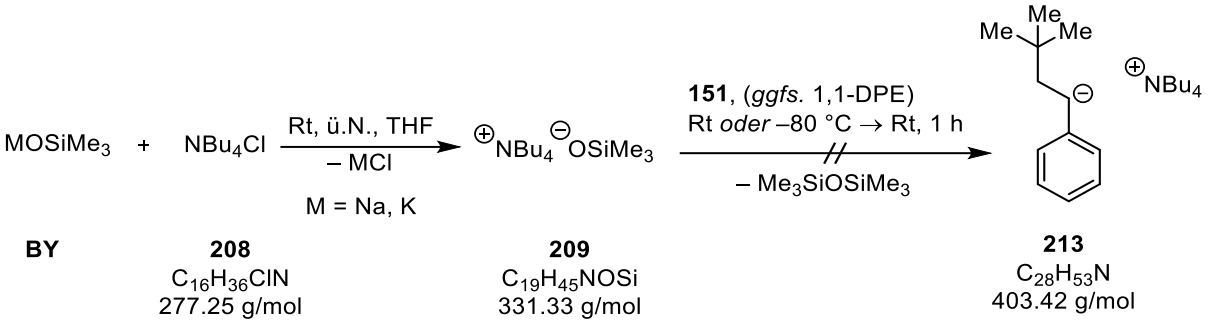
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.59 min); *m/z* (%): 234 (6) [(M)$^{+\cdot}$], 160 (21) [(M–Si(CH$_3$)$_3$–H)$^+$], 145 (11) [(M–Si(CH$_3$)$_3$–CH$_3$–H)$^+$], 73 (100) [(Si(CH$_3$)$_3$)$^+$], 57 (8) [(Bu)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 76.84%	H: 11.18%
Exp.:	C: 76.4%	H: 11.6%

6.2.4.15. Synthesen des metallfreien Intermediats 213

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.5 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



BY	208	209	213
	$C_{16}H_{36}ClN$	$C_{19}H_{45}NOSi$	$C_{28}H_{53}N$
	277.25 g/mol	331.33 g/mol	403.42 g/mol

Nach einer Vorschrift von Andreas Seymen,[291] wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben THF (1.00 mL) vorgelegt und entweder $NaOSiMe_3$ (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) oder $KOSiMe_3$ (0.13 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), sowie Tetrabutylammoniumchlorid (0.28 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mittels einer inerten Filterkanüle vom entstandenen Feststoff abfiltriert.

Für 1 & 2: Es wurde **151** (0.23 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS durchgeführt. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.2.4 entnommen werden.

Für 3 & 4: Die Lösung wurde auf –80 °C gekühlt und ggfs. 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Es wurde **151** (0.23 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und dabei der Reaktionsverlauf mittels GC/EI-MS bei –30 °C und bei Raumtemperatur analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.2.4 entnommen werden.

Anschließend wurde die Reaktionslösung bei –30 °C gelagert. In keinem der durchgeführten Ansätze konnte eine Kristallisation beobachtet werden.

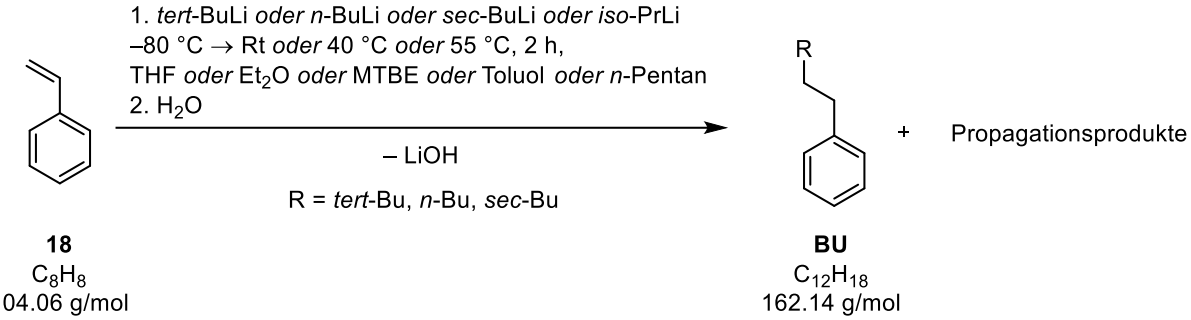
Tabelle 6.2.5: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Synthese des metallfreien Intermediats **213**.

Nr.	Silanolat	Zugabe 1,1-DPE	Beobachtung
1	$NaOSiMe_3$	-	keine Rot-Färbung der Reaktionslösung
2	$KOSiMe_3$	-	
3	$KOSiMe_3$	x	
4	$KOSiMe_3$	-	

6.2.5. Untersuchungen zur Initiation der anionischen Polymerisation

6.2.5.1. Lösungsmittel-abhängige Addition von Lithiumalkylen an Styrol

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.6 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* (1.00 mL) vorgelegt und Styrol (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf –100 °C gekühlt und ein *Lithiumalkyl* wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 2 h auf Raumtemperatur aufgewärmt und ggfs. weiter auf 40 °C bzw. 55 °C im Ölbad erwärmt (für *n*-Pentan und Toluol als Lösungsmittel). Dabei wurde in *Temperatur-Intervallen* ein Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.1 entnommen werden.

Tabelle 6.2.6: Übersicht über durchgeführte Experimente für die Addition von verschiedenen Lithiumalkylen an Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Lösungsmittel	Lithiumalkyl	Temperatur-Intervalle
AS-45A LH-26	THF	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol)	–100 °C, –80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0°C, Rt
AS-45B LH-27		*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol)	
AS-45C LH-28		*sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan) (0.77 mL, 1.00 mmol)	
AS-45D LH-29		*iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.00 mmol)	
LH-30	Diethylether	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol)	–100 °C, –80 °C, –60 °C, –50 °C, –30 °C, –10 °C
LH-31		*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol)	–100 °C, –80 °C, –60 °C, –50 °C, –30 °C
LH-32 LH-33		*sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan) (0.77 mL, 1.00 mmol) *iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.00 mmol)	–100 °C, –80 °C, –60 °C, –40 °C, –10 °C
LH-36	MTBE	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol)	–95 °C, –60 °C, –40 °C
LH-37		*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol)	
LH-38		*sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan) (0.77 mL, 1.00 mmol)	
LH-39		*iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.00 mmol)	

Tabelle 6.2.7: Fortsetzung: Übersicht über durchgeführte Experimente für die Addition von verschiedenen Lithiumalkylen an Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Lösungsmittel	Lithiumalkyl	Temperatur-Intervalle
LH-40 LH-41	Toluol	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol)	–60 °C, –40 °C, –20 °C, Rt, 55 °C
LH-42		*sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan) (0.77 mL, 1.00 mmol)	–60 °C, –40 °C, –20 °C, Rt, 40 °C
LH-43		*iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.00 mmol)	
LH-44 LH-45	*n*-Pentan	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol)	
LH-46		*sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan) (0.77 mL, 1.00 mmol)	
LH-47		*iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.00 mmol)	–60 °C, –40 °C, Rt

144:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.95 min); *m*/*z* (%): 162 (19) [$(M)^{+\cdot}$], 105 (10) [$(M–C_4H_9)^+$], 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 77 (16) [$(Ph)^+$], 65 (24), 51 (11).

222:

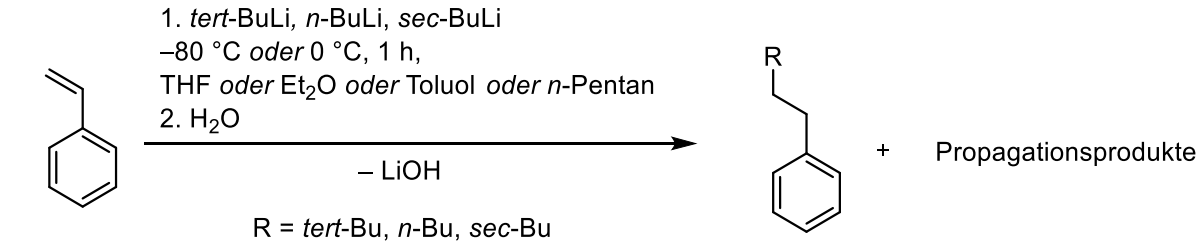
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.63 min); *m*/*z* (%): 162 (16) [$(M)^{+\cdot}$], 105 (14) [$(M–C_4H_9)^+$], 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 77 (18) [$(Ph)^+$], 65 (35), 51 (16).

439: (*iPr*)

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.75 min); *m*/*z* (%): 148 (22) [$(M)^{+\cdot}$], 105 (19) [$(M–C_3H_7)^+$], 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 77 (25) [$(Ph)^+$], 65 (31), 51 (20).

6.2.5.2. Lösungsmittel-abhängige Addition von Lithiumalkyl-Gemischen an Styrol

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.8 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



18
C_8H_8
104.06 g/mol

BU
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde jeweils ein Gemisch aus *n*-Butyllithium (**28**, 0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan,

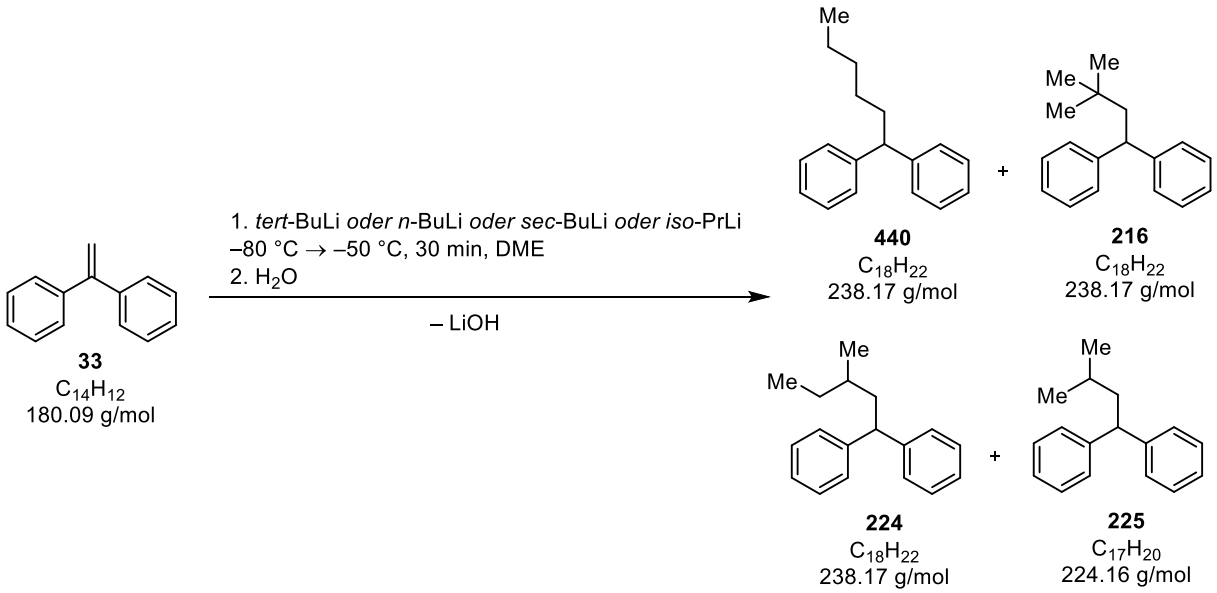
1.00 mmol, 1.00 mmol) und *sec*-Butyllithium (**25**, 0.77 mL, 1.3 M in Cyclohexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *Lösungsmittel* (1.50 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf *Temperatur* gekühlt und bei dieser Temperatur Styrol (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 1 Stunde gerührt und nach *Zeit* ein Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.8: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Lösungsmittel-abhängigen Addition von Lithiumalkyl-Gemischen an Styrol.

Nr.	Lösungsmittel	Temp.	Zeit
A	Diethylether	–80 °C	15 min
B	THF	–80 °C	15 min
C	*n*-Pentan	0 °C	15 min, 1 h
D	Toluol	0 °C	15 min, 1 h

6.2.5.3. Addition von Lithiumalkylen an 1,1-Diphenylethen in Dimethylether

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.9 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein Dimethylether (3.00 mL) bei –80 °C vorgelegt und 1,1-Diphenylethen (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Ein *Lithiumalkyl* wurde bei –80 °C hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1 h auf –50 °C aufgewärmt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung bei −80 °C gelagert. Für Ansatz Nr. 2 wurde nach einem Tag die Bildung von Kristallen beobachtet, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Festkörperstruktur ist in Abbildung 6.2.17 abgebildet. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.3.2 zu entnehmen.

Tabelle 6.2.9: Übersicht über durchgeführte Experimente für die Addition von verschiedenen Lithiumalkylen an 1,1-Diphenylethen in DME.

Nr.	Lithiumalkyl
1	*n*-Butyllithium (0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 1.00 mmol)
2	*tert*-Butyllithium (0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol)
3	*sec*-Butyllithium (0.77 mL, 1.3 M in Cyclohexan, 1.00 mmol)
4	*iso*-Propyllithium (1.43 mL, 0.7 M in Diethylether, 1.00 mmol)

440:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.92 min); *m*/*z* (%): 238 (8) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–C_5H_{11})^+$], 152 (18).

216:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.43 min); *m*/*z* (%): 238 (30) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–C_5H_{11})^+$], 152 (32), 103 (9), 91 (7) [$(PhCH_2)^+$], 77 (10) [$(Ph)^+$], 57 (8) [$(Bu)^+$].

224:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.66 min); *m*/*z* (%): 238 (8) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–C_5H_{11})^+$], 152 (12), 91 (5) [$(PhCH_2)^+$], 77 (4) [$(Ph)^+$].

225:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.07 min); *m*/*z* (%): 224 (8) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 152 (13), 91 (6) [$(PhCH_2)^+$], 77 (7) [$(Ph)^+$].

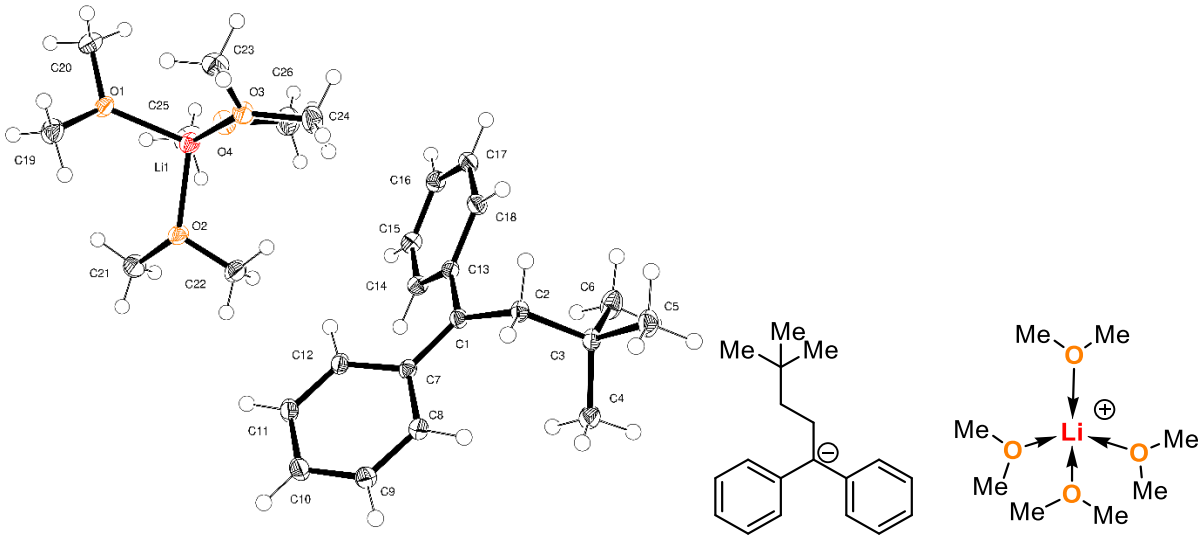
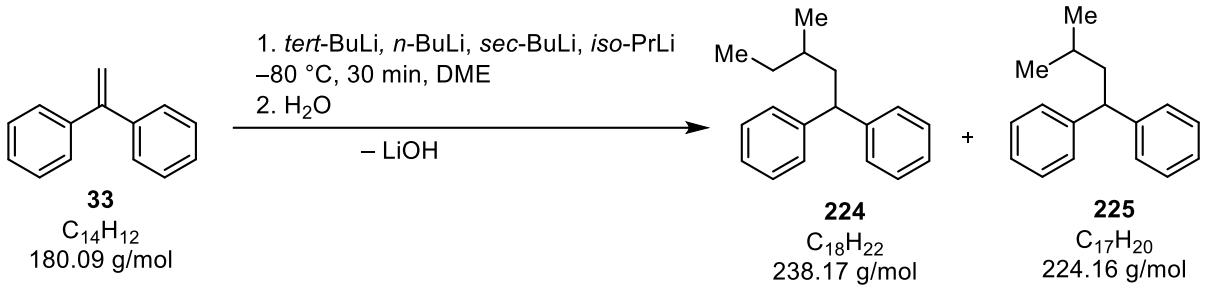


Abbildung 6.2.17: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **226**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **226** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

6.2.5.4. Addition von einem Lithiumalkyl-Gemisch an 1,1-Diphenylethen in Dimethylether



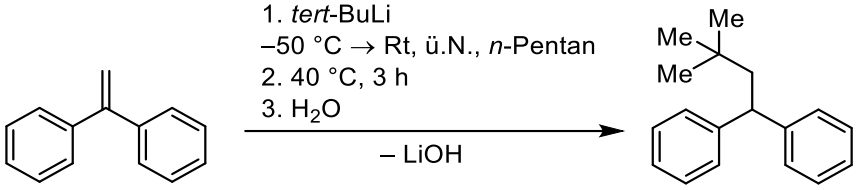
33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

224
$C_{18}H_{22}$
238.17 g/mol

225
$C_{17}H_{20}$
224.16 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein Gemisch aus *n*-Butyllithium (**28**, 0.10 mL, 2.5 M in Hexan, 0.25 mmol, 1.00 Äq.), *tert*-Butyllithium (**29**, 0.13 mL, 1.9 M in Pentan, 0.25 mmol, 1.00 mmol), *sec*-Butyllithium (**25**, 0.18 mL, 1.3 M in Cyclohexan, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) und *iso*-Propyllithium (**26**, 0.36 mL, 0.7 M in Diethylether, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt. Der Kolben wurde auf –80 °C gekühlt und Dimethylether (1.00 mL) zugegeben. 1,1-Diphenylethen (0.05 mL, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.2 entnommen werden.

6.2.5.5. Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in *n*-Pentan

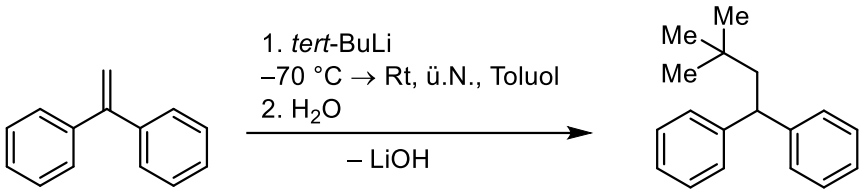


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

246
$C_{18}H_{22}$
238.17 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt und der Reaktionskolben auf –50 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.58 mL, 1.9 M in Pentan, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung über 2 Stunden auf Raumtemperatur aufgewärmt. Bei einer Temperatur von –30 °C und –10 °C wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, erneut ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert und erneut *n*-Pentan (2.00 mL) zum Lösen hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktion für 3 Stunden bei 40 °C erwärmt und in halbstündlichen Intervallen ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.1 entnommen werden. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei –30 °C gelagert. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.

6.2.5.6. Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in Toluol

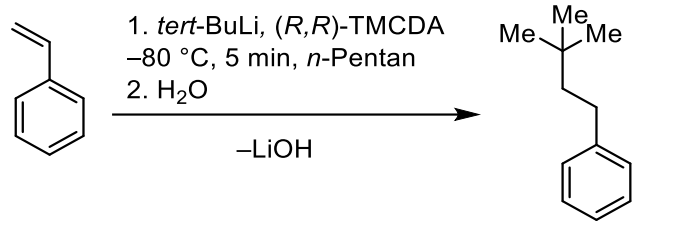


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

216
$C_{18}H_{22}$
238.17 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1.00 mL) vorgelegt und der Reaktionskolben auf –70 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.58 mL, 1.9 M in Pentan, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung über 2 Stunden auf Raumtemperatur aufgewärmt. Bei einer Temperatur von –50 °C, –30 °C und –10 °C wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, erneut ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.1 entnommen werden.

6.2.5.7. Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Gegenwart von (*R,R*)-TMCDA



18
C_8H_8
104.06 g/mol

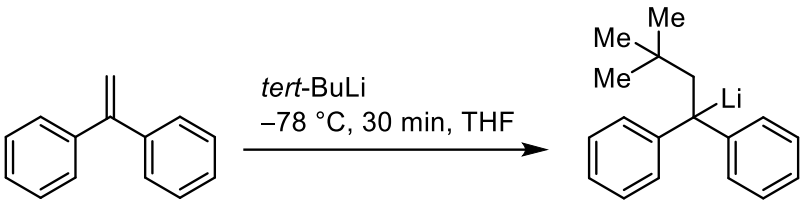
143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (**18**, 0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. (*R*,*R*)-TMCDA (**5**, 0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Lösung auf –80 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.1 entnommen werden.

6.2.5.8. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von *tert*-Butyllithium an C–C-Doppelbindungen

Um eine Löslichkeit des Reaktionsgemisches während der Experimente zu gewährleisten, wurden die folgenden Experimente in verdünnten oder wärmeren Bedingungen durchgeführt, als die bisher beschriebenen Experimente.

6.2.5.8.1. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von *tert*-Butyllithium 1,1-Diphenylethen in THF

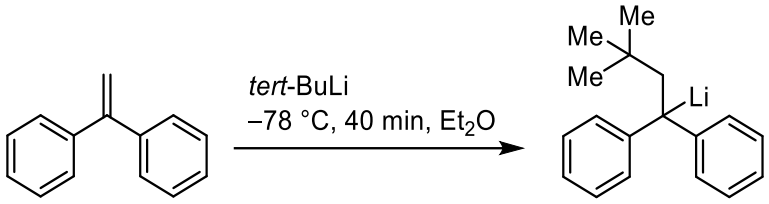


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

216
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

Zwei ausgeheizte Schlenkkolben wurden vorbereitet. THF (2.00 mL) und 1,1-Diphenylethylen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in Kolben B gegeben, der anschließend in einem Trockeneisbad auf –78 °C abgekühlt wurde. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Reaktionslösung gehangen, um die IR-Banden von 1,1-Diphenylethylen unter den gegebenen Bedingungen zu identifizieren. Die Sonde wurde entfernt und gereinigt. THF (3.00 mL) wurde in Kolben A gegeben und dieser wurde mit einem Trockeneisbad auf –78 °C abgekühlt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Lösung eingeführt und die Temperatur wurde mittels der Sonde verfolgt, bis eine konstante Temperatur erreicht war. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und nach Erreichen einer konstanten Intensität der neu entstandenen Frequenzbanden wurde die Lösung aus Kolben B zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten gerührt. Die Reaktion war jedoch schon vorher vollständig abgelaufen.

6.2.5.8.2. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von *tert*-Butyllithium 1,1-Diphenylethen in Diethylether

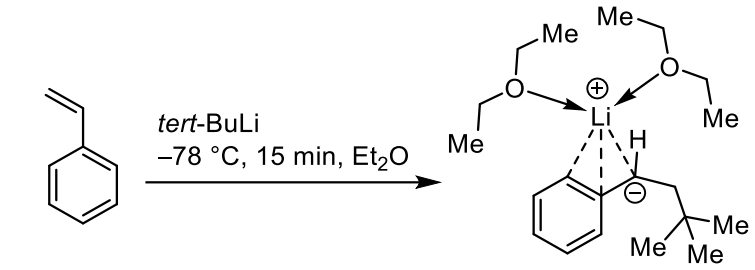


33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

216
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

Zwei ausgeheizte Schlenkkolben wurden vorbereitet. Diethylether (2.00 mL) und 1,1-Diphenylethylen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in Kolben B gegeben, der anschließend in einem Trockeneisbad auf –78 °C abgekühlt wurde. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Reaktionslösung gehangen, um die IR-Banden von 1,1-Diphenylethylen unter den gegebenen Bedingungen zu identifizieren. Die Sonde wurde entfernt und gereinigt. Diethylether (3.00 mL) wurde in Kolben A gegeben und dieser wurde mit einem Trockeneisbad auf –78 °C abgekühlt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Lösung eingeführt und die Temperatur wurde mittels der Sonde verfolgt, bis eine konstante Temperatur erreicht war. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und nach Erreichen einer konstanten Intensität der neu entstandenen Frequenzbanden wurde die Lösung aus Kolben B zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 40 Minuten gerührt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen war.

6.2.5.8.3. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von *tert*-Butyllithium an Styrol in Diethylether

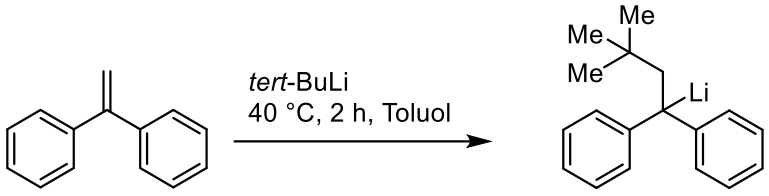


18
C_8H_8
104.06 g/mol

139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

Zwei ausgeheizte Schlenkkolben wurden vorbereitet. Diethylether (2.00 mL) und Styrol (**18**, 0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in Kolben B gegeben, der anschließend in einem Trockeneisbad auf –78 °C abgekühlt wurde. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Reaktionslösung gehangen, um die IR-Banden von 1,1-Diphenylethylen unter den gegebenen Bedingungen zu identifizieren. Die Sonde wurde entfernt und gereinigt. Diethylether (3.00 mL) wurde in Kolben A gegeben und dieser wurde mit einem Trockeneisbad auf –78 °C abgekühlt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Lösung eingeführt und die Temperatur wurde mittels der Sonde verfolgt, bis eine konstante Temperatur erreicht war. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und nach Erreichen einer konstanten Intensität der neu entstandenen Frequenzbanden wurde die Lösung aus Kolben B zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 15 Minuten gerührt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen war.

6.2.5.8.4. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von *tert*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen in Toluol



33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

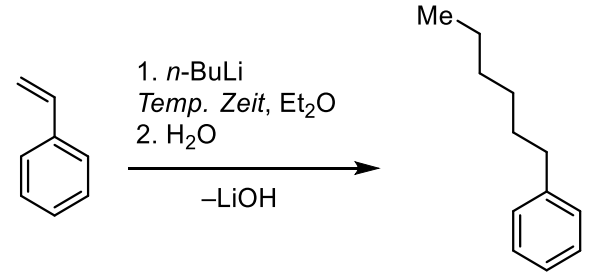
216
$C_{18}H_{21}Li$
244.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Toluol (10.00 mL) vorgelegt und der Kolben auf 40 °C erwärmt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Reaktionslösung gehangen und die Messung gestartet. Sobald eine Konstanz der Temperatur beobachtet wurde, wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Sobald die neu gebildeten Frequenzbanden konstant waren, wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden bis zum Abschluss der Reaktion gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert.

6.2.5.9. Untersuchungen zur Addition von *n*-Butyllithium an Styrol

6.2.5.9.1. Einfluss der Temperatur auf die Addition von *n*-Butyllithium an Styrol

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.10 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



18
C_8H_8
104.06 g/mol

144
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *Styrol* in *Diethylether* vorgelegt und auf *Temperatur* gekühlt. Unter Rühren wurde n-*Butyllithium* hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine *Zeit* gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.3.1 entnommen werden.

Tabelle 6.2.10: Übersicht über durchgeführte Experimente zur Addition von *n*-Butyllithium an Styrol.

Nr.	V(Et_2O)	Styrol	*n*-BuLi	Temp.	Zeit
1	5.00 mL	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0 °C	10 min
2[a]	5.00 mL	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–25 °C	1 h
3	5.00 mL	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–30 °C	15 min
4	5.00 mL	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–50 °C	10 min
5	5.00 mL	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–80 °C	10 min
6	5.00 mL	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	2.00 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq.	–30 °C	15 min
7[b]	25.00 mL	0.60 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.	2.00 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq.	–30 °C	30 min

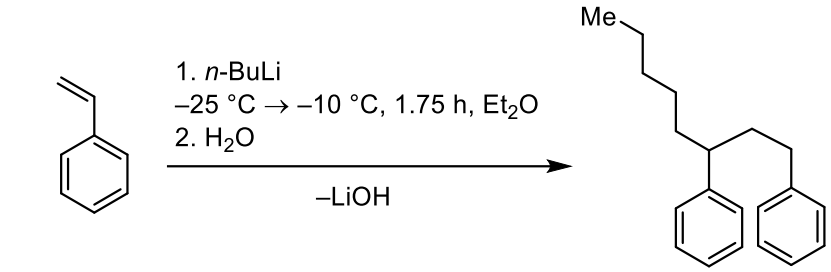
[a] Nach 5 Minuten Reaktionszeit wurde bereits ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert.
[b] Das Lösungsmittel wurde vorgelegt und unter Kühlen auf –30 °C wurde *n*-Butyllithium hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 45 Minuten und unter starkem Rühren wurde dann tropfenweise die entsprechende Menge des Styrols hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 30 Minuten bei –30 °C gerührt.

Die analytischen Daten der Produkte sind Kapitel 6.2.1.3 und 6.2.6.1.1 zu entnehmen.

6.2.6. Untersuchungen zur Propagation der anionischen Polymerisation

6.2.6.1. Einfluss des Alkylrestes auf die Propagation der anionischen Styrolpolymerisation

6.2.6.1.1. Synthese des Diadditionsproduktes 145



18
C_8H_8
104.06 g/mol

145
$C_{20}H_{26}$
266.20 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Diethylether (25.00 mL) vorgelegt und –25 °C gekühlt. Unter Rühren wurde *n*-Butyllithium (**28**, 2.00 mL, 2.5 M in Hexan, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 75 Minuten tropfenweise Styrol (**18**, 0.60 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde daraufhin für 30 Minuten bei –10 °C gerührt. Nach 45 und nach 70 Minuten wurde jeweils ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Reaktionslösung wurde nach beendeter Reaktion über Nacht bei –80 °C gelagert. Am darauffolgenden Tag wurde Wasser (ca. 25 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit Et_2O (ca. 25 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt. Das erhaltene, farblose Öl wurde zur weiteren Aufreinigung in einer Kugelrohrdestille bei Temperaturen von zunächst 100 °C und dann 200 °C sowie einem Druck von 10^{-1} mbar destilliert. **145** wurde als farbloses Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[111]

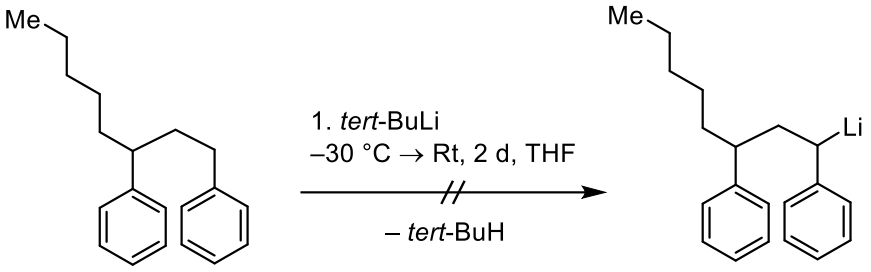
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.82 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 3H; C*H*$_3$), 1.15 (m, 6H; $CH_3(CH_2)_3$), 1.60 (m, 2H; $CH_3(CH_2)_3CH_2$), 1.92 (m, 2H; $CH_2CH_2CH_{Ar}$), 2.44 (q, $^3J_{HH}$ = 5.4 Hz, 2H; $CH_2CH_2CH_{Ar}$), 2.52 (m, 1H; C*H*CH_{Ar}), 7.17 (m, 7H; C*H*$_{Ar}$), 7.32 (m, 3H; C*H*$_{Ar}$) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (1C), 22.5 (1C), 27.2 (1C), 31.9 (1C), 33.8 (1C), 37.0 (1C), 38.6 (1C), 45.6 (1C), 125.6 (1C), 125.9 (1C), 127.7 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.3 (2C), 142.7 (1C), 145.8 (1C) ppm.

GC/EI-MS: Methode A (70 eV, t_R = 11.23 min); *m/z* (%): 266 (16) [$(M)^{+\cdot}$], 175 (2) [$(M–CH_2Ph)^+$], 162 (12), 117 (18), 104 (24), 91 (100) [$(Ph\text{-}CH_2)^+$], 77 (11) [$(Ph)^+$], 65 (13).

Elementaranalyse theor.: C: 90.16% H: 9.84%
exp.: C: 89.6% H: 10.3%

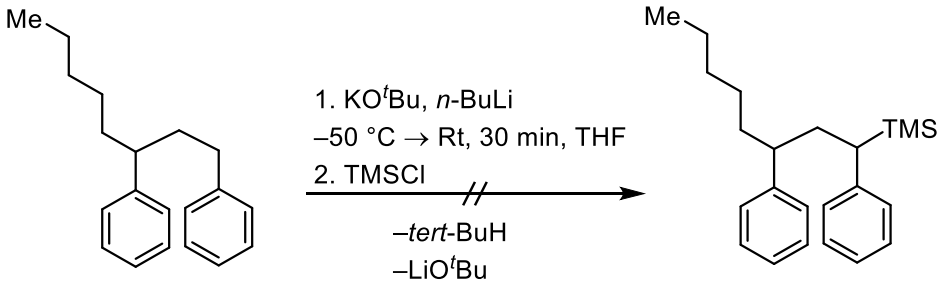
6.2.6.1.2. Deprotonierung des Diadditionsproduktes 145



145
$C_{20}H_{26}$
266.20 g/mol

236
$C_{20}H_{25}Li$
272.21 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde THF (1.00 mL) vorgelegt und auf –30 °C gekühlt. **145** (0.27 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 Minuten bei –30 °C gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei –80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.



145
$C_{20}H_{26}$
266.20 g/mol

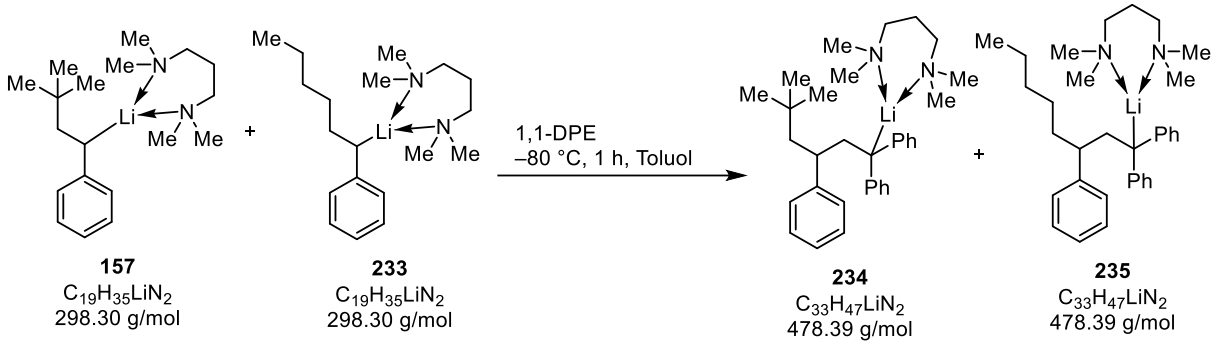
237
$C_{23}H_{34}Si$
338.24 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde KO^{t}Bu (**441**, 0.56 g, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) in THF (1.00 mL) vorgelegt. **145** (0.27 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. und die Reaktionslösung auf –50 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (**28** 2.00 mL, 2.5 M in Hexan, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 Minuten gerührt. Nach 15 Minuten wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen, in ein mit TMSCl präpariertes GC-Vial gegeben und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Reaktionslösung wurde bei –80 °C gelagert, es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.

237:

GC/EI-MS: Methode A (70 eV, t_R = 12.27 min); *m/z* (%): 338 (10) [$(M)^{+\cdot}$], 323 (18) [$(M–Me)^+$], 161 (43) [$(M–CH_2CH(SiMe_3)Ph)^+$], 148 (23), 131 (14), 105 (18), 91 (100) [$(Ph\text{-}CH_2)^+$], 77 (12) [$(Ph)^+$], 73 (90) [$(SiMe_3)^+$].

6.2.6.1.3. Konkurrenzreaktion der Addition von 157 und 233 an 1,1-Diphenylethen



157
$C_{19}H_{35}LiN_2$
298.30 g/mol

233
$C_{19}H_{35}LiN_2$
298.30 g/mol

234
$C_{33}H_{47}LiN_2$
478.39 g/mol

235
$C_{33}H_{47}LiN_2$
478.39 g/mol

Verbindung **157** (0.50 mL, ca. 0.6 M in Toluol, Konzentration nicht bestimmt) und Verbindung **233** (0.50 mL, ca. 0.5 M in Toluol, Konzentration nicht bestimmt) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Ein kleiner Teil der Reaktionslösung wurde entnommen und das Verhältnis der beiden Verbindungen mittels GC/FID-Analytik bestimmt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.07 g, 0.36 mmol) wurde hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 1 Stunde gerührt und anschließend ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen, um den Reaktionsfortschritt mittels GC/FID zu analysieren. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.1 entnommen werden.

234:

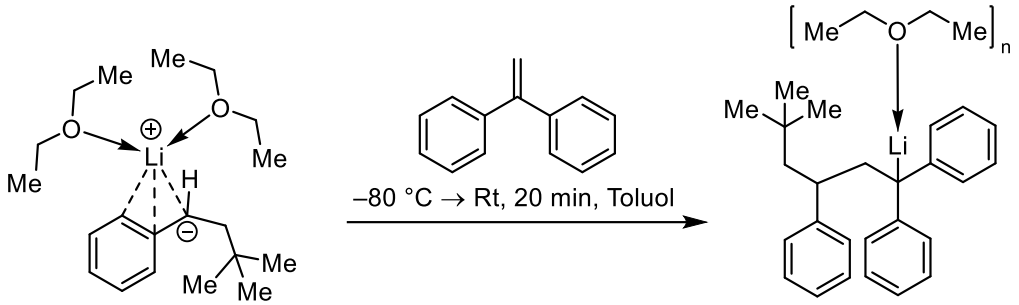
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 12.92 min (Säule A)); *m*/*z* (%): 342 (7) [$(M)^{+\cdot}$], 181 (16), 167 (100) [$(M–PhCHPh)^+$], 152 (12), 105 (21), 91 (15), 57 (15) [$(Bu)^+$].

235:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 13.39 min (Säule A)); *m*/*z* (%): 342 (7) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–PhCHPh)^+$], 152 (10), 91 (24).

6.2.6.2. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von lithiierten Monoadditionsprodukten an 1,1-DPE

6.2.6.2.1. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von 139 an 1,1-Diphenylethen



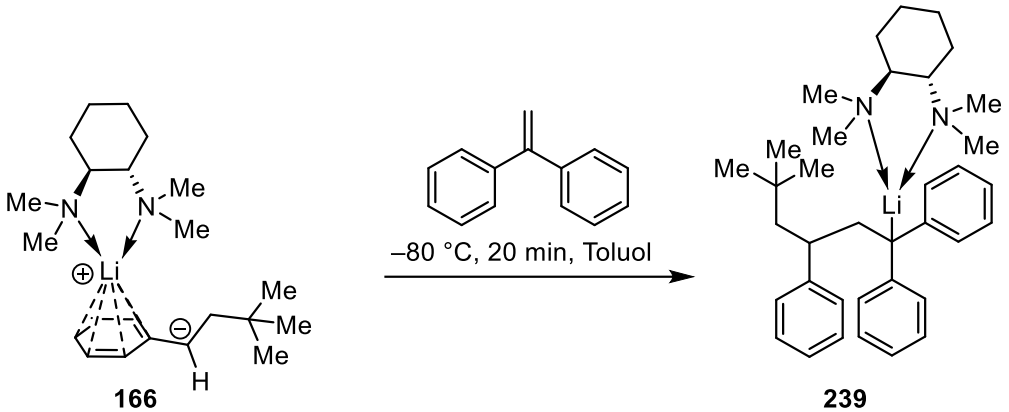
139
$C_{20}H_{36}LiO_2$
315.29 g/mol

CL

Verbindung **139** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.1 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Der kristalline Feststoff wurde mit *n*-Pentan (1.00 mL) gewaschen und anschließend in Toluol (1.50 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Lösung eingeführt und die Schwingungen wurde mittels der Sonde verfolgt, bis ein konstanter Verlauf der Schwingungen erreicht waren. 1,1-Diphenylethylen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und der

Reaktionsverlauf mittels der IR-Sonde verfolgt. Die Reaktionslösung wurde unter Aufwärmen für 20 Minuten gerührt. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.2 entnommen werden.

6.2.6.2.2. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von 166 an 1,1-Diphenylethen

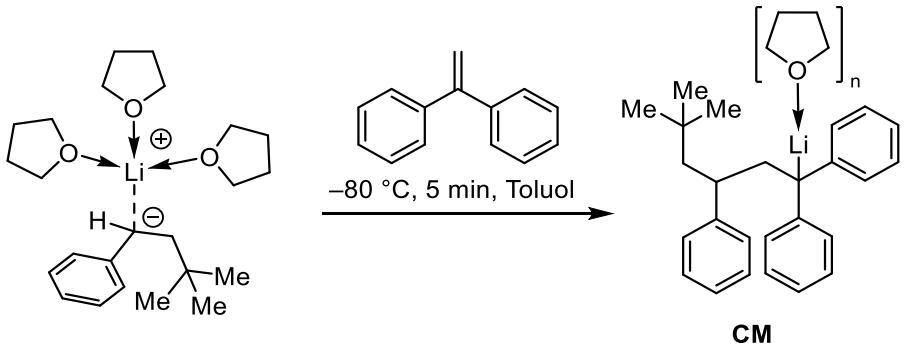


166
$C_{22}H_{34}LiN_2$
333.29 g/mol

239

Verbindung **166** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.2 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Der kristalline Feststoff wurde mit *n*-Pentan (1.00 mL) gewaschen und anschließend in Toluol (1.50 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Lösung eingeführt und die Schwingungen wurde mittels der Sonde verfolgt, bis ein konstanter Verlauf der Schwingungen erreicht waren. 1,1-Diphenylethylen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und der Reaktionsverlauf mittels der IR-Sonde verfolgt. Die Reaktionslösung wurde bei –80 °C für 25 Minuten gerührt. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.2 entnommen werden.

6.2.6.2.3. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Addition von 159 an 1,1-Diphenylethen



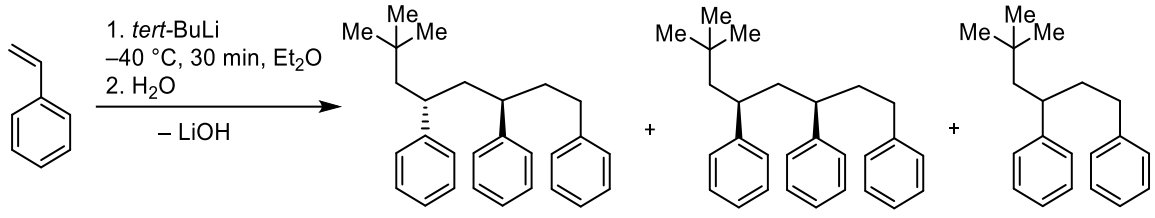
159
$C_{24}H_{41}LiO_3$
384.32 g/mol

CM

Verbindung **159** wurde entsprechend der in Kapitel 6.2.3.2 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Der kristalline Feststoff wurde mit *n*-Pentan (1.00 mL) gewaschen und anschließend in Toluol (1.50 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt. Die *in situ* FTIR-Sonde wurde in die Lösung eingeführt und die Schwingungen wurde mittels der Sonde verfolgt, bis ein konstanter Verlauf der Schwingungen erreicht waren. 1,1-Diphenylethylen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und der Reaktionsverlauf mittels der IR-Sonde verfolgt. Die Reaktionslösung wurde bei –80 °C für 5 Minuten gerührt. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.2 entnommen werden.

6.2.6.3. Diastereomerenverhältnis des Triadditionsproduktes der anionischen Styrol-Polymerisation

6.2.6.3.1. Synthese von 7,7-Dimethyloctan-1,3,5-tribenzol (245)



18
C_8H_8
104.06 g/mol

245
$C_{28}H_{34}$
370.27 g/mol

245
$C_{28}H_{34}$
370.27 g/mol

215
$C_{20}H_{26}$
266.20 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Styrol (6.25 g, 60.00 mmol, 3.00 Äq.) in Et_2O (20.00 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde auf ─40°C gekühlt. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 10.50 mL, 1.9 M in Pentan, 20.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten gerührt und anschließend wurde Wasser (10.00 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 10mL) extrahiert. Nach der Trocknung der organischen Phase mit $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Weitergehend wurde die farblose Flüssigkeit mit einer Kugelrohrdestillation bei 10^{-1}mbar aufgereinigt. Die Destillation wurde bei 100°C gestartet und das gewünschte Produkt wurde ab 200°C erhalten (100°C: Monomer; 170°C−210°C: Dimer; 200°C−220°C: Trimer; 200°C+220°C: Tetramer). Da das Triadditionsprodukt **245** weiterhin durch Diadditionsprodukt kontaminiert war, wurde eine säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2, *n*-Pentan) angeschlossen. Das Produkt wurde nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als farbloses Öl erhalten.

***r*-245:**

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.64 (s, 9H; CH_3), 1.44 (dd, $^{2,3}J_{H,H}$ = 14.0, 3.9 Hz, 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 1.61 (dd, $^{2,3}J_{H,H}$ = 14.0, 7.8 Hz, 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 1.77 (m, 2H; PhCH_2(CH_2)CH), 1.93 (m, 2H; CH(CH_2)CH), 2.20 (m, 1H; PhCH_2(CH_2)CH), 2.24 (m, 1H; PhCH_2(CH_2)), 2.34 (m, 1H; PhCH_2(CH_2)), 2.37 (m, 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 6.98 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.05 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.09 (m, 3H; CH_{Ar}), 7.18 (td, $^{2,3}J_{H,H}$ = 7.2, 0.9 Hz, 3H; CH_{Ar}), 7.22 (m, 1H; CH_{Ar}), 7.26 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.32 (m, 2H; CH_{Ar}) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.0 (s, 3C; CH_3), 31.4 (s, 1C; CCH_3), 33.8 (s, 1C; PhCH_2), 39.9 (s, 1C; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 40.0 (s, 1C; PhCH_2(CH_2)), 43.5 (s, 1C; PhCH_2(CH_2)CH), 46.6 (s, 1C; CH(CH_2)CH), 52.0 (s, 1C; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 125.6 (s, 1C; C_{Ar}), 125.8 (s, 1C; C_{Ar}), 126.2 (s, 1C; C_{Ar}), 128.2 (s, 2C; C_{Ar}), 128.3 (s, 2C; C_{Ar}), 128.4 (s, 2C; C_{Ar}), 142.6 (s, 1C; C_{Ar}), 145.3 (s, 1C; C_{Ar}), 147.6 (s, 1C; C_{Ar}) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 20.27 min); *m*/*z* (%): 370 (12) [$(M)^{+\cdot}$], 196 (20) ([PhCH(CH_2)$_2$Ph+H]$^+$), 162 (26) ([(CH_3)$_3$CCH_2CHPh+H]$^+$), 131 (14), 117 (32), 104 (44), 91 (100) [(PhCH_2)$^+$], 78 (13), 57 (31) [(Bu)$^+$].
Methode C (70 eV, t_R = 14.96 min); *m*/*z* (%): 370 (18) [$(M)^{+\cdot}$], 196 (18) ([PhCH(CH_2)$_2$Ph+H]$^+$), 162 (25) ([(CH_3)$_3$CCH_2CHPh+H]$^+$), 131 (15), 117 (33), 104 (41), 91 (100) [(PhCH_2)$^+$], 78 (10), 57 (35) [(Bu)$^+$].

***m*-245**:

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.69 (s, 9H, CH_3), 1.54 (m, 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 1.66 (m, 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 1.80 (m, 1H; CH(CH_2)CH), 1.84 (m, 1H; $PhCH_2$(CH_2)CH), 1.85 (m, 1H; CH(CH_2)CH), 2.03 (m, 1H; $PhCH_2$(CH_2)CH), 2.24 (m, 1H; PhCH_2(CH_2)), 2.34 (m, 1H; PhCH_2(CH_2)), 2.45 (m, 1H; $PhCH_2$(CH_2)C*H*), 2.61 (m, 1H; C*H*(CH_2)C(CH_3)$_3$), 7.17 (m, 15 H; CH_{Ar}) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.4 (s, 3C, *C*H_3), 31.5 (s, 1C; *C*CH_3), 33.8 (s, 1C; Ph*C*H_2), 37.7 (s, 1C; $PhCH_2$(*C*H_2)CH), 39.9 (s, 1C; *C*H(CH_2)C(CH_3)$_3$), 43.0 (s, 1C; $PhCH_2$(CH_2)*C*H), 47.2 (s, 1C; CH(*C*H_2)CH), 49.7 (s, 1C; CH(*C*H_2)C(CH_3)$_3$), 125.6 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 125.8 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 126.2 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 128.2 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 128.3 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 128.4 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 142.6 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 145.8 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 147.9 (s, 1C; *C*$_{Ar}$) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 20.44 min); *m*/*z* (%): 370 (14) [$(M)^{+\cdot}$], 196 (16) ([$PhCH(CH_2)_2Ph+H]^+$), 162 (25) ([$(CH_3)_3CCH_2CHPh+H]^+$), 131 (13), 117 (32), 104 (46), 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 78 (14), 57 (32) [$(Bu)^+$].
Methode C (70 eV, t_R = 15.66 min); *m*/*z* (%): 370 (20) [$(M)^{+\cdot}$], 196 (16) ([$PhCH(CH_2)_2Ph+H]^+$), 162 (24) ([$(CH_3)_3CCH_2CHPh+H]^+$), 131 (15), 117 (33), 104 (42), 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 78 (10), 57 (36) [$(Bu)^+$].

Elementaranalyse theor.: C: 90.75% H: 9.25%
exp.: C: 89.4% H: 9.4%

215:

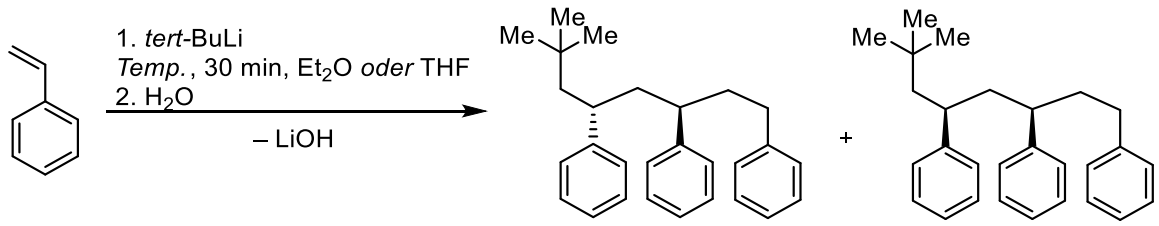
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78 (s, 9H, CCH_3), 1.58 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 2.0 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 14.0 Hz 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 1.74 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 14.0 Hz, 1H; CH(CH_2)C(CH_3)$_3$), 1.86 (m, 1H; CPhH-CH_2-CH_2Ph), 1.92 (m, 1H; CPhH-CH_2-CH_2), 2.41 (m, 2H; CPhH-CH_2-CH_2Ph), 2.67 (m, 1H; C*H*(CH_2)C(CH_3)$_3$), 7.10 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.16 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.20 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.25 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.30 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H; CH_{Ar}) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.1 (s, 3C, *C*H_3), 31.3 (s, 1C; *C*CH_3), 33.9 (s, 1C; Ph*C*H_2), 41.5 (s, 1C; CPhH-*C*H_2-CH_2Ph), 42.3 (s, 1C; *C*PhH-CH_2-CH_2Ph), 50.8 (s, 1C; CH(*C*H_2)C(CH_3)$_3$), 125.5 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 125.7 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 127.9 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 128.2 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 128.2 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 128.3 (s, 2C; *C*$_{Ar}$), 142.6 (s, 1C; *C*$_{Ar}$), 147.5 (s, 1C; *C*$_{Ar}$) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 14.47 min); *m*/*z* (%): 266 (55) [$(M)^{+\cdot}$], 162 (24) ([$(CH_3)_3CCH_2CHPh+H]^+$), 117 (34), 104 (35), 91 (100) [$(PhCH_2)^+$], 78 (14), 57 (30) [$(Bu)^+$].

6.2.6.3.2. Einfluss der Temperatur auf das Diastereomeren-Verhältnis von 245

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.11 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



18
C_8H_8
104.06 g/mol

245
$C_{28}H_{34}$
370.27 g/mol

245
$C_{28}H_{34}$
370.27 g/mol

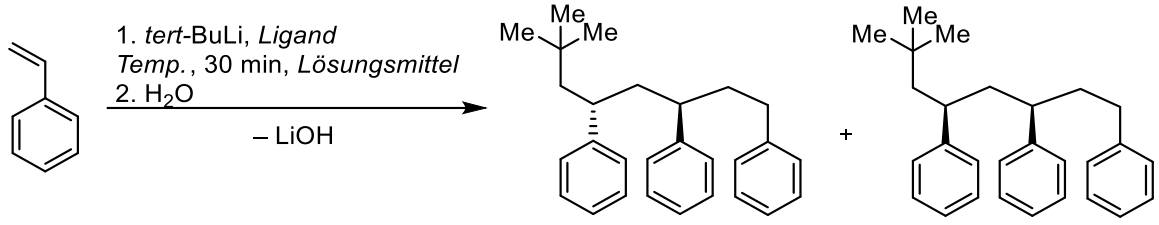
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Diethylether (1.00 mL) *oder* THF (1.00 mL) vorgelegt. *Styrol* wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf eine *Temperatur* gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktion für 30 min bei *Temperatur* gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.4 entnommen werden.

Tabelle 6.2.11: Übersicht über durchgeführte Ansätze zum Einfluss der Temperatur auf das Diastereomeren-Verhältnis von **245**.

Nr.	Lösungsmittel	Styrol	Temperatur
1	Et_2O	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	20 °C
2	Et_2O	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	0 °C
3	Et_2O	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–25 °C
4	Et_2O	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–40 °C
5	Et_2O	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
6	Et_2O	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–80 °C
7	Et_2O	0.42 g, 4.00 mmol, 4.00 Äq.	–80 °C
8	THF	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	0 °C
9	THF	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–60 °C
10	THF	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–80 °C

6.2.6.3.3. Einfluss des Lösungsmittels/von Liganden auf das Diastereomeren-Verhältnis von 245

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.12 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



18
C_8H_8
104.06 g/mol

245
$C_{28}H_{34}$
370.27 g/mol

245
$C_{28}H_{34}$
370.27 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* (1.00 mL) vorgelegt. *Styrol* und ggfs. ein *Ligand* wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung auf eine *Temperatur* gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktion für 30 min bei *Temperatur* gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS und, falls möglich, mittels

NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.4 entnommen werden.

Tabelle 6.2.12: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels/von Liganden auf das Diastereomeren-Verhältnis von **245**.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Styrol	Temperatur
1[a]	*n*-Pentan	-	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	Rt
2	Dimethylether	-	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–80 °C
3	Dimethylether	-	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–60 °C
4	MTBE	-	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
5	DIPE	-	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
6	DIPE	-	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–70 °C
7	DIPE	-	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–80 °C
8	DMM	-	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
9	*n*-Pentan	TMPDA (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
10[b]	*n*-Pentan	Chinuclidin (0.063 g, 0.57 mmol, 2.20 Äq.)	0.10 g, 1.00 mmol, 3.80 Äq	–60 °C
11	*n*-Pentan	THF (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–80 °C
12[c]	*n*-Pentan	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
13	*n*-Pentan	TREN (0.27 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
14	*n*-Pentan	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	0.32 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.	–60 °C
15[c]	*n*-Pentan	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–60 °C
16	Et_2O	12-Krone-4 (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.9	0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.	–60 °C

[a] Nach Abschluss der Reaktion wurde Wasser (ca. 2 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 10 mL) und Pentan (2 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen und anschließend mit $MgSO_4$ getrocknet. Die organischen Lösungsmittel wurden Im Vakuum entfernt und das erhaltene farblose Öl mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

[b] Weniger *tert*-Butyllithium (**29**, 0.14 mL, 1.9 M in Pentan, 0.26 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben.

[c] Die Liganden wurden vor Verwendung destillativ aufgereinigt.

6.2.6.3.4. Bestimmung des Fehlers des Diastereomeren-Verhältnisses von 245 bei der GC/MS-Messung

Proben mit verschiedenen Diastereomeren-Verhältnissen von **245** (aus der Synthese von 7,7-Dimethyloctan-1,3,5-tribenzol (**245**), siehe Kapitel 6.2.6.3.1) wurden sowohl mittels NMR-Spektroskopie als auch mittels GC/EI-MS (Methode C) untersucht. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.4.4 entnommen werden.

Tabelle 6.2.13: Übersicht über Bestimmung der Genauigkeit des Diastereomeren-Verhältnisses mittels GC/EI-MS durch Referenzierung verschiedener Proben zur NMR-Spektroskopie.

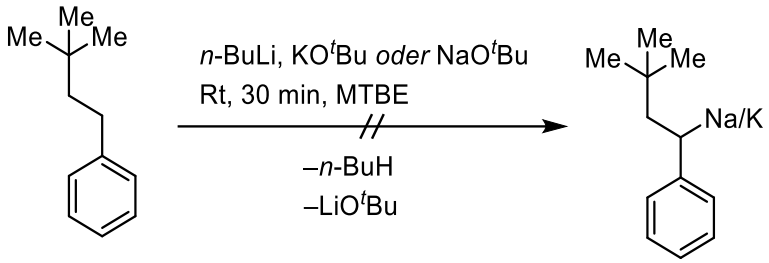
	GC/EI-MS				**NMR**			
	Flächen		***d.r.***		**Integrale**		***d.r.***	
Nr.	***r*-245**	***m*-245**	***r*-245**	***m*-245**	***r*-245**	***m*-245**	***r*-245**	***m*-245**
1	6291026.48	5292843.71	0.54	0.46	1	0.62	0.62	0.38
2	6405761.46	4307477.38	0.60	0.40	1	0.55	0.65	0.35
3	2618024.98	1549537.73	0.63	0.37	1	0.59	0.63	0.37
4	45809602.35	13736326.4	0.77	0.23	1	0.51	0.66	0.34
5	978361.5	121439.8	0.89	0.11	1	0.07	0.92	0.08
6	68287.1	9157.41	0.88	0.12	1	0.15	0.87	0.13

Tabelle 6.2.14: Übersicht über Bestimmung der Genauigkeit des Diastereomeren-Verhältnisses mittels GC/EI-MS in Abhängigkeit der Konzentration der Probe.

	Einwaage			**Flächen**		***d.r.* (GC/MS)**		***d.r.* (NMR)**	
Nr.	**Probe [mg]**	**Ether [g]**	**Konzen-tration [mg/g]**	***r*-245**	***m*-245**	***r*-245**	***m*-245**	***r*-245**	***m*-245**
1	0.9	1.01	0.87	240209.09	137759.7	0.64	0.36		
2	1.6	1.04	1.54	151407.29	78260.59	0.66	0.34		
3	3.5	1.01	3.48	41326857.2	16878124.4	0.71	0.29	0.63	0.37
4	6.8	1.03	6.62	58615916.3	22002421.5	0.73	0.27		
5	12.6	1.03	12.24	104898103	44592246.9	0.70	0.30		

6.2.7. Aktive Intermediate der anionischen Polymerisation mit schweren Alkalimetallhomologen

6.2.7.1. Deprotonierung von 143 mit Schlosser-Base in MTBE

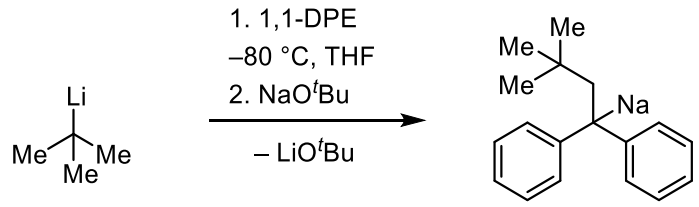


143
$C_{12}H_{18}$
162.14 g/mol

254/255

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde **143** (0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und MTBE (1.00 mL) wurde hinzugegeben. KO^{t}Bu (0.55 g, 4.90 mmol, 4.90 Äq.) oder NaO^{t}Bu (0.48 g, .00 mmol, 5.00 Äq.) wurden zugegeben und anschließend wurde *n*-Butyllithium (**28**, 2.00 mL, 2.5 M in Hexan, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Farbänderung zu beobachten war.

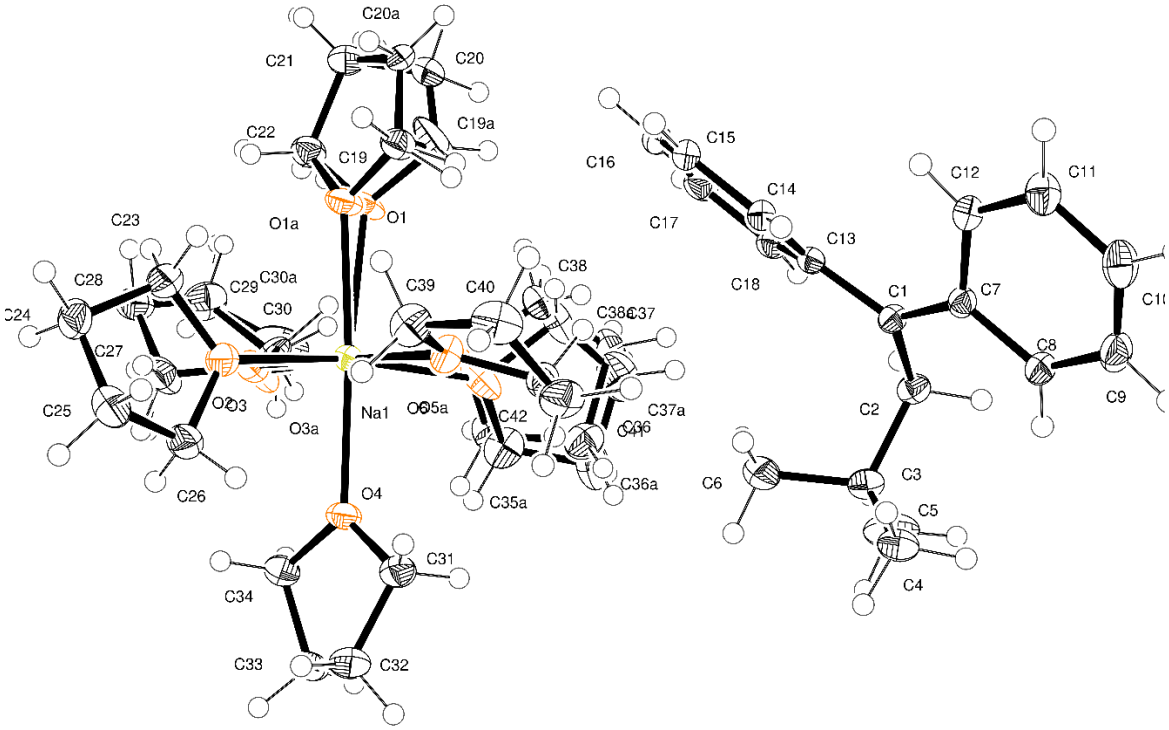
6.2.7.2. Kristallisation des Additionsproduktes von *tert*-Butylnatrium an 1,1-Diphenylethen



29
C_4H_9Li
64.09 g/mol

442
$C_{18}H_{21}Na$
260.15 g/mol

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethylen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (1.00 mL) bei –80 °C vorgelegt. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Zu der Reaktionslösung wurde Natrium-*tert*-butanolat (**443**, 0.50 mL, 2.0 M in THF, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei –80 °C gelagert. Nach drei Tagen konnten Kristalle der Verbindung **259** beobachtet werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 6.2.18 ist die erhaltene Festkörperstruktur gezeigt. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.5.1 zu entnehmen.



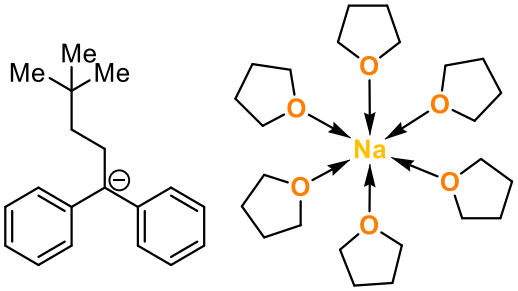
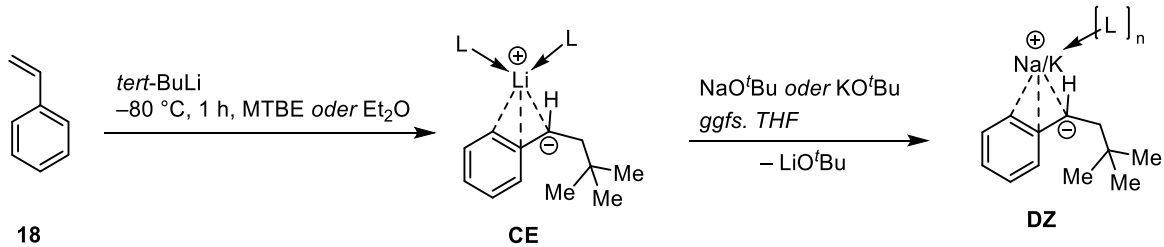


Abbildung 6.2.18: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **259**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **259** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit C30 0.61(3), Part mit C30A 0.39(3); Part mit O1 0.096(5). Part mit O1A 0.904(5); Part mit O5 0.82(2), Part mit O5A 0.18(2).

6.2.7.3. Kristallisation von aktiven Intermediaten von anionischen Polymerisationen mit schweren Alkalimetallhomologen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.15 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



18
C_8H_8
104.06 g/mol

CE

DZ

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. Styrol (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für eine Stunde gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben wurde

ein *Alkalimetallalkoxid* vorgelegt und der Kolben dreimal sekuriert. Die Reaktionslösung wurde zu dem Alkalimetallakoxid gegeben, sodass eine klare Lösung entstand. Zu der Lösung wurde ggfs. *THF* (ca. 0.20 mL) gegeben und die Lösung wurde *ggfs.* mit *n*-Pentan überschichtet und bei –80 °C gelagert. In Abbildung 6.2.19-Abbildung 6.2.21 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen gezeigt. Die Diskussion der Strukturen ist Kapitel 4.5.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.2.15: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation von aktiven Intermediaten von anionischen Polymerisationen mit schweren Alkalimetallhomologen.

Nr.	Lösungsmittel	Alkalimetall-alkoxid	THF	Überschichtet?	Kristallisation von … nach …
1	MTBE (1.00 mL)	NaO^tBu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	x	**257**, 3 d
2	MTBE (1.00 mL)	KO^tBu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	-	**258**, 1d
3	Et_2O (1.00 mL)	NaO^tBu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x	x	**256**, 3 d
4	Et_2O (1.00 mL)	KO^tBu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x	-	**153**, 1 d

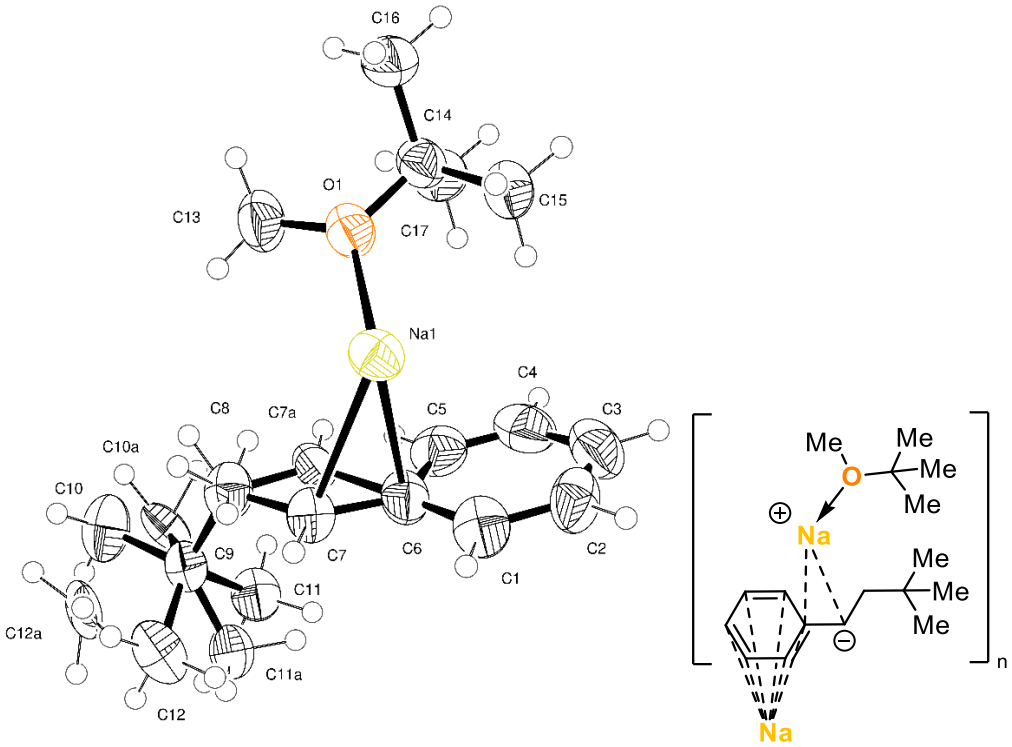


Abbildung 6.2.19: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **257**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **257** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnung des carbanionischen Restes: Part mit C7 0.856(7), Part mit C7A 0.144(7).

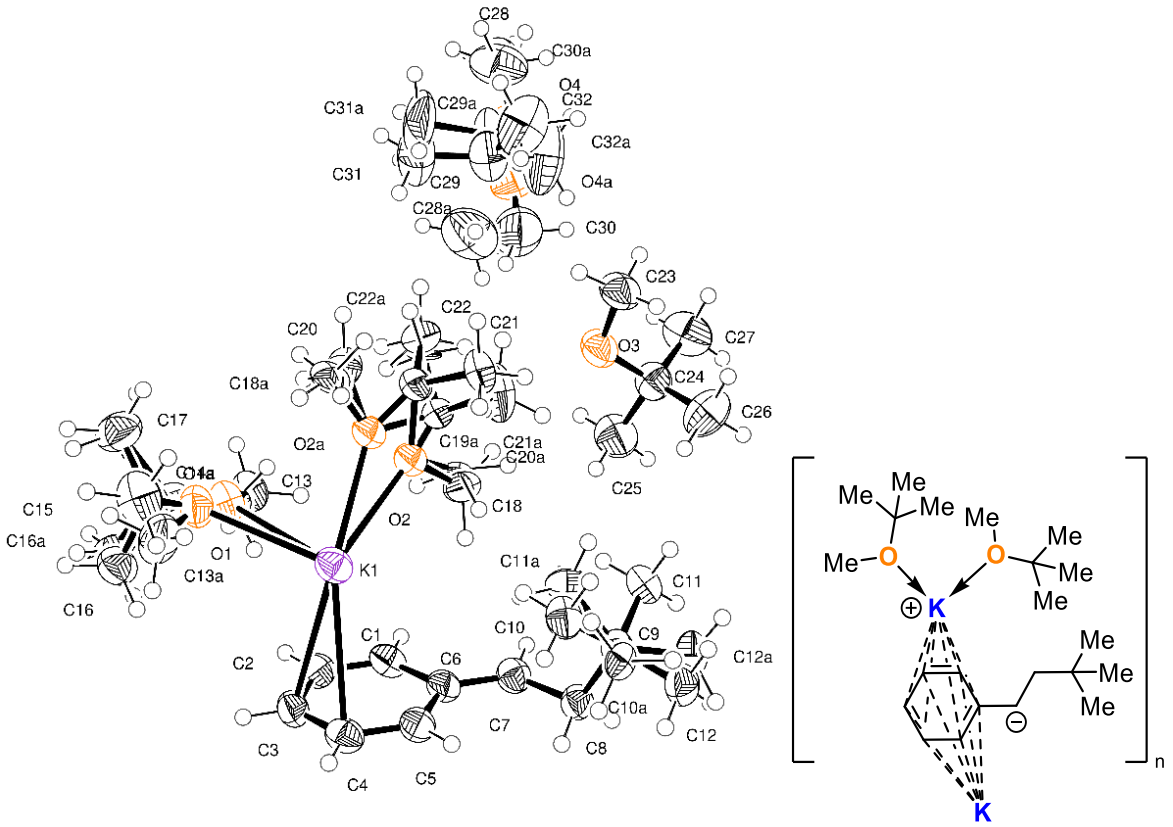


Abbildung 6.2.20: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **258**. Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **258** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des *tert*-Butyls: Part mit C10 0.937(11), Part mit C10A 0.063(11). Fehlordnungen der Ether: Part mit O2 0.760(13), Part mit O2A 0.240(13); Part mit O1 0.9, Part mit O1A 0.1; Part mit O4 0.75; Part mit O4A 0.25.

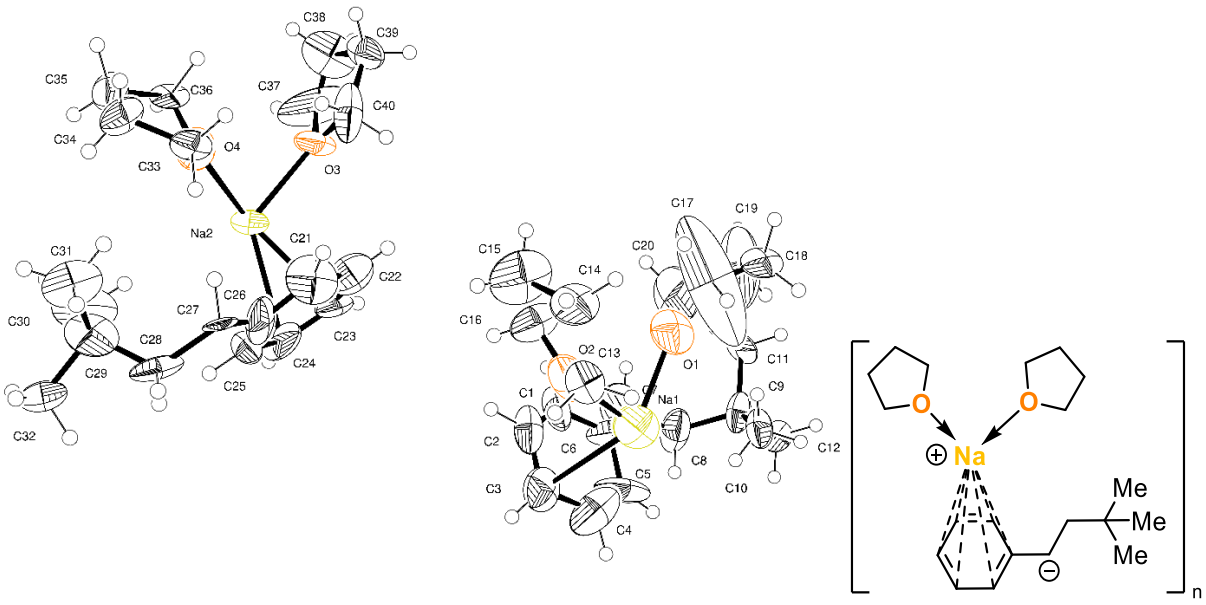


Abbildung 6.2.21: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **256**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **256** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Die Qualität der Kristalle erlaubte nur eine Bestimmung der Atomkonnektivität.

Verbindungen **153**, **257** und **258** wurden zusätzlich in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Kristalle mittels einer inerten Filterkanüle von ihrer Mutterlauge getrennt. Anschließend wurden die Kristalle in Toluol-d_8 (0.60 mL) bei Raumtemperatur gelöst und in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben.

258:

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 0.97 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.02 (s, 9H; OC(CH_3)$_3$), 1.78 (d, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, 2H; CH$^-$-CH_2-C(CH$_3$)$_3$), 2.99 (s, 3H; OCH$_3$), 3.22 (s, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 4.62 (s, 1H; CH_{para}), 5.28 (d, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, 1H; CH_{ortho}), 5.54 (d, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, 1H; CH_{ortho}), 6.05 (s, 1H; CH_{meta}), 6.25 (s, 1H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 27.1 (s, 3C; OC(*C*H$_3$)$_3$), 29.9 (s, 3C; C*C*H$_3$), 33.5 (s, 1C; *C*(CH$_3$)$_3$), 43.1 (s, 1C; *C*H$_2$-CH$^-$-Ph), 49.2 (s, 1C; O*C*H$_3$), 72.4 (s, 1C; CH$_2$-*C*H$^-$-Ph), 90.7 (s, 1C; C_{para}), 103.1 (s, 1C; C_{ortho}), 112.7 (s, 1C; C_{ortho}), 129.9 (s, 1C; C_{meta}), 132.1 (s, 1C; C_{meta}), 143.7 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

257:

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 1.04 (s, 9H; OC(CH_3)$_3$), 1.08 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.87 (m, 2H; CH$^-$-CH_2-C(CH$_3$)$_3$), 3.00 (s, 3H; OCH$_3$), 3.18 (s, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 4.96 (s, 1H; CH_{para}), 5.62 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; CH_{ortho}), 5.94 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H; CH_{ortho}), 6.45 (s, 1H; CH_{meta}), 6.52 (s, 1H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 27.1 (s, 3C; OC(*C*H$_3$)$_3$), 30.2 (s, 3C; C*C*H$_3$), 33.4 (s, 1C; *C*(CH$_3$)$_3$), 43.1 (s, 1C; *C*H$_2$-CH$^-$-Ph), 49.2 (s, 1C; O*C*H$_3$), 65.2 (s, 1C; CH$_2$-*C*H$^-$-Ph), 92.5 (s, 1C; C_{para}), 104.7 (s, 1C; C_{ortho}), 110.6 (s, 1C; C_{ortho}), 129.9 (s, 1C; C_{meta}), 131.3 (s, 1C; C_{meta}), 145.8 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

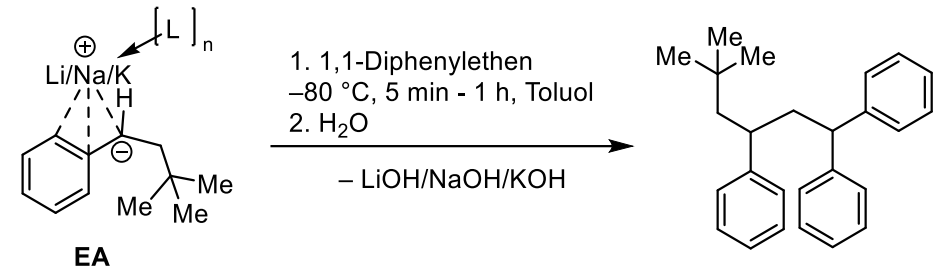
153:

^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8): δ = 0.92 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.54 (m, 12H; thf-OCH$_2$-CH_2), 1.74 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H; CH$^-$-CH_2-C(CH$_3$)$_3$), 3.15 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 1H; CH^--CH$_2$-C(CH$_3$)$_3$), 3.53 (m, 12H; thf-OCH_2-CH$_2$), 4.56 (t, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1H; CH_{para}), 5.20 (d, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz, 1H; CH_{ortho}), 5.49 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz 1H; CH_{ortho}), 6.00 (td, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H; CH_{meta}), 6.19 (td, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H; CH_{meta}) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, Toluol-d_8): δ = 29.9 (s, 3C; C*C*H$_3$), 33.2 (s, 1C; *C*(CH$_3$)$_3$), 43.2 (s, 1C; *C*H$_2$-CH$^-$-Ph), 71.8 (s, 1C; CH$_2$-*C*H$^-$-Ph), 90.9 (s, 1C; C_{para}), 102.9 (s, 1C; C_{ortho}), 112.3 (s, 1C; C_{ortho}), 129.9 (s, 1C; C_{meta}), 131.8 (s, 1C; C_{meta}), 144.2 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

6.2.7.4. Monitoring der Addition von aktiven Intermediaten der anionischen Styrol-Polymerisation an 1,1-Diphenylethen mit *in situ* FT-IR-Spektroskopie

Die Reaktion wurde in analoger Weise mit den Verbindungen **153**, **156**, **159**, **256**, **257** und **258** durchgeführt, sodass die folgende Reaktionsvorschrift jeweils einmal für jede der Verbindungen durchgeführt wurde.



EA

L = THF oder MTBE

444

$C_{26}H_{30}$

342.23 g/mol

Verbindungen **153**, **156**, **159**, **256**, **257** und **258** wurden wie in Kapitel 6.2.3.2 und 6.2.7.3 synthetisiert. Die Kristalle wurden mittels einer Spritze von ihrer Mutterlauge getrennt und anschließend bei –80 °C mit *n*-Pentan (ca. 2.00 mL) gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle bei –80 °C in Toluol (3.00 mL) gelöst. In einem separaten ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2.00 mL) vorgelegt und ebenfalls auf –80 °C gekühlt. Die *in situ* FT-IR-Sonde wurde im Argon-Gegenstrom durch ein Septum in einen ausgeheizten Schlenkkolben mit Toluol (ca. 2.00 mL) bei –80 °C eingeführt, um ein Untergrundspektrum aufzunehmen. Anschließend wurde die Sonde entfernt, gereinigt und in den Schlenkkolben mit der Lösung der aktiven Intermediats bei –78 °C (Kühlung erfolgte mit einem Trockeneisbad, außer für Verbindung **258** eingeführt. Sobald eine konstante Temperatur und eine konstante Intensität der Schwingungen beobachtet wurde, wurde die Toluol-DPE-Mischung mit einer Spritze vorsichtig hinzugegeben. Nach Abschluss der Reaktion wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei –80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallisation der Additionsprodukte an 1,1-Diphenylethen beobachtet werden. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.5.2 entnommen werden.

444:

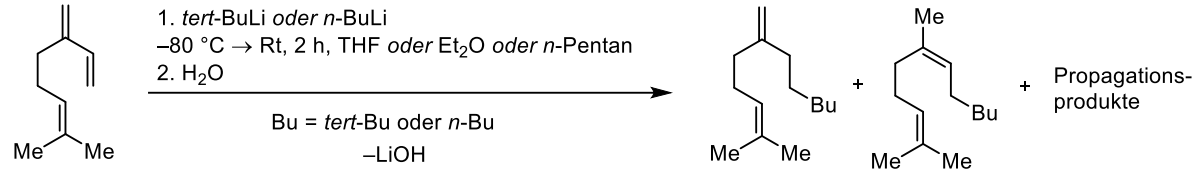
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 13.75 min (Säule B)); *m*/*z* (%): 342 (4) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–PhCHPh)^+$], 152 (15), 105 (21), 91 (23), 57 (34) [$(Bu)^+$].

6.2.8. Dien-Monomere

6.2.8.1. Myrcen

6.2.8.1.1. Temperatur-Screening der Addition von Lithiumalkylen an Myrcen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.16 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



53
$C_{10}H_{16}$
136.13 g/mol

CV/CW
$C_{14}H_{26}$
194.20 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *Lösungsmittel* vorgelegt. Myrcen (**53**, 0.14 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und der Reaktionskolben auf –80 °C gekühlt. Ein *Lithiumalkyl* wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung während des Aufwärmens auf Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt. In *Temperatur-Intervallen* wurde währenddessen ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS der Reaktionsfortschritt analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.6.1 entnommen werden.

Tabelle 6.2.16: Durchgeführte Ansätze zum Temperatur-Screening der Addition von Lithiumalkylen an Myrcen.

Nr.	Lösungsmittel	Lithiumalkyl	Temperatur-Intervalle
1	THF (1.00 mL)	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
2	Diethylether (1.00 mL)	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
3	*n*-Pentan (1.00 mL)	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.53 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
4	Diethylether (1.00 mL)	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °, –60 °C, –40 °C, –20 °C, Rt
5	THF (1.00 mL)	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °, –60 °C, –40 °C, –20 °C, Rt

273/274:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.75 min); *m*/*z* (%): 194 (7) [$(M)^{+\cdot}$], 151 (12) [$(M–3Me+H)^+$], 138 (13) [$(M–C_4H_7)^+$], 123 (24) [$(M–C_5H_{10})^+$], 109 (18), 95 (29), 81 (15), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (72) [$(Bu)^+$].

445 (*tert*-Butyl-Diadditionsprodukt):

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 11.37 min); *m*/*z* (%): 330 (7) [$(M)^{+\cdot}$], 135 (11), 123 (9) [$(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH_2)^+$], 109 (12), 95 (19), 81 (39), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (50) [$(Bu)^+$].

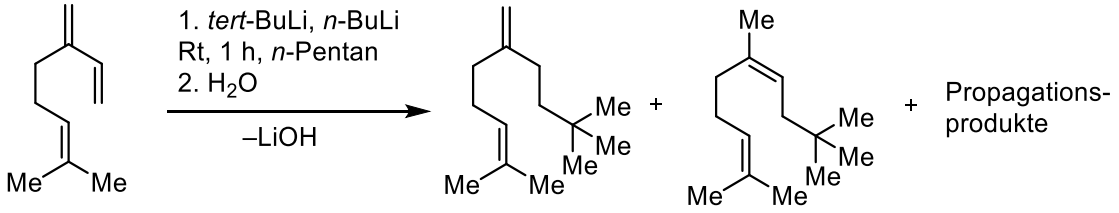
446 (*n*-Butyl-Monoadditionsprodukt):

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.37 min); *m*/*z* (%): 194 (6) [$(M)^{+\cdot}$], 151 (18) [$(M–3Me+H)^+$], 123 (27) [$(M–C_5H_{10})^+$], 109 (7), 95 (10), 83 (16), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 55 (24).

447 (*n*-Butyl-Diadditionsprodukt):

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 11.67 min); *m*/*z* (%): 330 (3) [$(M)^{+\cdot}$], 123 (11) [$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH_2)^+$], 109 (17), 95 (21), 81 (35), 69 (100) [$((CH_3)_2C{=}CHCH_2{-}H)^+$], 55 (13).

6.2.8.1.2. Konkurrenz-Reaktion der Addition von *n*- und *tert*-Butyllithium an Myrcen



53
$C_{10}H_{16}$
136.13 g/mol

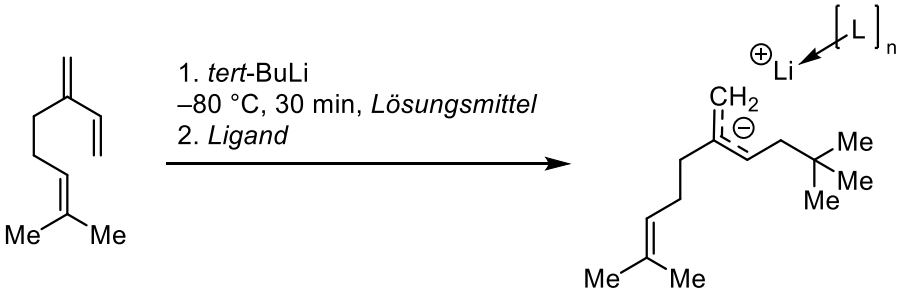
273
$C_{14}H_{26}$
194.20 g/mol

274
$C_{14}H_{26}$
194.20 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. *n*-Butyllithium (**28**, 0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden hinzugegeben. Anschließend wurde Myrcen (**53**, 0.14 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 min, 30 min und einer Stunde wurde kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS der Reaktionsfortschritt analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.6.1 entnommen werden.

6.2.8.1.3. Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von Myrcen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.17 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



53
$C_{10}H_{16}$
136.13 g/mol

EB

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. Myrcen (**53**, 0.14 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde gegebenenfalls ein *Ligand* hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit *n*-Pentan überschichtet und bei –80 °C gelagert. In Abbildung 6.2.22- Abbildung 6.2.23 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen gezeigt.

Tabelle 6.2.17: Übersicht über durchgeführte Kristallisationsansätze des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von Myrcen.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Kristallisation von … nach …
1	Diethylether (0.35 mL)	-	-
2	Diethylether (0.35 mL)	THF (ca. 0.3 mL)	-
3	Diethylether (0.35 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) + Diethylether bis gelöst	-
4	Diethylether (0.35 mL)	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) + Diethylether bis gelöst	**281**, 3 d
5	Diethylether (1.00 mL)	TMEDA (0.15 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-
6	Diethylether (1.00 mL)	TMPDA (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-
7	Diethylether (1.00 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	**280**, 3 d
8	MTBE (0.30 mL)	-	-
9	Diethylether (0.31 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.)	-	-
10	THF (0.33 mL, 4.00 mmol, 4.00 Äq.)	-	-
11	Diethylether (0.30 mL)	TMEDA (0.15 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-
12	Diethylether (0.30 mL)	TMMDA (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-
13	Diethylether (0.30 mL)	TMPDA (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-
14	Diethylether (0.30 mL)	TEEDA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-
15[a]	Diethylether (0.30 mL)	TMEDA (0.30 mL, 2.00 mmol, 2.00 Äq.)	-
16[a]	Diethylether (0.30 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.34 g, 2.00 mmol, 2.00 Äq.)	**280,** 1 d
17[a]	Diethylether (0.30 mL)	TEEDA (0.43 mL, 2.00 mmol, 2.00Äq.)	-
18[a]	Diethylether (0.30 mL)	TMMDA (0.28 mL, 2.00 mmol, 2.00 Äq.)	-
19[a]	Diethylether (0.30 mL)	PMDTA (0.14 mL, 0.67 mmol, 0.67 Äq.)	**281**, 1 d

[a] Die Liganden wurden vor der Verwendung destillativ aufgereinigt.

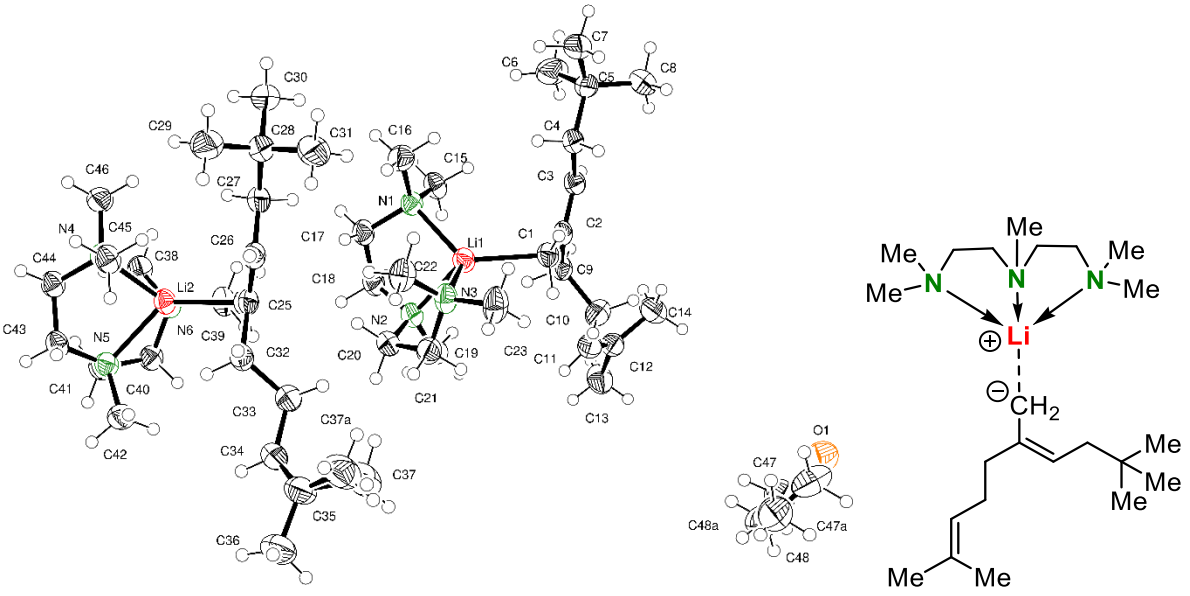


Abbildung 6.2.22: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **281**. Fehlordnungen und co-kristallisiertes Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **281** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des carbanionischen Substituenten: Part mit C37 0.65, Part mit C37A 0.45. Fehlordnungen des Ethers: Part mit C47 0.5, Part mit C47A 0.5.

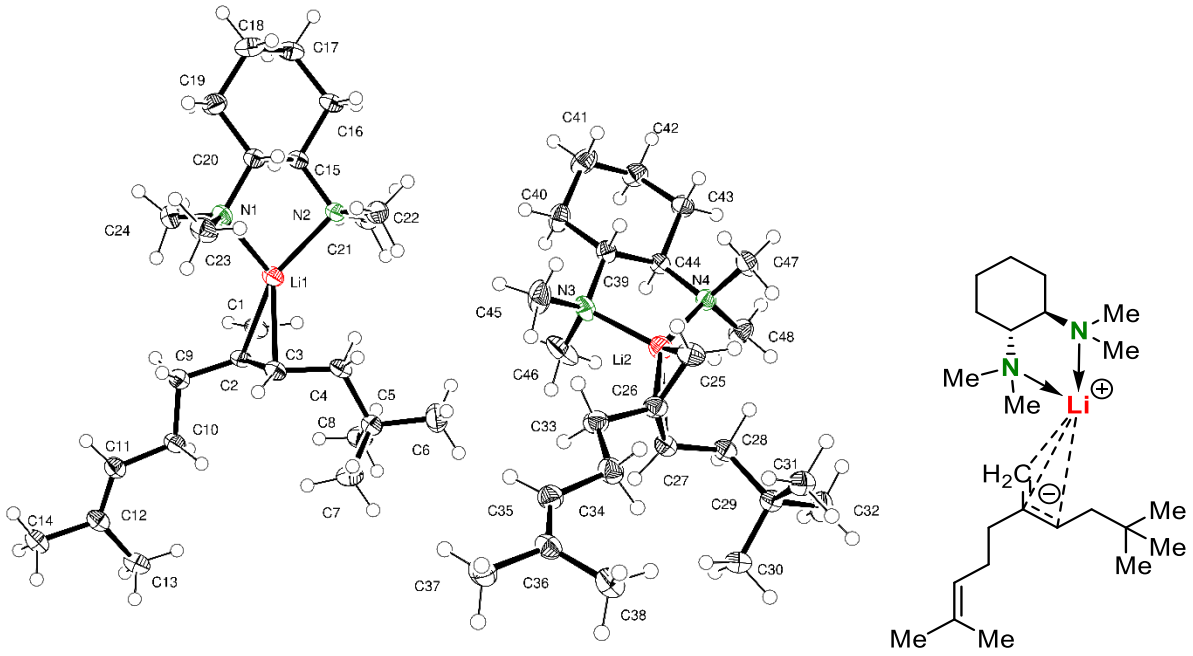
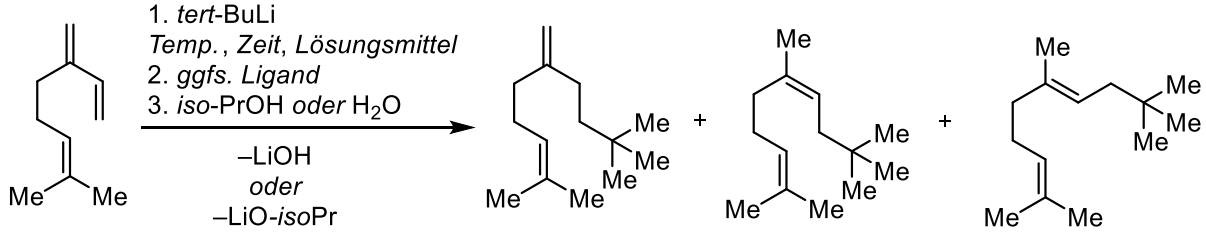


Abbildung 6.2.23: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **280**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **280** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

6.2.8.1.4. Untersuchung zur Regioselektivität der Initiation der anionischen Polymerisation von Myrcen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.18 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



53
$C_{10}H_{16}$
136.13 g/mol

273
$C_{14}H_{26}$
194.20 g/mol

trans-**274**
$C_{14}H_{26}$
194.20 g/mol

cis-**274**
$C_{14}H_{26}$
194.20 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. Myrcen (**53**, 0.14 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf *Temp.* gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine *Zeit* gerührt. Anschließend wurde ggfs. ein *Ligand* und anschließend ein *Abfang-Reagenz* hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für weitere 10-30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein Teil des erhaltenen farblosen öligen Rohprodukts in ein NMR-Röhrchen überführt und in $CDCl_3$ gelöst. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.6.1 entnommen werden.

Tabelle 6.2.18: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Untersuchung der Regioselektivität der Initiation der anionischen Polymerisation von Myrcen mit H^+ als Elektrophil.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Temp.	Zeit	Abfang-Reagenz
1	Diethylether (1.00 mL)	-	–60 °C	20 min	*iso*-PrOH
2	THF (1.00 mL)	-	–80 °C	20 min	*iso*-PrOH
3[a]	MTBE (1.00 mL)	-	–80 °C	20 min	*iso*-PrOH
4	Diethylether (1.00 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–60 °C	20 min	*iso*-PrOH
5[b]	*n*-Pentan (1.00 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °C → –30 °C	1 h	Wasser
6[b]	*n*-Pentan (1.00 mL)	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °C → –30 °C	1 h	Wasser

[a] Nach Zugabe von *iso*-PrOH bildete sich ein farbloser Feststoff. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde dieser ebenfalls in ein NMR Röhrchen überführt und in $CDCl_3$ gelöst.
[b] Nach Zugabe des Abfang-Reagenzes wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit Diethylether (3 x 2 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein Teil des erhaltenen farblosen öligen Rohprodukts in ein NMR-Röhrchen überführt und in $CDCl_3$ gelöst.

Die einzelnen entstandenen Isomere wurden nicht voneinander getrennt. Dennoch konnten die NMR-Verschiebungen der protonierten Monoadditionsprodukte **273** – **274** mit Hilfe von 2D-NMR Spektren zugeordnet werden.

273

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.91 (s, 9H; CC*H*$_3$), 1.32 (m, 2H; CH_3C–C*H*$_2$), 1.62 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.69 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.98 (m, 2H; CH_3C–CH_2–C*H*$_2$), 2.07 (m, 4H; 2x C*H*$_2$), 4.72 (d, $^3J_{HH}$ = 11.9 Hz, 2H; C=C*H*$_2$), 5.12 (m, 1H; $(CH_3)_2C$=C*H*) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 25.7 (s, 1C, (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 26.5 (s, 1C; *C*H$_2$), 29.3 (s, 3C; C*C*H$_3$), 31.2 (s, 1C; CH_3C–CH_2–*C*H$_2$), 36.3 (s, 1C, *C*H$_2$), 42.4 (s, 1C; CH_3C–*C*H$_2$), 108.2 (s, 1C; C=*C*H$_2$), 124.3 (s, 1C; $(CH_3)_2$C=C*H*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.62 min); *m*/*z* (%): 194 (13) [$(M)^{+\cdot}$], 151 (6) [$(M–3Me+H)^+$], 138 (8) [$(M–C_4H_7)^+$], 123 (30) [$(M–C_5H_{10})^+$], 109 (15), 95 (36), 81 (28), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (71) [$(Bu)^+$].

***trans*-274**

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (s, 9H; CC*H*$_3$), 1.62 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.69 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.72 (s, 3H; C*H*$_3$–C=CH), 1.88 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; CH_3C–C*H*$_2$), 2.07 (m, 4H; 2x C*H*$_2$), 5.12 (m, 1H; $(CH_3)_2$C=C*H*), 5.22 (m, 1H; $(CH_3)_2$C=C*H*) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 23.6 (s, 1C; *C*H$_3$–C=CH), 25.7 (s, 1C, (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 26.6 (s, 1C; *C*H$_2$), 29.2 (s, 3C; C*C*H$_3$), 31.9 (s, 1C, *C*H$_2$), 41.7 (s, 1C; CH_3C–C*H*$_2$), 122.3 (s, 1C; $(CH_3)_2$C=*C*H), 124.5 (s, 1C; $(CH_3)_2$C=C*H*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.76 min); *m*/*z* (%): 194 (6) [$(M)^{+\cdot}$], 151 (18) [$(M–3Me+H)^+$], 138 (10) [$(M–C_4H_7)^+$], 123 (20) [$(M–C_5H_{10})^+$], 109 (27), 95 (25), 81 (14), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (58) [$(Bu)^+$].

***cis*-274**

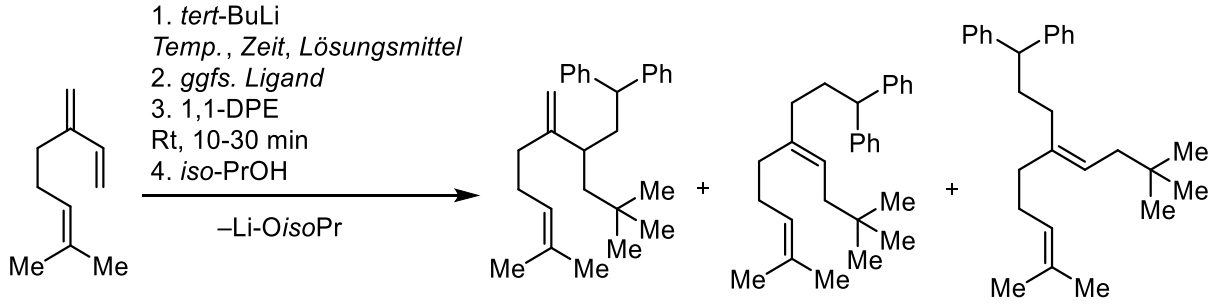
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (s, 9H; CC*H*$_3$), 1.59 (s, 3H; C*H*$_3$–C=CH), 1.62 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.69 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.88 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; $CH_3C–CH_2$), 2.07 (m, 4H; 2x C*H*$_2$), 5.12 (m, 1H; (CH$_3$)$_2$C=C*H*), 5.22 (m, 1H; (CH$_3$)$_2$C=C*H*) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.0 (s, 1C; *C*H$_3$–C=CH), 17.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 25.7 (s,1C, (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 26.7 (s, 1C; *C*H$_2$), 29.2 (s, 3C; CC*H*$_3$), 40.2 (s, 1C, *C*H$_2$), 41.9 (s, 1C; CH$_3$C–C*H*$_2$), 122.0 (s, 1C; (CH$_3$)$_2$C=*C*H), 124.5 (s, 1C; (CH$_3$)$_2$C=*C*H) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.76 min); *m*/*z* (%): 194 (6) [$(M)^{+\cdot}$], 151 (18) [$(M–3Me+H)^+$], 138 (10) [$(M–C_4H_7)^+$], 123 (20) [$(M–C_5H_{10})^+$], 109 (27), 95 (25), 81 (14), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (58) [$(Bu)^+$].

Elementaranalyse theor.: C: 86.52% H: 13.48%
Exp.: C: 86.6% H: 13.8%

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.19 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



53
$C_{10}H_{16}$
136.13 g/mol

278
$C_{28}H_{38}$
374.30 g/mol

***trans*-279**
$C_{28}H_{38}$
374.30 g/mol

***cis*-279**
$C_{28}H_{38}$
374.30 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. Myrcen (**53**, 0.14 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf *Temp.* gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde ggfs. ein *Ligand* und anschließend 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für weitere 10-30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend *iso*-Propanol hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein Teil des erhaltenen farblosen öligen Rohprodukts in ein NMR-Röhrchen überführt und in $CDCl_3$ gelöst. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.6.1 entnommen werden.

Tabelle 6.2.19: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Untersuchung der Regioselektivität der Initiation der anionischen Polymerisation von Myrcen mit Addition an 1,1-Diphenylethen.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Temp.
1	Diethylether (1.00 mL)	-	–80 °C
2	THF (1.00 mL)	-	–80 °C
3	MTBE (1.00 mL)	-	–80 °C

Die einzelnen Isomere konnten nicht mittels NMR-spektroskopie vollständig zugeordnet werden, sodass im Folgenden die Isomere nur angegeben, aber nicht zugeordnet werden.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 18.29 min); *m*/*z* (%): 180 (58) [((Ph–CH_2(CH_2)–Ph)+H)$^+$], 167 (100) [(Ph–CH_2–Ph)$^+$], 152 (18), 123 (10), 109 (22), 95 (11), 69 (71) [((CH_3)$_2$C=CHCH_2–H)$^+$], 57 (39) [(Bu)$^+$].

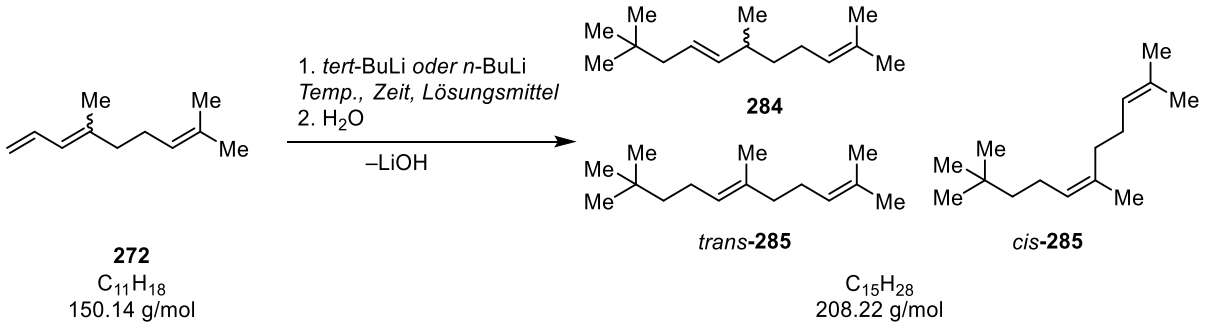
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 18.84 min); *m*/*z* (%): 374 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 289 (16) [(M–C_5H_{11}-CH_3)$^+$], 180 (100) [((Ph–CH_2(CH_2)–Ph)+H)$^+$], 167 (57) [(Ph–CH_2–Ph)$^+$], 152 (19), 91 (17), 69 (82) [((CH_3)$_2$C=CHCH_2–H)$^+$], 57 (89) [(Bu)$^+$].

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 18.93 min); *m*/*z* (%): 374 (3) [(M)$^{+\cdot}$], 289 (14) [(M–C_5H_{11}-CH_3)$^+$], 180 (100) [((Ph–CH_2(CH_2)–Ph)+H)$^+$], 167 (57) [(Ph–CH_2–Ph)$^+$], 152 (14), 91 (12), 69 (69) [((CH_3)$_2$C=CHCH_2–H)$^+$], 57 (74) [(Bu)$^+$].

6.2.8.2. DMNT

6.2.8.2.1. Screening der Monoaddition von Lithiumalkylen an DMNT

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.20 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



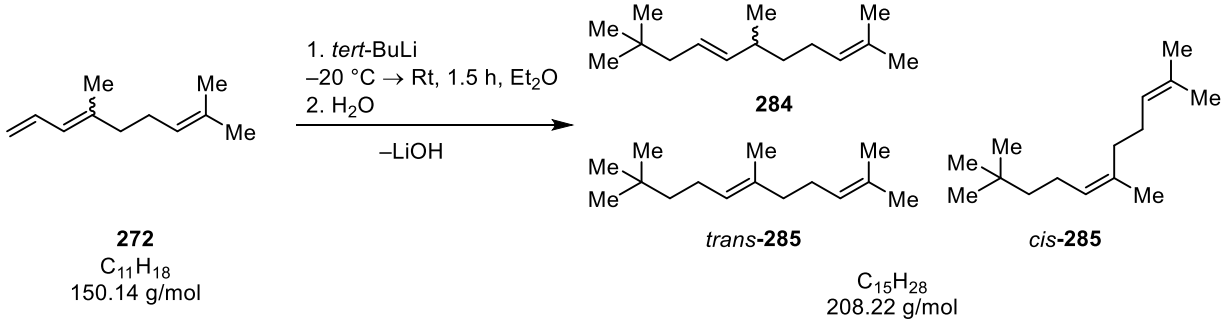
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *Lösungsmittel* vorgelegt. DMNT (**272**, 0.08 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und der Reaktionskolben auf *Temperatur* gekühlt. Ein *Lithiumalkyl* wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung ggfs. unter Aufwärmen für *Zeit* gerührt. In *Temperatur/Zeit-Intervallen* wurde währenddessen ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS der Reaktionsfortschritt analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.6.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.20: Durchgeführte Ansätze zum Screening der Addition von Lithiumalkylen an DMNT.

Nr.	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Lithiumalkyl	Temperatur/Zeit-Intervalle
1	Diethylether (0.50 mL)	–80 °C	45 min	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	45 min
2	THF (1.00 mL)	–80 °C → rt	2 h	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
3	Diethylether (1.00 mL)	–80 °C → rt	2 h	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
4	*n*-Pentan (1.00 mL)	–80 °C → rt	2 h	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
5	Toluol (1.00 mL)	–80 °C → rt	2 h	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt
6	*n*-Pentan (1.00 mL)	Rt	18 h	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 18 h
7	Toluol (1.00 mL)	0 °C	18 h	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.26 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 18 h
8	*n*-Pentan (1.00 mL)	–80 °C → rt	2 h	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	–60 °C, –40 °C, –10 °C, 0 °C, Rt

Die analytischen Daten der gebildeten Produkte sind Kapitel 6.2.8.2.2 zu entnehmen.

6.2.8.2.2. Synthese des protonierten ersten Carbolithiierungsproduktes der anionischen Polymerisation von DMNT



272
$C_{11}H_{18}$
150.14 g/mol

$C_{15}H_{28}$
208.22 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Diethylether (0.30 mL) vorgelegt. DMNT (**272**, 0.08 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemischt auf –20 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.26 mL, 1.9 M in Pentan, 0.05 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 1.5 h unter Aufwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Wasser (ca. 1 mL) wurde hinzugegeben, die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 3 mL). Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Isomeren-Gemisch von **284**-**285** als farbloses Öl erhalten.

Die einzelnen entstandenen Isomere wurden nicht voneinander getrennt. Dennoch konnten die NMR-Verschiebungen der protonierten Monoadditionsprodukte **284** – **285** mit Hilfe von 2D-NMR Spektren zugeordnet werden.

284

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (s, 9H; CC*H*$_3$), 0.97 (d, 3H; $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz; C*H*$_3$-C(H)(CH_2)(CH)), 1.28 (m, 2H; C*H*$_2$), 1.60 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.69 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.86 (dd, $^3J_{HH}$ = 0.7 Hz, 7.3 H, 2H; CH_3C–C*H*$_2$), 1.95 (m, 2H; C*H*$_2$), 2.06 (m, 2H; C*H*$_2$), 2.10 (m, 1H; CH_3-C(*H*)(CH_2)(CH), 5.11 (m, 1H; (CH_3)C=C*H*), 5.23 (m, 1H; CH_3C–CH_2-CH=C*H*), 5.39 (m, 1H; CH_3C–CH_2–C*H*=CH) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.6 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 21.1 (s, 1C; *C*H$_3$-C(H)(CH_2)(CH)), 23.2 (s, 1C; *C*H$_2$), 25.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 26.0 (s, 1C; C*H*$_2$), 29.3 (s, 3C; C*C*H$_3$), 30.9 (s, 1C; *C*CH$_3$), 31.9 (s, 1C; *C*H$_2$), 36.6 (s, 1C; CH_3-*C*(H)(CH_2)(CH), 37.3 (s, 1C; *C*H$_2$), 39.7 (s, 1C; *C*H$_2$), 47.2 (s, 1C; CH_3C–*C*H$_2$), 124.9 (s, 1C; (CH_3)$_2$C=*C*H), 125.6 (s, 1C; CH_3C–CH_2–*C*H=CH), 131.1 (s, 1C; (CH_3)$_2$*C*=CH), 138.6 (s, 1C; CH_3C–CH_2-CH=*C*H ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.69 min); *m*/*z* (%): 208 (5) [$(M)^{+\cdot}$], 193 (1) [$(M–Me)^+$], 123 (11) [$(M–BuCH_2CH_2)^+$], 109 (20), 95 (20), 83 (53), 69 (40) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (100) [$(Bu)^+$].

***cis*-284**

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (s, 9H; CC*H*$_3$), 1.20 (m, 2H; CH_3C–C*H*$_2$), 1.28 (m, 2H; C*H*$_2$), 1.60 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.69 (s, 6H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH + C*H*$_3$–C=CH), 1.95 (m, 2H; C*H*$_2$), 2.06 (m, 2H; C*H*$_2$), 5.11 (m, 1H; (CH_3)C=C*H*) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.6 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 23.2 (s, 1C; *C*H$_2$), 23.4 (s, 1C; *C*H$_3$–C=CH), 25.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 26.6 (s, 1C; C*H*$_2$), 29.3 (s, 3C; C*C*H$_3$), 30.4 (s, 1C; *C*CH$_3$), 31.9 (s, 1C; *C*H$_2$), 37.3 (s, 1C; *C*H$_2$), 39.7 (s, 1C; *C*H$_2$), 44.2 (s, 1C; CH_3C–*C*H$_2$), 124.4 (s, 1C; C=*C*H), 126.1 (s, 1C; C=*C*H), 131.5 (s, 1C; (CH_3)$_2$*C*=CH), 134.5 (s, 1C; CH_3–*C*=CH) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.86 min); *m*/*z* (%): 208 (7) [$(M)^{+\cdot}$], 193 (3) [$(M–Me)^+$], 165 (14), 123 (26) [$(M–BuCH_2CH_2)^+$], 109 (9), 95 (10), 83 (31), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (51) [$(Bu)^+$].

***trans*-284**

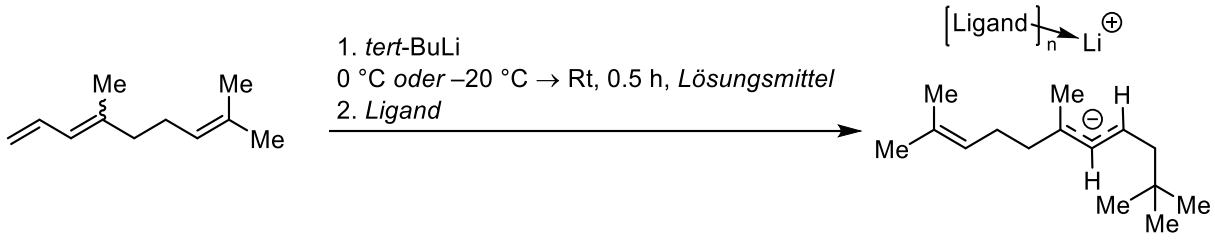
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (s, 9H; CC*H*$_3$), 1.20 (m, 2H; CH_3C–C*H*$_2$), 1.28 (m, 2H; C*H*$_2$), 1.60 (s, 6H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH + C*H*$_3$–C=CH), 1.69 (s, 3H; (C*H*$_3$)$_2$C=CH), 1.95 (m, 2H; C*H*$_2$), 2.06 (m, 2H; C*H*$_2$), 5.11 (m, 1H; (CH_3)C=C*H*) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.9 (s, 1C; *C*H$_3$–C=CH), 17.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 23.2 (s, 1C; *C*H$_2$), 25.7 (s, 1C; (*C*H$_3$)$_2$C=CH), 26.8 (s, 1C; C*H*$_2$), 29.3 (s, 3C; C*C*H$_3$), 30.4 (s, 1C; *C*CH$_3$), 31.9 (s, 1C; *C*H$_2$), 37.3 (s, 1C; *C*H$_2$), 39.7 (s, 1C; *C*H$_2$), 44.2 (s, 1C; CH_3C–*C*H$_2$), 124.4 (s, 1C; C=*C*H), 125.3 (s, 1C; C=*C*H), 131.3 (s, 1C; (CH_3)$_2$*C*=CH), 134.4 (s, 1C; CH_3–*C*=CH) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 8.06 min); *m*/*z* (%): 208 (9) [$(M)^{+\cdot}$], 193 (4) [$(M–Me)^+$], 165 (16), 123 (43) [$(M–BuCH_2CH_2)^+$], 109 (8), 95 (8), 83 (55), 69 (100) [$((CH_3)_2C=CHCH_2–H)^+$], 57 (61) [$(Bu)^+$].

6.2.8.2.3. Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von DMNT

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.21 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



272
$C_{11}H_{18}$
150.14 g/mol

CX

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. DMNT (**272**, 0.08 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemischt auf 0 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.26 mL, 1.9 M in Pentan, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 Minuten bei *Temperatur* gerührt. Anschließend wurde ggfs. ein *Ligand* zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei –80 °C gelagert. Alle Ansätze außer Nr. 11 wurden anschließend mit *n*-Pentan überschichtet und erneut bei –80 °C gelagert. In Abbildung 6.2.24 ist die erhaltene Festkörperstruktur gezeigt.

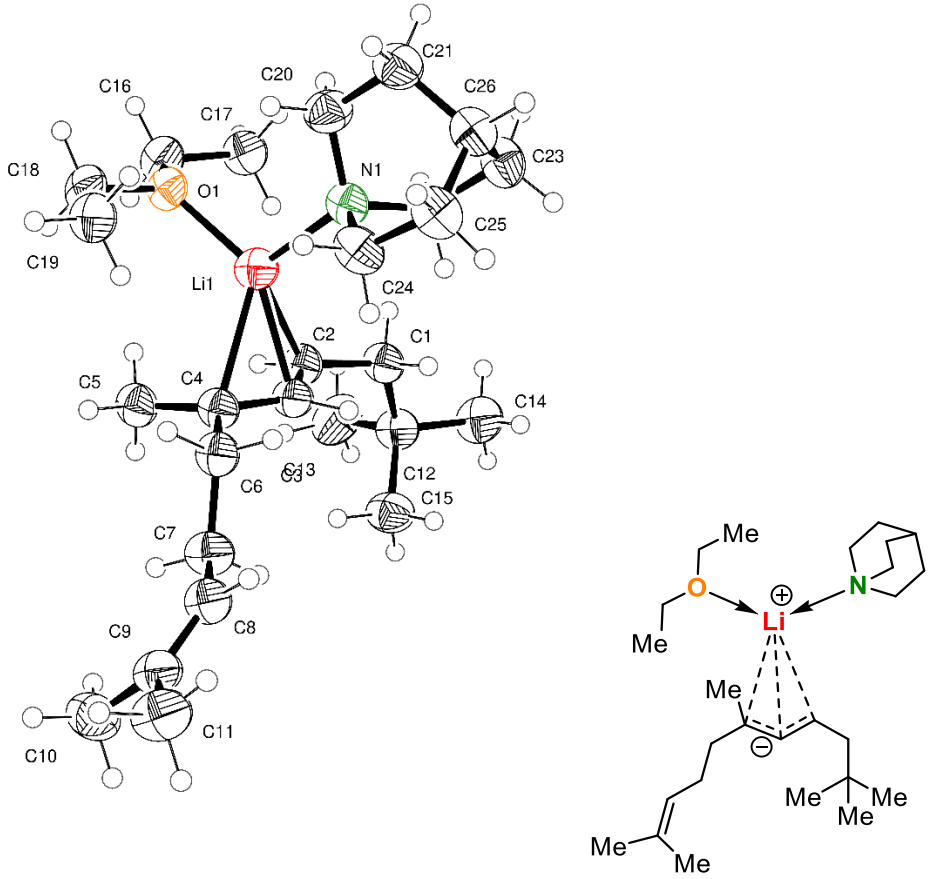


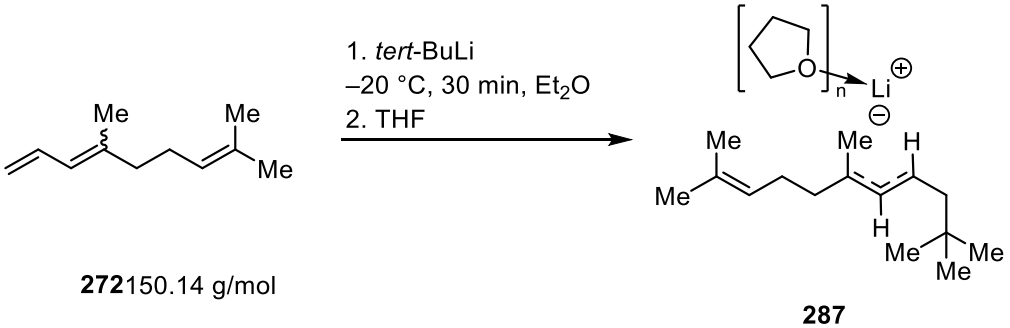
Abbildung 6.2.24: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **286**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **286** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

Tabelle 6.2.21: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von DMNT.

Nr.	Lösungsmittel	Temp.	Ligand	Kristallisation von … nach …
1	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	-	-
2	MTBE (0.50 mL)	0 °C		
3	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	THF (0.12 mL, 1.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
4	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	DME (0.11 mL, 1.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
5	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	(*R*,*R*)-TMCDA (0.09 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
6	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	PMDTA (0.10 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
7	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	TMEDA (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
8	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	Me_6TREN (0.14 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
9[a]	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	12-Krone-4 (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
10	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	**163** (0.13 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
11	Diethylether (0.50 mL)	0 °C	Chinuclidin (0.17 g, 1.50 mmol, 3.00 Äq.)	**286**, 2 d
12	Diethylether (0.30 mL)	–20 °C → Rt	1,2-Dimethoxyethan (0.12 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.)	-
13	Diethylether (0.30 mL)	–20 °C → Rt	Dimethoxymethan (0.11 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.)	-
14	Diethylether (0.30 mL)	–20 °C → Rt	Diglyme (0.14 mL, 1.00 mmol, 2.00 Äq.)	
15	Diethylether (0.30 mL)	–20 °C → Rt	DME (0.11 mL, 1.50 mmol, 1.00 Äq.)	-
16	Diethylether (0.30 mL)	–20 °C → Rt	(*R*,*R*)-TMCDA (0.09 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	
17	Diethylether (0.30 mL)	–20 °C → Rt	TMEDA (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 Äq.)	

[a] Zugabe von 12-Krone-4 erfolgte bei –80 °C.

6.2.8.2.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen der aktiven Intermediate des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von DMNT



272150.14 g/mol

287

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Diethylether (0.50 mL) vorgelegt. DMNT (**272**, 0.08 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemischt auf –20 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.26 mL, 1.9 M in Pentan, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde THF (**3** 0.12 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und 0.30 mL der Reaktionslösung in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben. Zusätzlich wurden 0.30 mL Toluol-d_8 hinzugegeben und NMR-spektroskopisch analysiert.

In den Tieftemperaturspektren (–30 °C) wurden doppelte Signalsätze beobachtet. Die Aufspaltung der Signale wird auf das *cis*- und *trans*-Isomer der Verbindung **287** zurückgeführt. Es wird ein Verhältnis von *trans*:*cis*-Isomer von 3:1 beobachtet. Die Isomerie führt zu verbreiterten Signalen bei Raumtemperatur. In der folgenden Beschreibung wurden nur die Signale des Hauptisomers zugeordnet.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 1.11 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.70 (s, 3H; CHCCH_3), 1.75 (s, 3H; =C(CH_3)$_2$), 1.81 (s, 3H; =C(CH_3)$_2$), 2.16 (m, 2H; CH_2CHCH), 2.27 (m, 2H; CH$_2$CH_2CH), 2.33 (m, 2H; CH_2CH$_2$CH), 2.40 (m, 1H; CH$_2$C*H*CH), 5.48 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.5 Hz, 1H; CH$_2$CH$_2$C*H*), 6.08 (d, $^{3}J_{HH}$ = 12.6 Hz, 1H; CH$_2$CHC*H*) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 17.2 (s, 1C; CHC(*C*H$_3$)CH$_2$), 17.8 (s, 1C; CH=C(*C*H$_3$)$_2$), 26.0 (s, 1C; CH=C(*C*H$_3$)$_2$), 29.4 (s, 3C; C(*C*H$_3$)$_3$), 31.1 (s, 1C; CH$_2$*C*H$_2$CH), 33.2 (s, 1C; *C*(CH$_3$)$_3$), 42.5 (s, 1C; *C*H$_2$CH$_2$CH), 51.2 (s, 1C; *C*H$_2$CHCH), 54.1 (s, 1C; CH$_2$*C*HCH), 69.5 (s, 1C; CH*C*(CH$_3$)CH$_2$), 127.2 (s, 1C; *C*H=C(CH$_3$)$_2$), 128.7 (s, 1C; CH=*C*(CH$_3$)$_2$), 141.91 (s, 1C; CH$_2$CH*C*H) ppm.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = –0.77 (s, 1Li) ppm

Verbindung **286** wurde wie in Kapitel 6.2.8.2.3 beschrieben hergestellt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde mit *n*-Pentan (ca. 2 mL) gewaschen und anschließend in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde in ein ausgeheiztes *Young-Tube* NMR überführt und NMR spektroskopisch analysiert. Da ein unübersichtliches ^{1}H-Spektrum erhalten wurde, wird hier auf die genaue Zuordnung der Signale verzichtet. Ersatzweise ist in das ^{1}H-Spektrum mit Zuordnung der wichtigsten Signale gezeigt.

^{7}Li-NMR (233 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = –1.03 (s, 1Li) ppm

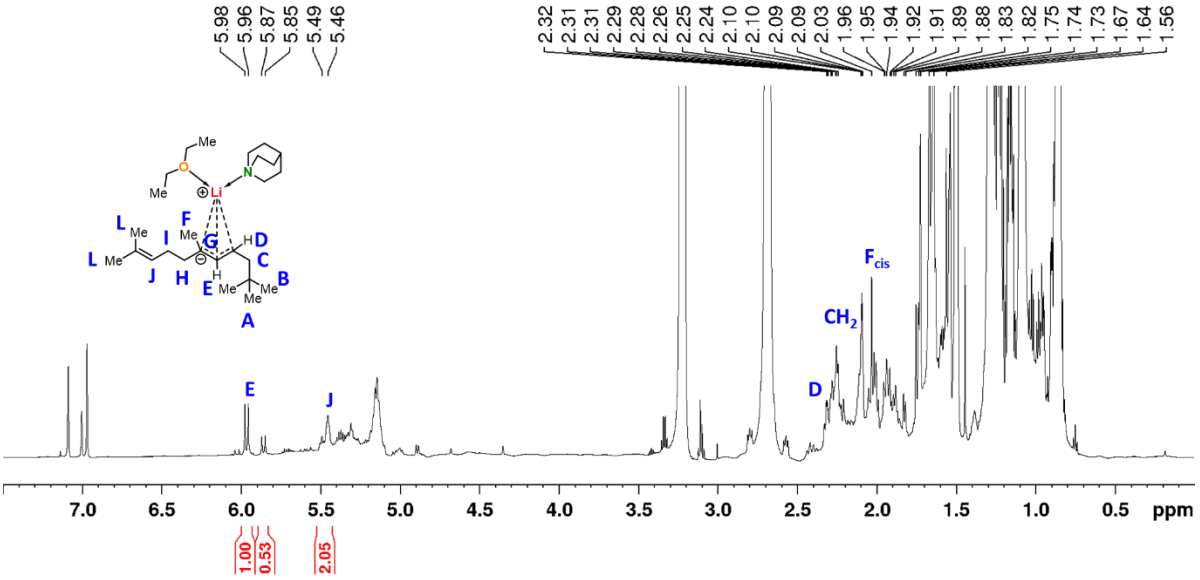
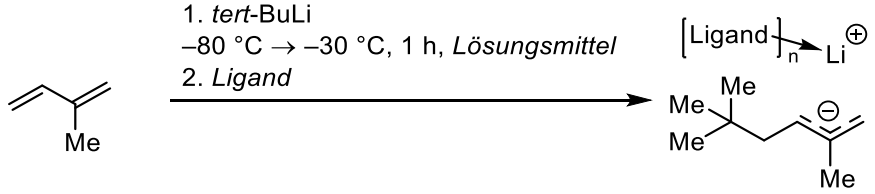


Abbildung 6.2.25: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **286** (Toluol-d_8, –30 °C).

6.2.8.3. Isopren

6.2.8.3.1. Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von Isopren

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.22 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



23
C_5H_8
68.06 g/mol

EC

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. Isopren (**23**, 0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 1 h unter Aufwärmen auf –30 °C gerührt. Anschließend wurde ggfs. ein *Ligand* hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde ggfs. mit *n*-Pentan überschichtet und anschließend bei –80 °C gelagert. In Abbildung 6.2.26-Abbildung 6.2.27 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen gezeigt.

Tabelle 6.2.22: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von Isopren.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Überschichtet mit *n*-Pentan	Kristallisation von … nach …
1[a]	Diethylether (0.30 mL)	-	x	-
2	Diethylether (0.30 mL)	THF (ca. 0.2 mL)	x	-
3[a]	MTBE (0.30 mL)	-	x	-
4	Diethylether (0.20 mL)	THF (0.25 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.)	-	**293**, 4 Wochen
5	Diethylether (0.20 mL)	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	**297**, 1 d
6	Diethylether (0.20 mL)	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	-
7[b]	Diethylether (0.20 mL)	DME (0.20 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.)	-	farbloser Feststoff
8[b]	Diethylether (0.20 mL)	DME (0.20 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) + Diethylether (ca. 0.10 mL)	x	farbloser Feststoff

[a] Nach Beendigung der Rührzeit wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die analytischen Daten des Hauptisomers des gebildeten protonierten Monoadditionsprodukts (**291/292**) sind im Folgenden aufgeführt.
[b] Ein farbloser kristalliner Feststoff konnte erhalten werden, der jedoch nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet war.

291/292

GC/EI-MS Methode D (70 eV, t_R = 2.94 min); *m*/*z* (%): 126 (51) [$(M)^{+\cdot}$], 111 (32) [$(M–Me)^+$], 70 (87), 57 (100) [$(Bu)^+$].

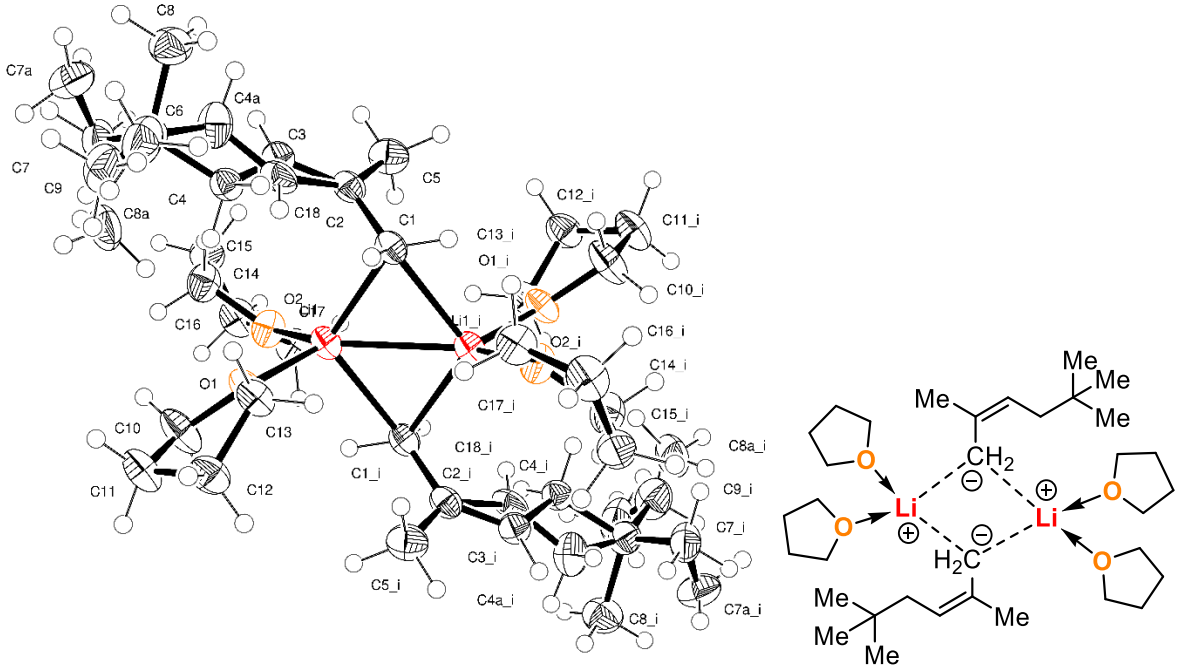


Abbildung 6.2.26: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **293**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **293** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des carbanionischen Substituenten: Part mit C4 0.921(4), Part mit C4A 0.079(4); i 2–x, 1–y, –z.

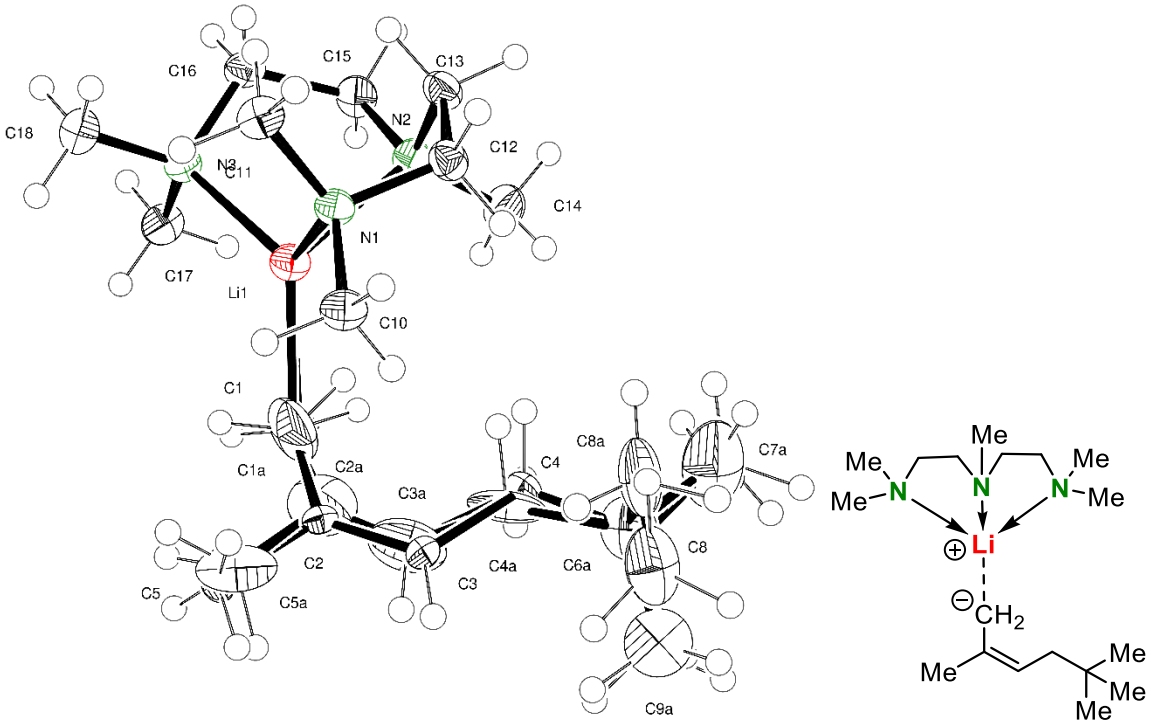
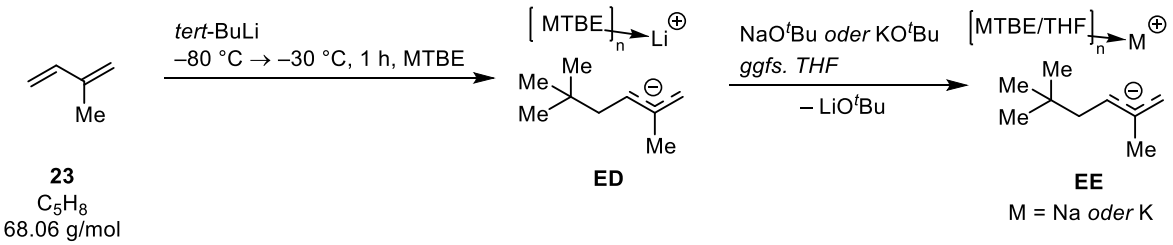


Abbildung 6.2.27: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **294**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **294** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnung des carbanionischen Restes: Part mit C1 0.806(4), Part mit C1A 0.194(4).

Die Verbindungen **293** und **294** wurden zusätzlich auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Kristalle mittels einer inerten Filterkanüle von ihrer Mutterlauge getrennt und mit trockenem *n*-Pentan bei –80 °C gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst und in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben. Die erhaltene Verbindung zeigt die Protonierung der Allyl-Einheit, im Vergleich zu Literaturdaten.[109] Aufgrund von verschiedenen Isomeren wird hier auf eine Zuordnung verzichtet.

6.2.8.3.2. Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von Isopren mit schweren Alkalimetall-Homologen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.23 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde MTBE (1.00 mL) vorgelegt. Isopren (**23**, 0.40 mL, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-

Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 1 h unter Aufwärmen auf –30 °C gerührt. Zusätzlich wurden vier ausgeheizte Schlenkkolben vorbereitet, in denen jeweils ein *Alkalimetallalkoxid* vorgelegt wurde. Der Kolben wurde dreimal sekuriert und anschließend wurde die Reaktionslösung des Isoprenyllithiums zugegeben. In zwei Kolben wurde zusätzlich THF (ca. 0.1 mL) zugegeben und die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Die Kolben wurden bei –80 °C gelagert.

In Abbildung 6.2.28 ist die erhaltene Festkörperstruktur gezeigt.

Tabelle 6.2.23: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von Isopren mit schweren Alkalimetall-Homologen.

Nr.	Alkalimetallalkoxid	Zugabe THF	Kristallisation von … nach …
1	NaO^{t}Bu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x	-
2	NaO^{t}Bu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	-
3	KO^{t}Bu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x	-
4	KO^{t}Bu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	**296**, 1 d

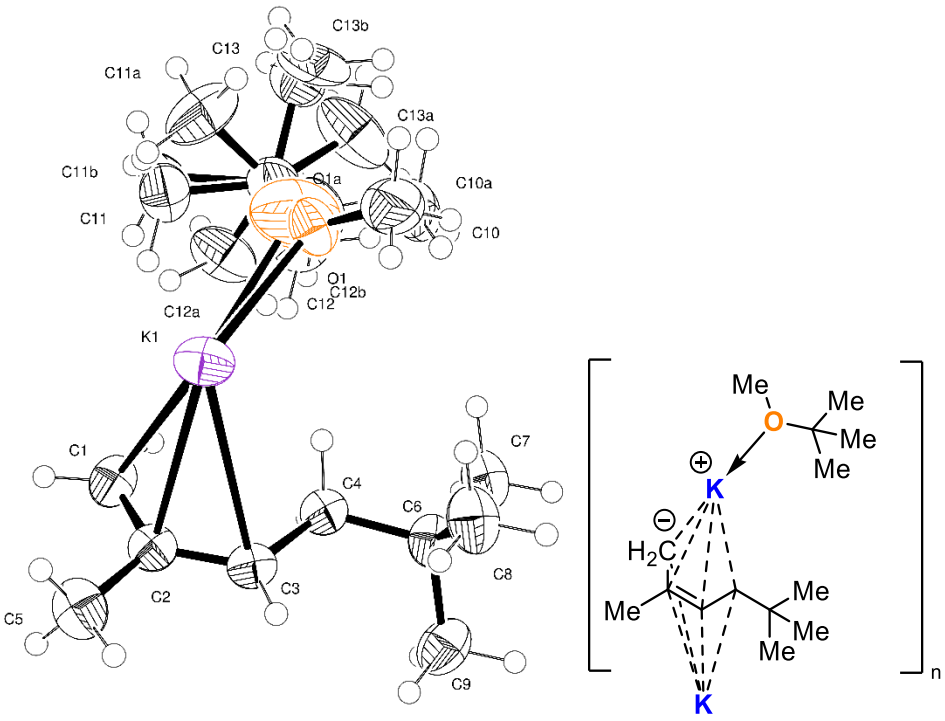


Abbildung 6.2.28: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **296**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **296** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit O1 0.85(2), Part mit O1A 0.15(2).

Die Verbindung **296** wurde zusätzlich auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Kristalle mittels einer inerten Filterkanüle von ihrer Mutterlauge getrennt und mit trockenem *n*-Pentan bei –80 °C gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle in Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst und in ein ausgeheiztes *Young-Tube*-NMR gegeben. Die erhaltene Verbindung zeigt die Protonierung der Allyl-Einheit, im Vergleich zu Literaturdaten.[109]

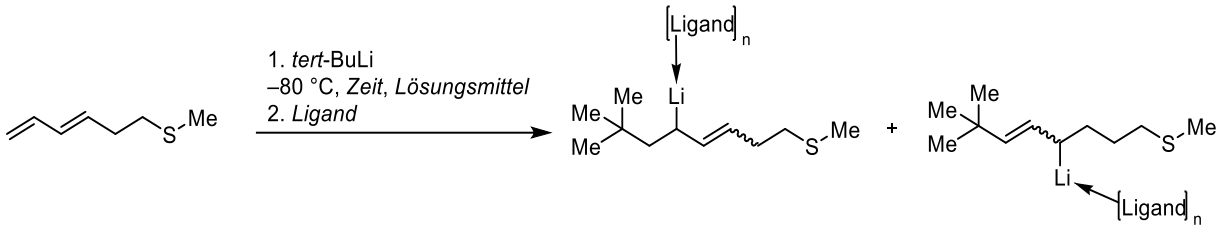
^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 0.91 (s, 9H; C(CH_3)$_3$), 1.07 (s, 9H; OC(CH_3)$_3$), 1.54 (s, 2H; CH-C(CH$_3$)-CH_3), 1.71 (s, 3H; CH-C(CH_3)-CH$_3$), 1.90 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, (CH$_3$)$_3$C-CH_2), 3.03 (s, 3H; OCH$_3$), 5.29 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, C*H*-C(CH_3)-CH$_3$) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Toluol-d_8, –30 °C): δ = 17.5 (s, 1C; CH-C(CH_3)-CH_3), 26.0 (s, 1C; CH-C(CH_3)-CH_3), 26.7 (s, 3C; OC(CH_3)$_3$), 29.1 (s, 3C; CCH_3), 41.9 (s, 1C; (CH_3)$_3$C-CH_2), 48.8 (s, 1C; OCH_3), 71.9 (s, 1C; OC(CH_3)$_3$), 121.9 (s, 1C; CH-C(CH)-CH_3), 132.3 (s, 1C; CH-C(CH_3)-CH_3) ppm.

6.2.8.4. MTHD

6.2.8.4.1. Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von MTHD

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.24 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



271
$C_7H_{12}S$
128.07 g/mol

EF
$C_{11}H_{22}S$
186.14 g/mol

EG
$C_{11}H_{22}S$
186.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. MTHD (**271**, 0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine *Zeit* unter Aufwärmen gerührt. Anschließend wurde ggfs. ein *Ligand* hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde ggfs. mit *n*-Pentan überschichtet und anschließend bei –80 °C gelagert. In keinem der durchgeführten Ansätze konnte eine Kristallisation beobachtet werden.

Tabelle 6.2.24: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation des aktiven Intermediats des ersten Carbolithiierungsschrittes der anionischen Polymerisation von MTHD.

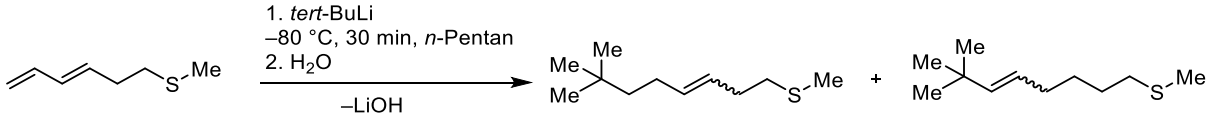
Nr.	Lösungsmittel	Zeit	Ligand	Überschichtet mit *n*-Pentan
1[a]	MTBE (0.30 mL)	30 min	-	x
2	MTBE (0.20 mL)	30 min	-	-
3[a]	Diethylether (0.20 mL)	30 min	-	-
4	Diethylether (0.20 mL)	30 min	THF (ca. 0.1 mL)	-
5	Diethylether (0.30 mL)	2 h	(*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x
6	Diethylether (0.30 mL)	2 h	PMDTA (0.21 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x
7	Diethylether (0.30 mL)	1 h	THF (ca. 0.1 mL)	x

[a] Nach Beendigung der Rührzeit wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die analytischen Daten des Hauptisomers des gebildeten protonierten Monoadditionsprodukts (**275/276**) sind im Folgenden aufgeführt.

275/276:

GC/EI-MS Methode D (70 eV, t_R = 6.92 min); *m*/*z* (%): 186 (14) [$(M)^{+\cdot}$], 171 (40) [$(M–Me)^+$], 129 (100) [$(M–Bu)^+$], 123 (12), 115 (12) [$(M–C_5H_{11})^+$], 82 (47), 67 (8), 57 (64) [$(Bu)^+$].

6.2.8.4.2. Addition von *tert*-Butyllithium an MTHD in *n*-Pentan



271
$C_7H_{12}S$
128.07 g/mol

275
$C_{11}H_{22}S$
186.14 g/mol

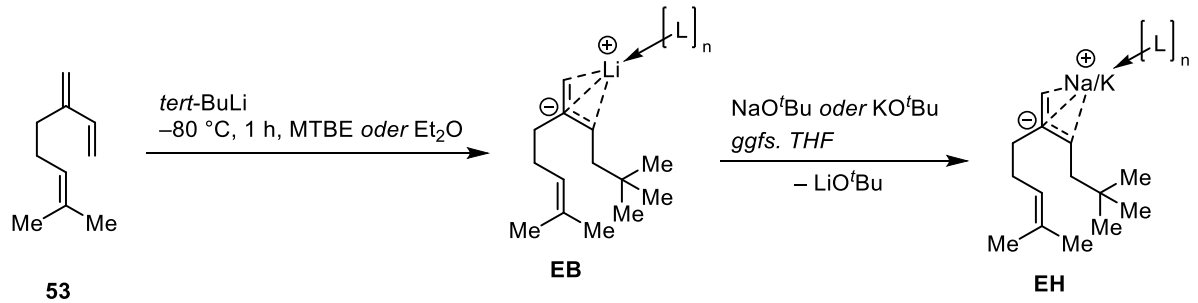
276
$C_{11}H_{22}S$
186.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. MTHD (**271**, 0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.6.1 entnommen werden.

6.2.8.5. Schwere Alkalimetalle

6.2.8.5.1. Kristallisation von aktiven Intermediaten von anionischen Polymerisationen mit schweren Alkalimetallhomologen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.15 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



53
$C_{10}H_{16}$
136.13 g/mol

EB

EH

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lösungsmittel* vorgelegt. Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für eine Stunde gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben wurde ein *Alkalimetallalkoxid* vorgelegt und der Kolben dreimal sekuriert. Die Reaktionslösung wurde zu dem Alkalimetallakoxid gegeben, sodass eine klare Lösung entstand. Zu der Lösung wurde ggfs. *THF* (ca. 0.20 mL) gegeben und die Lösung wurde *ggfs.* mit *n*-Pentan überschichtet und bei –80 °C gelagert. In keinem der beschriebenen Ansätze konnte eine Kristallisation beobachtet werden.

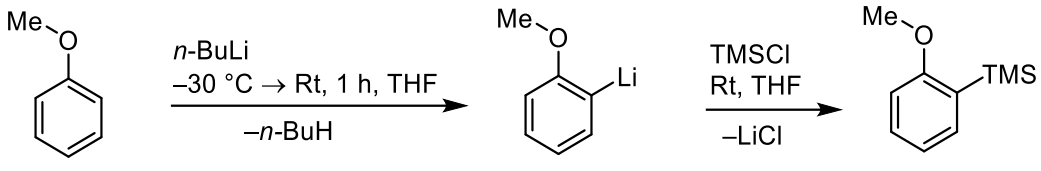
Tabelle 6.2.25: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation von aktiven Intermediaten von anionischen Polymerisationen mit schweren Alkalimetallhomologen.

Nr.	Lösungsmittel	Monomer	Alkalimetall-alkoxid	THF	Überschichtet?	Kristallisation von … nach …
5	MTBE (1.00 mL)	Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	NaO*t*Bu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	x	-
6	MTBE (1.00 mL)	Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	KO*t*Bu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	-	-
7	MTBE (0.25 mL)	Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	NaO*t*Bu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	x	-
8	MTBE (0.25 mL)	Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	KO*t*Bu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	-	-	-
9	Et_2O (0.25 mL)	Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	NaO*t*Bu (0.10 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x	x	-
10	Et_2O (0.25 mL)	Myrcen (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	KO*t*Bu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	x	-	-

6.2.9. Funktionelle Initiatoren

6.2.9.1. Synthese der funktionellen Initiatoren

6.2.9.1.1. Synthese des (2-Methoxyphenyl)lithiums (323)



322
C_7H_8O
108.14 g/mol

323
C_7H_7LiO
114.07 g/mol

326
$C_{10}H_{16}SiO$
180.10 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Anisol (**322**, 0.11 mL; 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (1.00 mL) vorgelegt und auf –30 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (**28**, 0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde unter Aufwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Zur Kontrolle des Erfolgs der Reaktion wurde anschließend ein kleiner der Teil der Reaktionslösung in ein mit einigen Tropfen TMSCl präpariertes GC-Vial gegeben und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei –80 °C gelagert und am nächsten Tag konnten Kristalle der Verbindung **335** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 6.2.29 ist die erhaltene Festkörperstruktur gezeigt. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.7.1.1 zu entnehmen.

326:

GC-EI/MS Methode A (70 eV, t_R = 6.82 min (Säule B)); *m/z* (%): 180 (23) [$(M)^{+\cdot}$], 165 (57) [$(M–Me)^+$], 135 (100) [$(M–3Me)^+$], 91 (19), 59 (13).

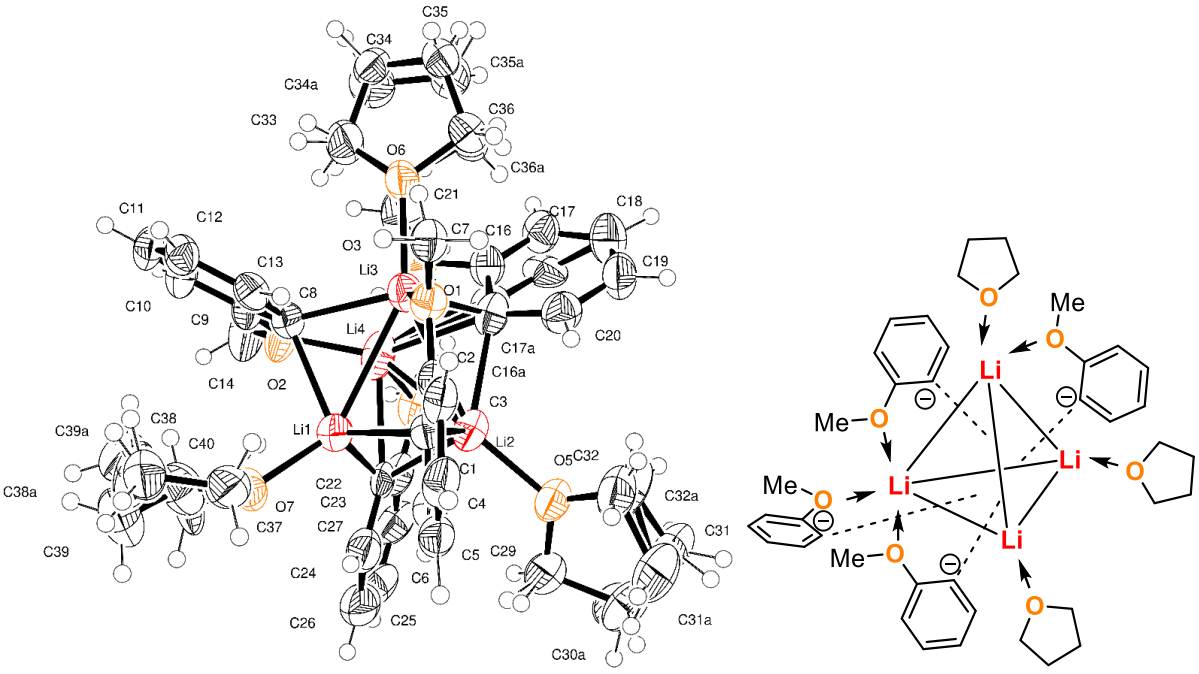
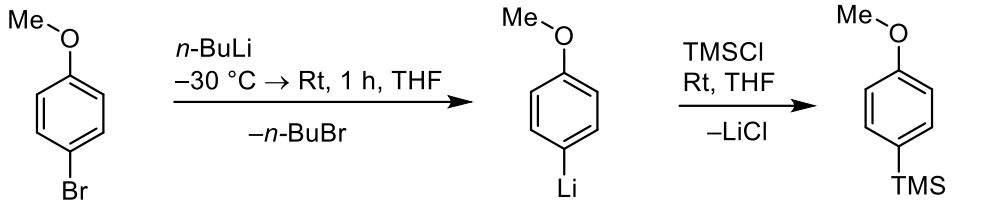


Abbildung 6.2.29: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **335**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **335** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen der Ether: Part mit C32 0.52(2), Part mit C32A 0.48(2); Part mit C36 0.65, Part mit C36A 0.45; Part mit C40 0.608(16), Part mit C40A 0.392(16). Fehlordnungen des carbanionischen Restes: Part mit O3 0.799(4), Part mit O3A 0.201(4); Part mit O4 0.799(4).

6.2.9.1.2. Synthese des (4-Methoxyphenyl)lithiums (325)



324
C_7H_7BrO
185.97 g/mol

325
C_7H_7LiO
114.07 g/mol

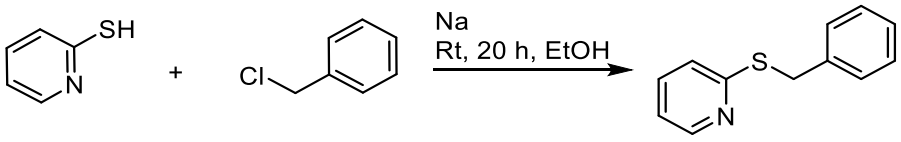
327
$C_{10}H_{16}SiO$
180.10 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1-Brom-4-Methoxybenzol (**324**, 0.13 mL; 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (1.00 mL) vorgelegt und auf –30 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (**28**, 0.44 mL, 2.5 M in Hexan, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde unter Aufwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Zur Kontrolle des Erfolgs der Reaktion wurde anschließend ein kleiner der Teil der Reaktionslösung in ein mit einigen Tropfen TMSCl präpariertes GC-Vial gegeben und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei –80 °C gelagert, es konnte keine Kristallbildung beobachtet werden.

327:

GC-EI/MS Methode A (70 eV, t_R = 7.22 min (Säule B)); *m*/*z* (%): 180 (38) [$(M)^{+\cdot}$], 165 (100) [$(M–Me)^+$], 135 (16) [$(M–3Me)^+$], 122 (14), 91 (9).

6.2.9.1.3. Synthese des 2-(Benzylthio)pyridins (308)



448
C_5H_5NS
111.17 g/mol

449
C_7H_7Cl
126.58 g/mol

308
$C_{12}H_{11}NS$
201.29 g/mol

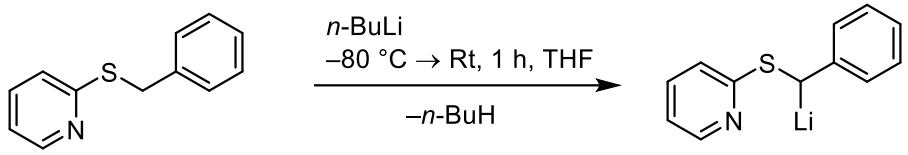
Natrium (0.35 g, 15.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem Rundkolben zu Ethanol (30.00 mL) hinzugegeben und für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Mercaptopyridin (**448**, 1.44 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Ethanol (25.00 mL) gelöst und mit einem Tropftrichter zur Natriumethanolat-Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Benzylchlorid (**449**, 1.73 mL, 15.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Suspension für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dann mit Wasser (50.00 mL) versetzt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (6 x 50 mL) extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und das Rohprodukt von **308** als gelbes Öl (2.73 g, 13.56 mmol, 90%) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[425]

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.44 (s, 2H; S-C*H*$_2$-C$_{Ar}$), 6.99 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.4, 5.0, 1.1 Hz, 1H; C*H*$_{Ar}$), 7.31 – 7.12 (m, 4H; C*H*$_{Ar}$), 7.41 – 7.32 (m, 2H; C*H*$_{Ar}$), 7.47 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.1, 7.3, 1.9 Hz, 1H; C*H*$_{Ar}$), 8.44 (ddd, $^3J_{HH}$ = 5.0, 1.9, 0.9 Hz, 1H; C*H*$_{Ar}$), ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.82 (s, 1C; S-*C*H_2-Ar), 119.88 (s, 1C; C_{Py}), 122.52 (s, 1C; C_{Py}), 127.32 (s, 1C; C_{Ar}), 128.65 (s, 2C; C_{Ar}), 129.11 (s, 2C; C_{Ar}), 136.67 (s, 1C; C_{Py}), 137.74 (s, 1C; C_{Ar}), 148.99 (s, 1C; C_{Py}), 158.77 (s, 1C; C_{Py}) ppm.

GC-EI/MS Methode A (70 eV, t_R = 10.67 min (Säule B)); *m*/*z* (%): 201 (61) [$(M)^{+\cdot}$], 124 (9) [$(M–C_5H_4N+H)^+$], 91 (68) [$(C_7H_7)^+$], 79 (18).

6.2.9.1.4. Synthese des (Phenyl(pyridin-2-ylthio)methyl)lithiums (303)



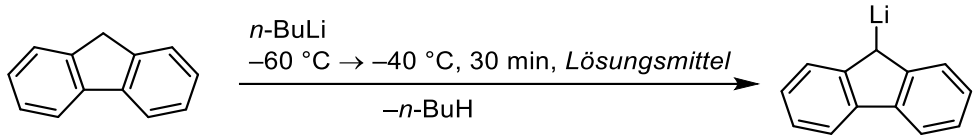
308
$C_{12}H_{11}NS$
201.29 g/mol

303
$C_{12}H_{10}LiNS$
207.07 g/mol

Einer Vorschrift von Rana Seymen folgend, wurde 2-(Benzylthio)pyridin (**308**, 0.10 g, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in einem ausgeheizten Schlenkkolben in THF (0.5 mL) vorgelegt. Bei −80 °C wurde *n*-Butyllithium (0.22 mL, 2.5 M in Hexan, 0.55 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für eine Stunde unter Aufwärmen auf Raumtemperatur gerührt und *in situ* für weitere Reaktionen verwendet.

6.2.9.1.5. Synthese der Fluorenyllithium-Initiatoren

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.26 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



336
$C_{13}H_{10}$
166.08 g/mol

450
$C_{13}H_9Li$
172.09 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 9H-Fluoren (**336**, 0.16 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem *Lösungsmittel* vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –60 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (**28**, 0.44 mL, 2.5 M in Hexan, 1.10 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren über 30 Minuten auf –40 °C aufgewärmt und anschließend ggfs. mit *n*-Pentan überschichtet und bei –80 °C gelagert. In Abbildung 6.2.30 und Abbildung 6.2.31 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen gezeigt. Die Diskussion der Strukturen ist Kapitel 4.7.1.3 zu entnehmen.

Tabelle 6.2.26: Übersicht über durchgeführte Experimente zur Synthese der Fluorenyllithium-Initiatoren.

Nr.	Lösungsmittel	Überschichtet?	Kristallisation von …
1	THF (3.00 mL)	-	**338**
2[a]	Et_2O (3.00 mL)	x	**339**

[a] Nachdem sich die literaturbekannten Kristalle des Fluorenyllithiums mit Diethylether bildeten, wurde die Mutterlauge mittels einer inerten Filterkanüle entfernt und bei –30 °C Dimethylether (3.50 mL) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde erneut bei –80 °C gelagert.

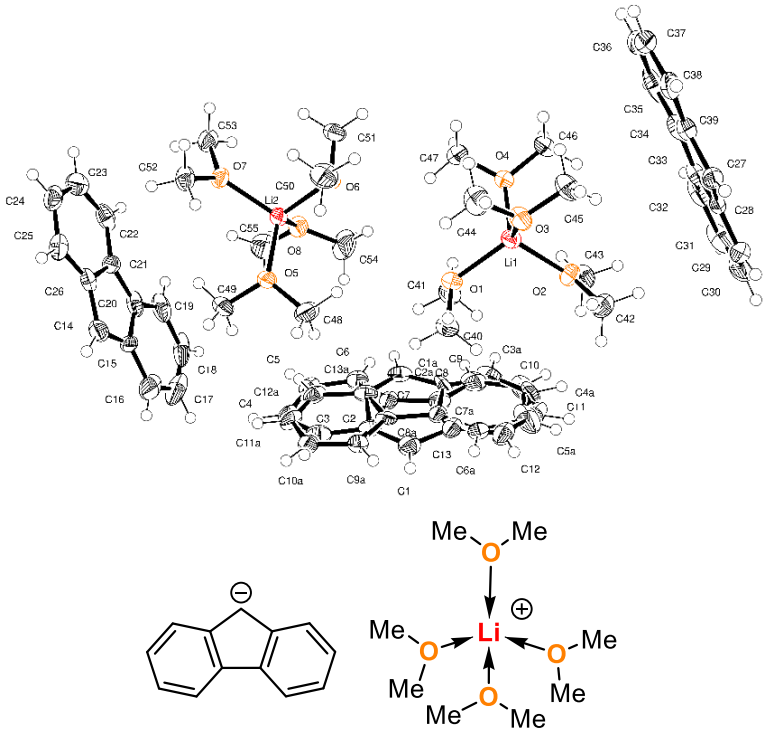
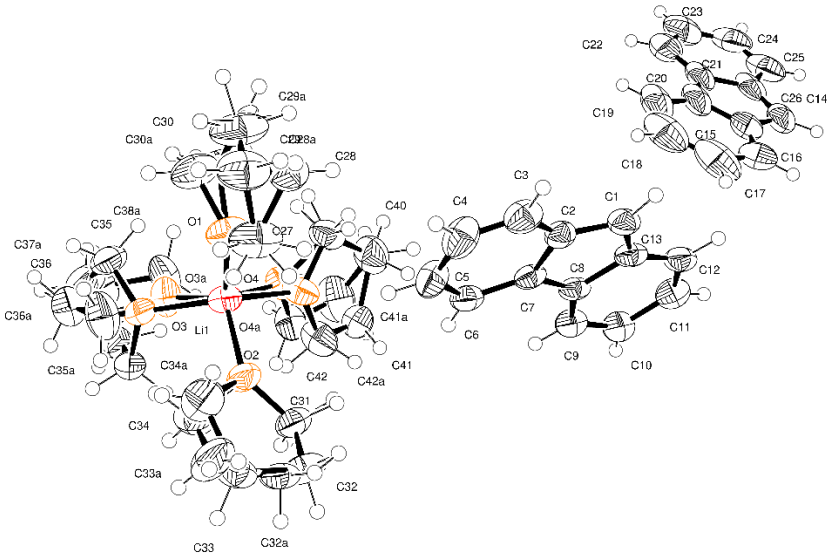


Abbildung 6.2.30: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **339**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **339** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnung des carbanionischen Restes: Part mit C1 0.602(3), Part mit C1A 0.398(3); Part mit C15 0.5, Part mit C32 0.5.



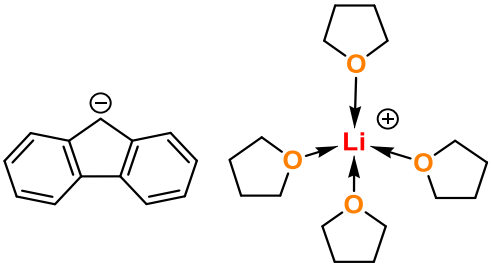
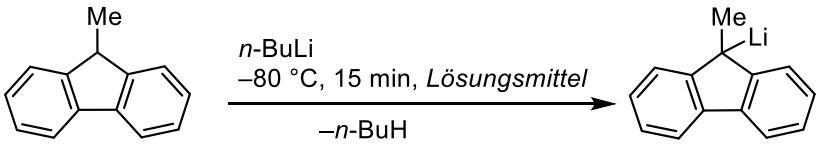


Abbildung 6.2.31: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **338**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **339** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des carbanionischen Restes: Part mit C1 0.5, Part mit C14 0.5. Fehlordnungen der Ether: Part mit C34 0.580(13), Part mit C34A 0.420(13); Part mit C28 0.751(9), Part mit C28A 0.249(9), Part mit O4 0.708(9), Part mit O4A 0.292(9); Part mit O3 0.875(4), Part mit O3A 0.125(4).

6.2.9.1.6. Synthese der Methylfluorenyllithium-Initiatoren

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.27 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



337
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

451
$C_{14}H_{11}Li$
186.10 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 9-Methylfluoren (**337**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem *Lösungsmittel* vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (**28**, 0.44 mL, 2.5 M in Hexan, 1.10 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 15 Minuten gerührt und anschließend bei –80 °C gelagert. In Abbildung 6.2.32 und Abbildung 6.2.33 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen gezeigt. Die Diskussion der Strukturen ist Kapitel 4.7.1.3 zu entnehmen.

Tabelle 6.2.27: Übersicht über durchgeführte Experimente zur Synthese der Methylfluorenyllithium-Initiatoren.

Nr.	Lösungsmittel	Kristallisation von …
1	Et_2O (2.50 mL)	**341**
2	THF (2.00 mL)	**340**

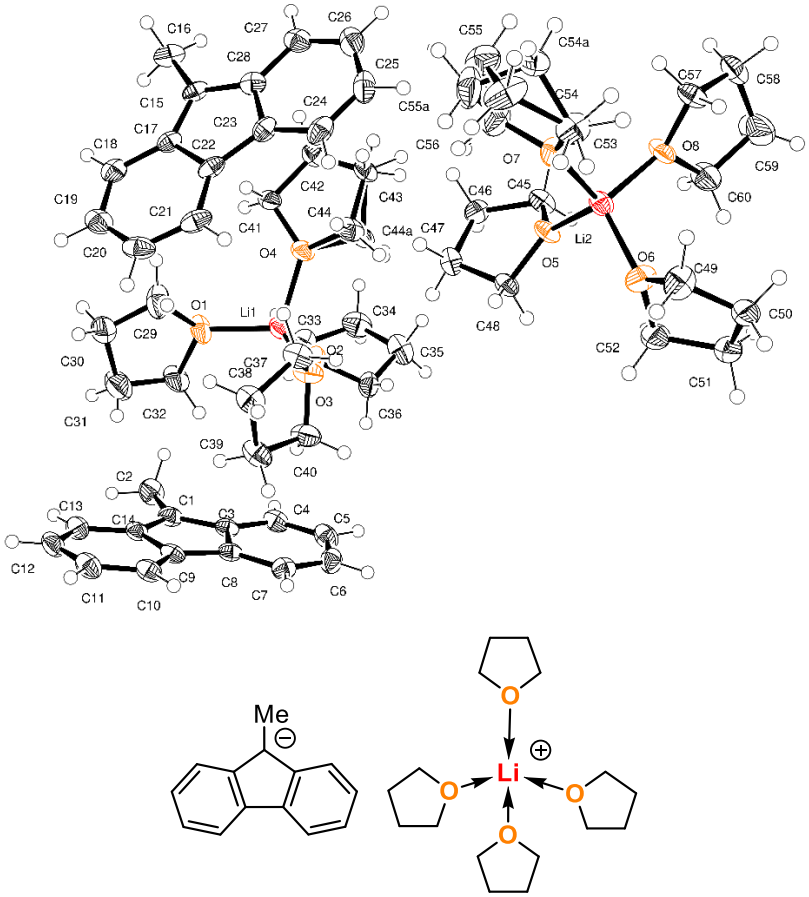


Abbildung 6.2.32: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **340**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **340** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen der Ether: Part mit C44 054(4), Part mit C44A 0.46(4); Part mit C54 0.57(3), Part mit C54A 0.43(3).

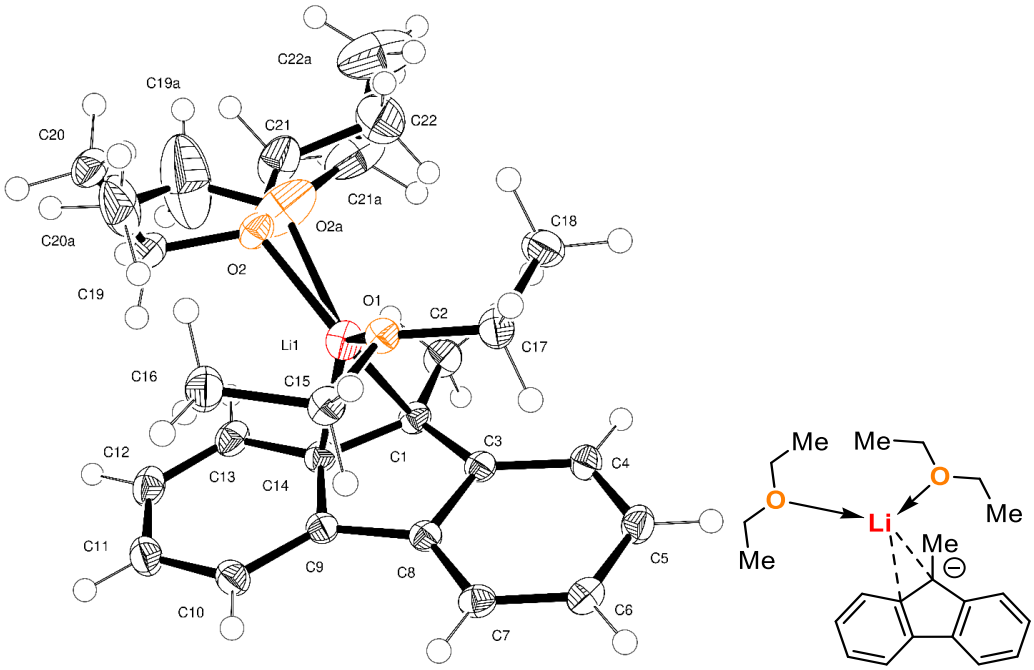


Abbildung 6.2.33: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **341**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **341** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit O2 0.907(3), Part mit O2A 0.093(3).

6.2.9.2. Austausch des Alkalimetalls der funktionellen Initiatoren

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.28 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.

Die funktionellen Initiatoren wurden entsprechend der Vorschriften in Kapitel 6.2.9.1 hergestellt. In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Alkalimetallalkoxid* vorgelegt und der Kolben sekuriert. Die Reaktionslösung des funktionellen Initiators wurde bei –80 °C zu dem Alkalimetallalkoxid gegeben und die Reaktionslösung unter Aufwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend *in situ* weiterverwendet. Alle durchgeführten Reaktionsansätze wurden zusätzlich bei –80 °C gelagert. Im Fall des Initiators **317** konnten nach einem Tag Kristalle der Verbindung **318/319** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 6.2.34 ist die erhaltene Festkörperstruktur gezeigt. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.7.1.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.2.28: Übersicht über durchgeführte Ansätze zum Austausch des Alkalimetalls der funktionellen Initiatoren.

Nr.	Initiator	Alkalimetallalkoxid	Initiatorprodukt
1	**323**	NaO^{t}Bu (0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)	**333**
2	**325**	KO^{t}Bu (0.15 g, 1.30 mmol, 1.30 Äq.)	**330**
3	**303**	NaO^{t}Bu (0.07 g, 0.70 mmol, 1.28 Äq.)	**316**
4	**303**	KO^{t}Bu (0.09 g, 0.78 mmol, 1.42 Äq.)	**317**
5	**338**	KO^{t}Bu (0.24 g, 2.50 mmol, 1.25 Äq.)	**453**
6	**452** (Fluorenyllithium·2Et$_2$O)	KO^{t}Bu (0.21 g, 1.86 mmol, 0.93 Äq.)	**454**

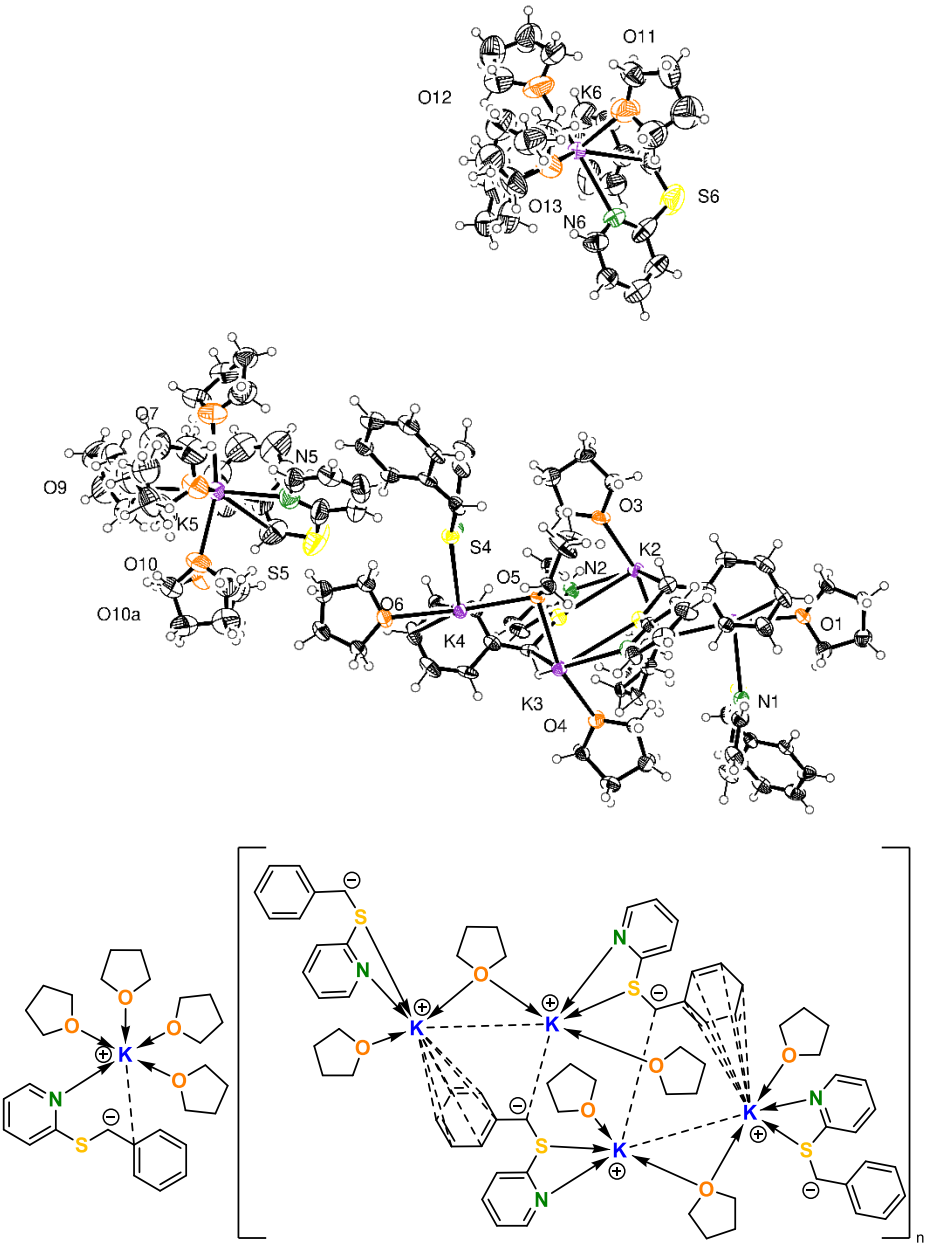
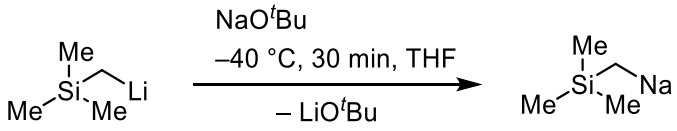


Abbildung 6.2.34: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **318/319**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **319** und die asymmetrische Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **319** sind zur Veranschaulichung gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Atome nummeriert. Für das vollständige Nummerierungsschema, siehe die entsprechende cif im elektronischen Anhang. Fehlordnungen der Ether: Part mit C124 0.65(3), Part mit C131 0.35(3); Part mit O10 0.76(4), Part mit O10A 0.24(4); Part mit C95 0.68(3), Part mit C95A 0.32(3).

6.2.9.2.1. Synthese und Kristallisation von $TMSCH_2Na$ (320)



148
$C_4H_{11}LiSi$
94.08 g/mol

320
$C_4H_{11}NaSi$
110.05 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Natrium-*tert*-butanolat (**443**, 1.00 mL, 2.0 M in THF, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) vorgelegt. Der Reaktionskolben wurde auf –40 °C abgekühlt und $TMSCH_2Li$ (**148**, 1.00 mL, 1.0 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten bei –40 °C gerührt, anschließend mit *n*-Pentan überschichtet und bei –80 °C gelagert. Nach einer Woche wurden farblose Kristalle der literaturbekannten Verbindung **320** erhalten, die mittels einer inerten Filterkanüle von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und in THF (2.00 mL) gelöst wurden. Die Lösung wurde entsprechend Kapitel 6.2.9.3 weiterverwendet.

6.2.9.3. Addition der funktionellen Initiatoren an 1,1-Diphenylethen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.29 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde der *funktionalisierte Initiator* (1.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem *Lösungsmittel* entsprechend der in Kapitel 6.2.9.1 beschriebenen Vorschriften synthetisiert und *in situ* weiterverwendet. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C abgekühlt und 1,1-Diphenylethen (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren über zwei Stunden bis auf Raumtemperatur aufgewärmt und in *Temperatur-Intervallen* ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7 entnommen werden.

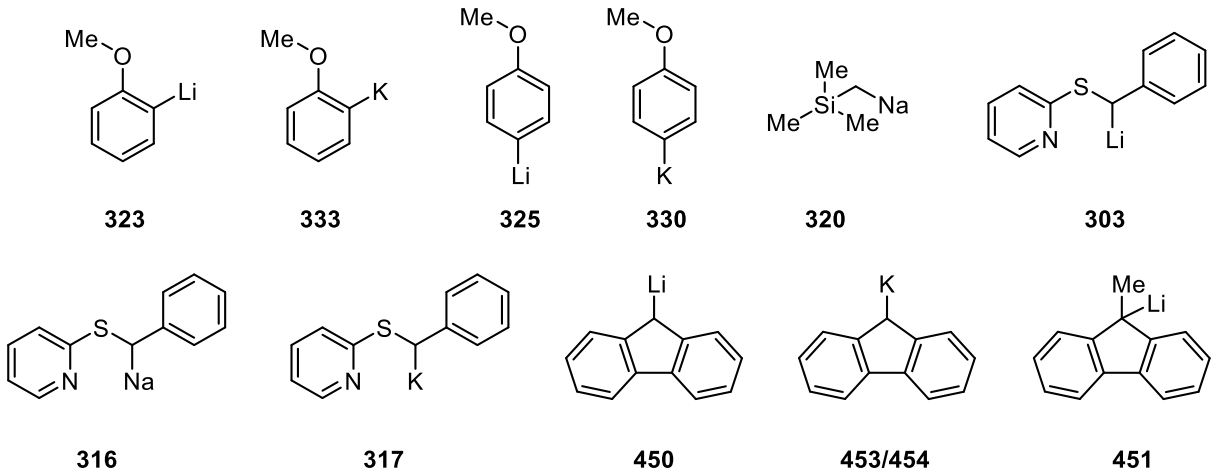


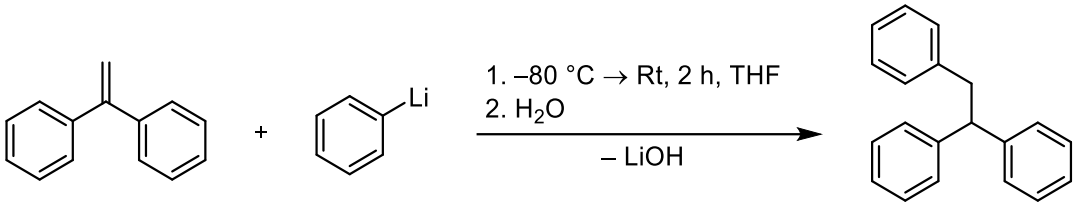
Abbildung 6.2.35: Übersicht der Lewis-Strukturen der verwendeten funktionellen Initiatoren.

Tabelle 6.2.29: Übersicht über durchgeführte Reaktionen zur Addition von funktionellen Initiatoren an 1,1-Diphenylethen.

Nr.	Initiator	Lösungsmittel	Probenentnahme
1	**323**	THF (1.00 mL)	–80 °C, –30 °C, Rt (18 h)
2	**333**	THF (1.00 mL)	–80 °C (1 h), –30 °C
3	**325**	THF (1.00 mL)	–80 °C, –30 °C, Rt (18 h)
4	**330**	THF (1.00 mL)	–80 °C (1 h), –30 °C, Rt (15 h)
5	**303**	THF (1.00 mL)	–80 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C
6	**316**	THF (1.00 mL)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C
7	**317**	THF (1.00 mL)	–80 °C, –60 °C
8[a]	**450 (338)**	THF (6.00 mL)	–70 °C, 0 °C, Rt (18 h)
9[a]	**450 (452)**	Et_2O (13.00 mL)	–70 °C, 0 °C, Rt (18 h)
10	**451 (340)**	THF (1.50 mL)	–65 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt (21 h)
11	**451 (341)**	Et_2O (1.50 mL)	–65 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt (21 h)
12	**453**	THF (1.00 mL)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C
13	**454**	Et_2O (2.00 mL)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C
14	**320**	THF (2.00 mL)	–80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C, Rt

[a] Die Fluorenylinitiatoren wurden zunächst bei –80 °C kristallisiert, die Mutterlauge wurde mittels einer inerten Filterkanüle entfernt und die erhaltenen Kristalle wurden im entsprechenden Lösungsmittel gelöst.

6.2.9.3.1. Addition von Phenyllithium an 1,1-Diphenylethen



33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

84
C_6H_5Li
84.06 g/mol

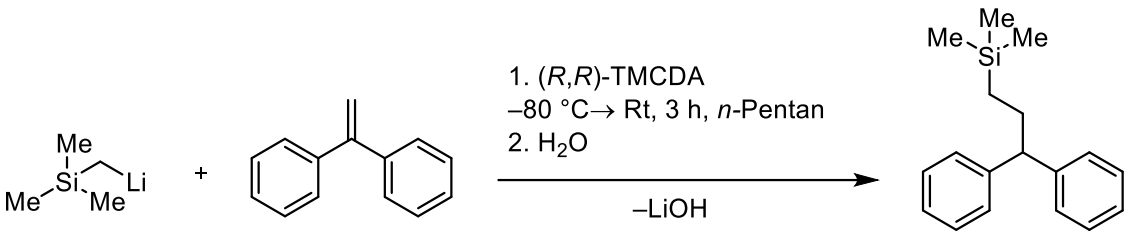
321
$C_{20}H_{18}$
258.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde THF (1.00 mL) vorgelegt. 1,1-Diphenylethen (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. Phenyllithium (**84**, 0.53 mL, 1.9 M in Dibutylether, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung während des Aufwärmens auf Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt. Dabei wurde bei einer Temperatur von –80 °C, –60 °C, –40 °C, –20 °C, 0 °C und Raumtemperatur jeweils ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.1.2 entnommen werden.

321:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 11.65 min); *m/z* (%): 167 (100) [$(M–PhCH_2)^+$], 152 (23), 91 (19) [$(PhCH_2)^+$], 65 (10).

6.2.9.3.2. Addition von $TMSCH_2Li$ an 1,1-Diphenylethen in Gegenwart von (*R*,*R*)-TMCDA



148
$C_4H_{11}LiSi$
94.08 g/mol

33
$C_{14}H_{12}$
180.09 g/mol

307
$C_{18}H_{24}Si$
268.16 g/mol

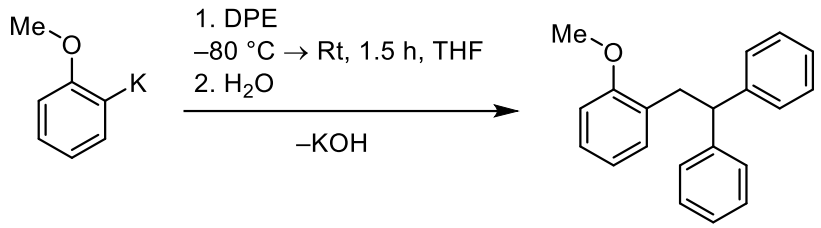
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *n*-Pentan (3.00 mL) vorgelegt. (*R*,*R*)-TMCDA (0.17 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung auf –80 °C gekühlt. $TMSCH_2Li$ (**148**, 1.00 mL, 1.00 M in Pentan, 1.00 mL, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren über 3 Stunden auf Raumtemperatur aufgewärmt. Dabei wurde jeweils in 20 °C-Intervallen ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.1.1 entnommen werden.

307:

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 10.266 min); *m*/*z* (%): 240 (10), 165 (21), 135 (12), 73 (100) [$(SiMe_3)^+$], 58 (13).

6.2.9.4. Gezielte Synthese der Additionsprodukte von funktionellen Initiatoren an 1,1-Diphenylethen

6.2.9.4.1. Synthese von (2-(2-Methoxyphenyl)ethan-1,1-dibenzol)



333
C_7H_7KO
146,01 g/mol

331
$C_{21}H_{20}O$
288,15 g/mol

(2-Methoxyphenyl)kalium (**333**, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde analog zu der in Kapitel 6.2.9.2 beschriebenen Methode synthetisiert. Die Reaktionslösung wurde auf –80 °C gekühlt und 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.90 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben, die wässrige Phase abgetrennt und mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das gelbe Rohprodukt-Öl mittels einer Kugelrohrdestillation bei 160 °C im Vakuum (10^{-1} mbar) destilliert. Das Produkt **331** wurde als farbloses Öl (0.548 g, 1.90 mmol, 38%) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturdaten überein.[426]

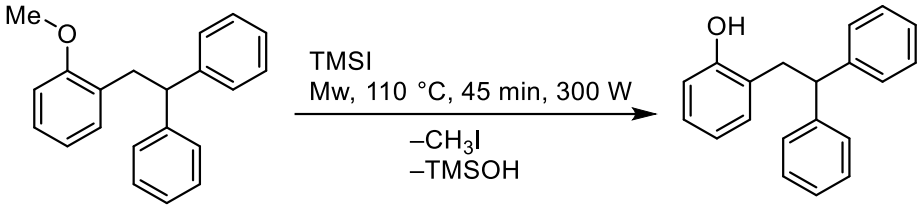
^{1}H NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.28 (s, 3H, O-CH_3), 3.47 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H, CH_2Ph), 4.45 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1H, C(Ph)$_2$$H$), 7.05 – 6.97 (m, 5H, C$H_{Ar}$), 7.13 – 7.05 (m, 5H, C$H_{Ar}$), 7.22 – 7.16 (m, 4H, C$H_{Ar}$) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, C_6D_6): δ = 36.9 (s, 1C, Ph-*C*H_2-CH), 51.5 (s, 1C, CH_2-*C*H-Ph_2), 54.8 (s, 1C, O-*C*H_3), 110.4 (s, 1C, C_{Ar}), 120.5 (s, 1C, C_{Ar}), 126.3 (s, 1C, C_{Ar}), 127.5 (s, 1C, C_{Ar}), 128.4 (s, 4C, C_{Ar}), 128.4 (s, 4C, C_{Ar}), 128.5 (s, 1C, C_{Ar}), 128.6 (s, 1C, C_{Ar}), 130.2 (s, 1C, C_{Ar}), 131.2 (s, 1C, C_{Ar}), 145.4 (s, 1C, C_{Ar}), 158.0 (s, 1C, C_{Ar}) ppm.

GC-EI/MS Methode A (70 eV, t_R = 13.12 min); *m*/*z* (%): 288 (14) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(CH(C_6H_5)_2)^+$], 152 (28), 121 (33) [$(M–CH(C_6H_5)_2)^+$], 91 (34) [$(PhCH_2)^+$].

Elementaranalyse theor.: C: 87.47% H: 6.99%
exp.: C: 87.4% H: 7.0%

6.2.9.4.2. Synthese von (2-(2,2-Diphenylethyl)phenol)



331
$C_{21}H_{20}O$
288,15 g/mol

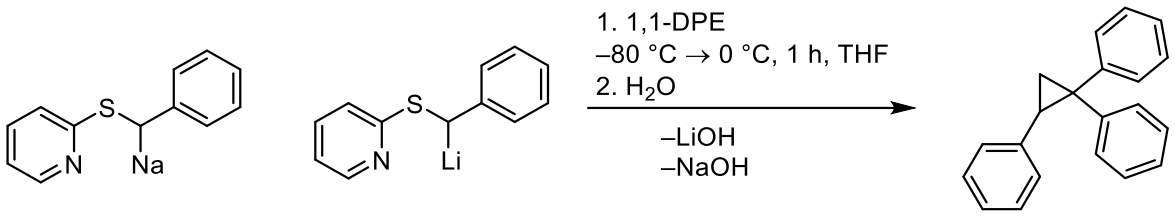
334
$C_{20}H_{18}O$
274,14 g/mol

Nach einer Vorschrift von Sato *et al*.[325] wurde Verbindung **331** (0.07 g, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) in einem Mikrowellenvial vorgelegt. Iodtrimethylsilan (0.04 mL, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Nach fünfzehn-minütiger Reaktion in der Mikrowelle bei 110 °C wurde eine braune Lösung erhalten. Ein kleiner Teil der Reaktionslösung wurde entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Zwei Wochen später wurde ein weiteres Mal Iodtrimethylsilan (0.04 mL, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Nach dreißig-minütiger Reaktion in der Mikrowelle bei 110 °C wurde erneut ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Gesättigte NH_4Cl-Lösung (0.3 mL) und Wasser (2.0 mL) wurden hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit DCM (3 x 3 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit 20%iger wässriger $Na_2S_2O_3$-Lösung (3.0 mL) gewaschen. Anschließend wurde mit wässriger NaCl-Lösung (2 x 2.0 mL) gewaschen. Die vereinigten organische Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl (**334**, 0.33 g, 0.12 mmol, 47%) erhalten.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.35 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H, C*H*$_2$Ph), 4.32 (m, 1H, C(Ph)$_2$*H*), 6.77 – 6.65 (m, 2H, C*H*$_{Ar}$), 6.85 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1H, C*H*$_{Ar}$), 7.02 (m, 1H, C*H*$_{Ar}$), 7.26 – 7.12 (m, 9H, C*H*$_{Ar}$), 7.31 – 7.27 (m, 1H, C*H*$_{Ar}$) ppm.

GC-EI/MS Methode A (70 eV, t_R = 13.48 min); m/z (%): 274 (4) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–CHPhOH)^+$], 152 (14), 107 (5) [$(M–Ph_2CH)^+$], 77 (5) [$(Ph)^+$].

6.2.9.4.3. Synthese von 1,1,2-Triphenylcyclopropan (310)



316
$C_{12}H_{10}NaNS$
223.04 g/mol

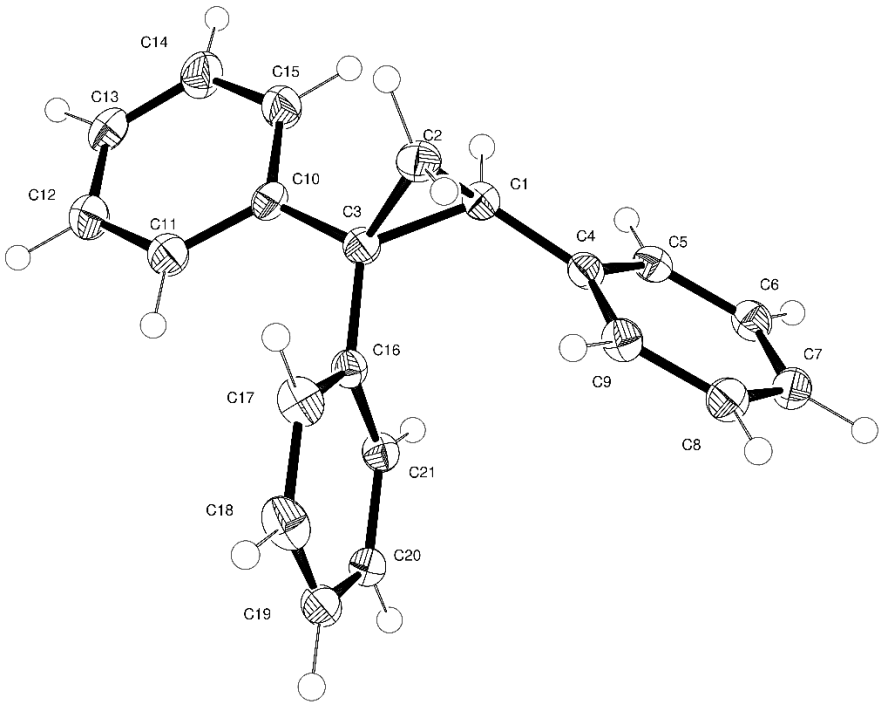
303
$C_{12}H_{10}LiNS$
207,07 g/mol

310
$C_{21}H_{18}$
270,14 g/mol

Verbindung **303** (5.00 mmol, 1.00 Äq.) und Verbindung **316** (5.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden analog zu der in Kapitel 6.2.9.1 und 6.2.9.2 beschriebenen Methode in verschiedenen ausgeheizten Kolben synthetisiert. Zu den Reaktionslösungen wurde jeweils bei –80 °C 1,1-Diphenylethen (**33**, 0.90 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösungen wurden jeweils 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser (ca. 5 mL) hinzugegeben, die wässrige Phase abgetrennt und jeweils mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Alle organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Öl mittels einer Kugelrohrdestillation bei 190 °C (10^{-1} mbar) destilliert. **310** wurde als farbloses Öl erhalten. Nach Kristallisation in THF bei –30 °C wurden nach einer Woche farblose Kristalle der Verbindung **310** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 6.2.36 ist die erhaltene Festkörperstruktur gezeigt. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.7.1.1 zu entnehmen. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.[427]

^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.57 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.0, 5.3 Hz, 1H, CH_2), 1.81 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.5, 5.3 Hz, 1H, CH_2), 2.75 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.0, 6.5 Hz, 1H, CHPh), 6.81 – 6.74 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.15 – 6.83 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.26 – 7.18 (m, 3H, CH_{Ar}) ppm.

GC-EI/MS Methode A (70 eV, t_R = 12.67 min); m/z (%): 270 (47) [$(M)^{+\cdot}$], 192 (100) [$(M–PhH)^+$], 178 (3), 165 (43), 115 (26), 91 (20), 78 (10).



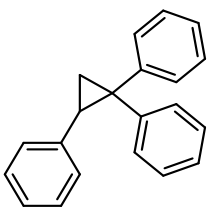
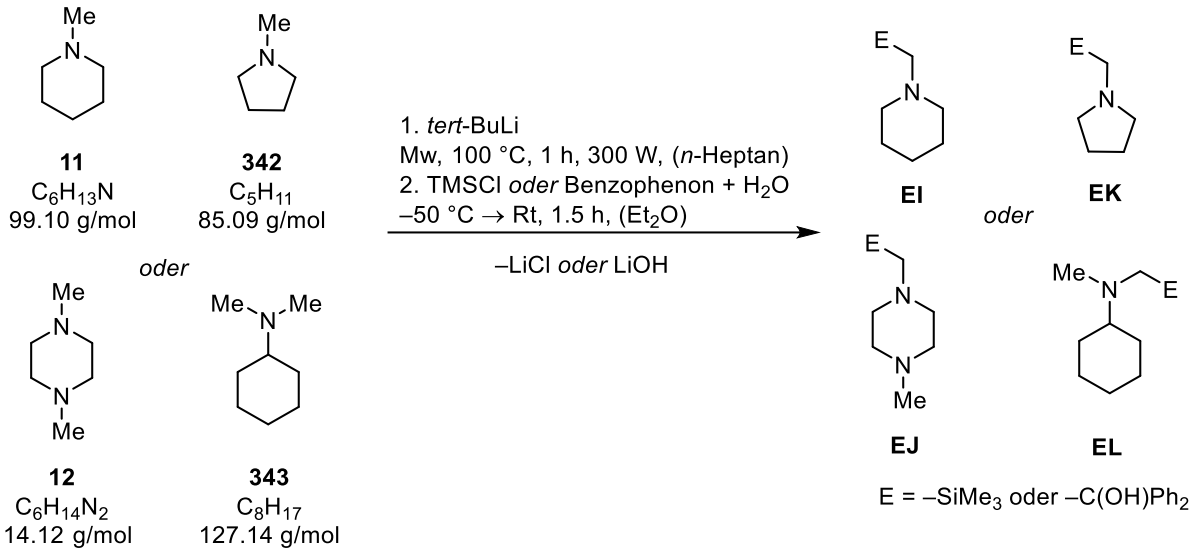


Abbildung 6.2.36: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **310**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **310** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

6.2.9.5. Deprotonierung von Aminen in der Mikrowelle

6.2.9.5.1. Vorversuche zur Deprotonierung von Aminen in der Mikrowelle

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.30 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ein *Amin* und ggfs. ein *Lösungsmittel* wurde hinzugegeben. Anschließend wurden zwei verschiedene Reaktionssetups verwendet.

A) *Offene Reaktionsführung:* Der Schlenkkolben wurde an einen Rückflusskühler angeschlossen und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für eine Stunde bei 100 °C erwärmt.

B) *Geschlossene Reaktionsführung:* Die Reaktionslösung wurde in ein Mikrowellenvial überführt und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für eine Stunde bei 100 °C erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C gekühlt und ein *Elektrophil* (TMSCl (0.61 mL, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) *oder* Benzophenon (2 mL, 2.4 M in Diethylether, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.30: Übersicht über durchgeführte Reaktionen zu den Vorversuchen der Deprotonierung von Aminen in der Mikrowelle.

Nr.	Amin	Lösungsmittel	Reaktionsführung	Elektrophil
1	*N*-Methylpiperidin (2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	TMSCl
2[a]	*N*-Methylpiperidin (2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	TMSCl
3[a]	*N*-Methylpiperidin (0.24 mL, 2.00 mmol, 0.50 Äq.)	*n*-Heptan (3.00 mL)	A) offen	TMSCl
4	*N*-Methylpiperidin (0.24 mL, 2.00 mmol, 0.50 Äq.)	*n*-Heptan (3.00 mL)	B) geschlossen	TMSCl
5	*N*,*N*-Dimethyplpiperazin	*n*-Heptan	B) geschlossen	TMSCl

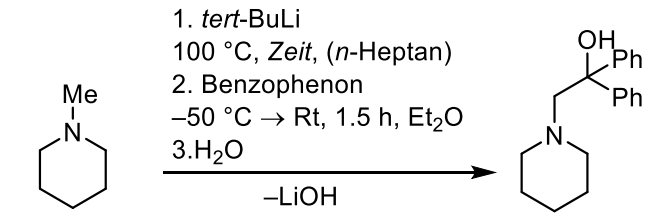
6[b]	(0.27 mL, 2.00 mmol, 0.50 Äq.) *N*-Methylpyrrolidin (0.21 mL, 2.00 mmol, 2.00 Äq.)	(6.00 mL) *n*-Heptan (1.50 mL)	B) geschlossen	TMSCl
7[a]	*N*,*N*-Dimethylcyclohexylamin (1.00 mL, 6.67 mmol, 1.67 Äq.)	-	A) offen	TMSCl
8	*N*-Methylpiperidin (2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	Benzophenon
9	*N*-Methylpiperidin (2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	Benzophenon
10	*N*-Methylpiperidin (2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	B) geschlossen	Benzophenon
11[a]	*N*-Methylpyrrolidin (1.72 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	Benzophenon
12	*N*-Methylpyrrolidin (1.72 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	B) geschlossen	Benzophenon
13[c]	*N*-Methylpiperidin (2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	B) geschlossen	Benzophenon
14	*N*,*N*-Dimethylcyclohexylamin (2.47 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	Benzophenon
15	*N*,*N*-Dimethyplpiperazin (2.23 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.)	-	A) offen	Benzophenon

[a] Ein Schlenkkolben mit breitem Durchmesser wurde verwendet.
[b] Weniger *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und TMSCl (0.15 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) wurde verwendet.
[c] Getrocknetes, destilliertes Amin wurde verwendet.

Die analytischen Daten der TMS-substituierten Abfangprodukte können der Dissertation von Rebecca Scheel[275] entnommen werden. Die analytischen Daten des Verbindung **344** können 6.2.9.5.4 entnommen werden.

6.2.9.5.2. Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin unter konventionellem Heizen

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.31 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



11
$C_6H_{13}N$
99.10 g/mol

349
$C_{19}H_{23}NO$
281.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. *N*-Methylpiperidin (**11**, 2.00 mL, 16.50 mmol, 4.11 Äq.) und ggfs. ein *Lösungsmittel* wurde hinzugegeben. Anschließend wurden zwei verschiedene Reaktionssetups verwendet.
A) *Offene Reaktionsführung:* Der Schlenkkolben wurde an einen Rückflusskühler angeschlossen und mit einem Ölbad für *Zeit* bei 100 °C erwärmt.
B) *Geschlossene Reaktionsführung:* Die Reaktionslösung wurde in ein Mikrowellenvial überführt und mit einem Ölbad für *Zeit* bei 100 °C erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C gekühlt und Benzophenon (2 mL, 2.4 M in Diethylether, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.2 entnommen werden.

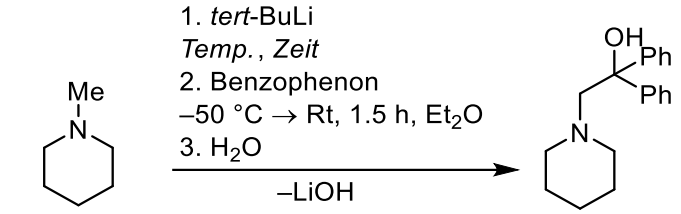
Tabelle 6.2.31: Übersicht über durchgeführte Reaktionen zur Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin unter konventionellem Heizen.

Nr.	Lösungsmittel	Reaktionsführung	Zeit
1	-	A) offen	1 h
2	-	A) offen	1 h
3	-	A) offen	1 h
4	-	A) offen	1 h
5[a]	*n*-Heptan	A) offen	1 h
6[a]	*n*-Heptan	A) offen	10 h
7[a,b]	-	B) geschlossen	2 h

[a] Ein neues Gebinde des Amins wurde verwendet.
[b] Mehr *N*-Methylpiperidin (**11**, 2.43 mL, 20.00 mmol, 5.00 Äq.) wurde verwendet.

6.2.9.5.3. Design of Experiments zur Deprotonierung von Aminen in der Mikrowelle

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.32 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



11
$C_6H_{13}N$
99.10 g/mol

29
$C_{19}H_{23}NO$
281.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. *N-Methylpiperidin* (**11**) wurde hinzugegeben. Anschließend wurden zwei verschiedene Reaktionssetups verwendet.
A) *Offene Reaktionsführung:* Der Schlenkkolben wurde an einen Rückflusskühler angeschlossen und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für *Zeit* bei *Temperatur* erwärmt.
B) *Geschlossene Reaktionsführung:* Die Reaktionslösung wurde in ein Mikrowellenvial überführt und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für *Zeit* bei *Temperatur* erwärmt.
Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C gekühlt und Benzophenon (2 mL, 2.4 M in Diethylether, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.32: Übersicht über durchgeführte Experimente im Rahmen des Design of Experiments für die Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin (**11**).

Nr.	Reihenfolge	Zeit [min]	Temp. [°C]	Äq. *N*-Methylpiperidin	Reaktionsführung	Ausbeute
1	26	60	90	1	A) offen	0
2	22	120	100	1	B) geschlossen	8
3	3	5	120	1	A) offen	0
4	15	5	90	1	B) geschlossen	25
5	7	5	100	1	B) geschlossen	15
6	21	120	120	1	A) offen	0
7	14	60	90	1	B) geschlossen	32
8	16	60	100	1	A) offen	20
9	25	60	120	2	A) offen	0
10	1	120	90	2	A) offen	8
11	6	60	100	2	B) geschlossen	41
12	4	5	120	2	B) geschlossen	14
13	19	5	90	2	A) offen	10
14	11	5	100	2	A) offen	0
15	5	120	120	2	B) geschlossen	46
16	2	120	90	2	B) geschlossen	28
17	13	120	100	5	B) geschlossen	55
18	24	5	120	5	B) geschlossen	28
19	23	60	90	5	B) geschlossen	26
20	20	5	100	5	A) offen	14
21	17	60	120	5	B) geschlossen	31
22	8	120	90	5	A) offen	17
23	10	60	100	5	A) offen	19
24	18	120	120	5	A) offen	28
25	27	120	120	1	A) offen	0
26	9	5	120	5	B) geschlossen	26
27	12	120	90	5	A) offen	24

Zur Beibehaltung der Fachbegriffe werden die folgenden Tabellen, die aus dem Programm *MODDE* 13.1[331] entnommen wurden, nicht auf deutsch übersetzt.

Tabelle 6.2.33: Ausgewähltes Modell für *Design of Experiments*.

Design	Model	Total runs	Design runs	DF	Power	I-optimality	Condition number
Reduced Combinatorial	Quadratic	27	24-+	10	76	18.27	8.82

Tabelle 6.2.34: Design Zusammenfassung.

Objective	**Optimization (RSM)**
Process model	Quadratic
Mixture model	--
Design	**Reduced Combinatorial**
Runs in design	24
Center points	0
Replicated runs	3
Replicates	0
N = actual runs	27
Maximum runs	12000
Constraints	No

Tabelle 6.2.35: ANOVA Tabelle.

Yield	**DF**	**SS**	**MS (variance)**	**F**	**p**	**SD**
Total	25	15283	611,32			
Constant	1	9564,84	9564,84			
Total corrected	24	5718,16	238,257			15,4356
Regression	5	4925,99	985,199	23,6299	**0,000**	31,3879
Residual	19	792,165	41,6929			6,457
Lack of Fit (Model error)	16	765,665	47,854	5,41744	**0,095**	6,91766
Pure error (Replicate error)	3	26,5	8,83333			2,97209

N = 25	Q2 = 0,726	Cond. no. = 1,31	
DF = 19	R2 = 0,861	RSD = 6,457	
Comp. = 2	R2 adj. = 0,825		

Tabelle 6.2.36: Beschreibende Statistik.

	Yield
Worksheet statistics	
Worksheet runs	25
N	25
Min	0
Max	56
Mean	19,56
Q(25%)	8
Q(75%)	28
Median	19
Std. dev.	15,4356
Min/Max	0
Std. dev./Mean	0,789139
Skewness	0,431481
Skewness test	0,93055
Kurtosis	-0,180341
Model statistics	
Model type	Evaluation of PLS model
Scaling type	All factors are scaled to unit variance
DF	19
R2	0,861465
R2 adj	0,825009
Q2	0,725616
Condition number	1,30996
Model terms	6
DF residual	19
RSD	6,457
p model	1,51629e-07
DF lack of fit	16
p lack of fit	0,0946856
DF pure error (repl. runs)	3
SD pure error	2,97209
Residual skewness	-0,264076
Residual skewness test	-0,569517

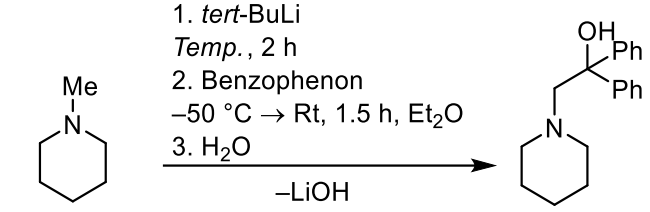
Tabelle 6.2.37: Zusammenfassung der Fit Liste.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Model Validity	Reproducibility
Yield	0,861465	0,825009	0,725616	15,4356	6,457	25	0,409858	0,962925
N = 25	Cond. no. =	1,31						

Plots zur Beurteilung der Güte des Modells können der Publikation entnommen werden.[53]

6.2.9.5.4. Weitere Optimierung der Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin in der Mikrowelle

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.38 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



11
$C_6H_{13}N$
99.10 g/mol

349
$C_{19}H_{23}NO$
281.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. *N-Methylpiperidin* (**11**) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde in ein Mikrowellenvial überführt und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für zwei Stunden bei *Temperatur* erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C gekühlt und Benzophenon (2 mL, 2.4 M in Diethylether, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.38: Übersicht über durchgeführte Experimente für die weitere Optimierung der Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin in der Mikrowelle.

Nr.	Temp. [°C]	Äq. *N*-Methylpiperidin
1	120	5
2	107	3
3	107	3

Zu dem Reaktionskolben von Experiment Nr. 2 wurde Wasser gegeben (ca. 3 mL). Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Diethylether (3 x ca. 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das farblose Rohprodukt-Öl wurde anschließend mittels einer Kugelrohrdestillation im Vakuum (10^{-1} mbar) aufgereinigt und Verbindung **349** als farbloses Öl bei 180 °C destilliert.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.06 (m, 2H; $NCH_2CH_2CH_2$), 1.16 (m, 4H; $NCH_2CH_2CH_2$), 2.10 (m, 4H; $NCH_2CH_2CH_2$), 3.04 (s, 2H; CCH_2N), 5.45 (br.s., 1H; OH) 7.02 (m, 4H; CH_{Ar}), 7.17 (m, 2H; CH_{Ar}), 7.69 (m, 4H; CH_{Ar}) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 24.4 (s, 1C; $NCH_2CH_2CH_2$), 26.7 (s, 2C; $NCH_2CH_2CH_2$), 56.3 (s, 2C; $NCH_2CH_2CH_2$), 69.1 (s, 1C; NCH_2COH), 75.5 (s, 1C; COH), 126.4 (s, 2C; C_{ortho}), 127.0 (s, 1C; C_{para}), 128.7 (s, 2C; C_{meta}), 148.9 (s, 1C, C_{ipso}) ppm.

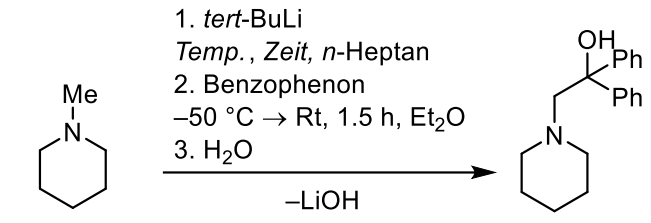
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.87 min); *m/z* (%): 98 (100) [$(NC_6H_{12})^+$], 77 (19) [$(Ph)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 81.10%	H: 8.24%	N: 4.98%
exp.:	C: 81.5%	H: 8.0%	N: 4.7%

6.2.9.5.5. Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin in *n*-Heptan

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.39 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



11
$C_6H_{13}N$
99.10 g/mol

349
$C_{19}H_{23}NO$
281.18 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 2.11 mL, 1.9 M in Pentan, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. *N-Methylpiperidin* (**11**) und *n-Heptan* wurden hinzugegeben. Anschließend wurden zwei verschiedene Reaktionssetups verwendet.

A) *Offene Reaktionsführung:* Der Schlenkkolben wurde an einen Rückflusskühler angeschlossen und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für *Zeit* bei *Temperatur* erwärmt.

B) *Geschlossene Reaktionsführung:* Die Reaktionslösung wurde in ein Mikrowellenvial überführt und mit einer Labormikrowelle mit 300 W für *Zeit* bei *Temperatur* erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde auf –50 °C gekühlt und Benzophenon (2 mL, 2.4 M in Diethylether, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 1.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.7.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.39: Übersicht über durchgeführte Experimente zur Deprotonierung von *N*-Methylpiperidin in *n*-Heptan.

Nr.	*n*-Heptan	Zeit [min]	Temp. [°C]	Äq. *N*-Methylpiperidin	Reaktionsführung
1[a]	1.00 mL	5	100	1	B) geschlossen
2	1.00 mL	5	100	2	A) offen
3	1.00 mL	120	90	5	A) offen
4	2.00 mL	120	120	2	B) geschlossen

[a] Der Reaktionsansatz wurde um das Vierfache herunterskaliert: *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Benzophenon (0.5 mL, 2.4 M in Diethylether, 1.20 mmol, 1.20 Äq.).

6.2.10. Dimethylether

6.2.10.1. Synthese von Verbindungen mit Dimethylether

6.2.10.1.1. Kristallisation von Lithiumalkylen mit Dimethylether

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.40 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde ein *Lithiumorganyl* vorgelegt und der Schlenkkolben auf –80 °C gekühlt. In der Kälte wurde Dimethylether hinzugegeben, die entstandene Lösung ggfs. mit *n*-Pentan überschichtet und anschließend bei *Temperatur* gelagert. Im Fall der erfolgreichen Kristallisation konnten nach einem Tag Kristalle erhalten werden, die für Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignet waren. Ortep Plots sind in Abbildung 6.2.37 - Abbildung 6.2.42 gezeigt. Für eine Diskussion der Strukturen, siehe Kapitel 4.8.

Tabelle 6.2.40: Übersicht über durchgeführte Ansätze zur Kristallisation von Lithiumalyklen mit Dimethylether.

Nr.	Lithiumorganyl	DME [mL]	Überschichtet?	Temp.	Kristallisation von..
1	*iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.05 mmol)	0.25	-	–80 °C	-
2[a]	*iso*-Propyllithium (0.7 M in Diethylether) (1.43 mL, 1.05 mmol)	0.75	-	–80 °C	-
3	*n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (0.40 mL, 1.00 mmol)	0.25	X	–80 °C	-
4	*sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan) (0.77 mL, 1.00 mmol)	0.25	-	–80 °C	**365**
5	Methyllithium (1.6 M in Diethylether) (1.00 mL, 1.60 mmol, 1.00 Äq.)	0.25	-	–80 °C	**354**
6	Phenyllithium (1.9 M in Dibutylether) (0.50 mL, 0.95 mmol)	0.25	-	–80 °C	**355**
7	Ethyllithium (0.5 M in Benzol/Cyclohexan) (2.00 mL, 1.00 mmol)	0.25	X	2 °C	-
8[a]	Ethyllithium (0.5 M in Benzol/Cyclohexan) (2.00 mL, 1.00 mmol)	0.75	-	–80 °C	-
9	Trimethylsilylmethyllithium (0.7 M in Hexan) (1.5 mL, 1.05 mmol)	0.25	-	–80 °C	**356**
10	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.50 mL, 0.95 mmol)	0.50	-	–80 °C	**140**
11	*tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (0.50 mL, 0.95 mmol)	0.20	-	–80 °C	**140** (in $P\bar{1}$)

[a] Vor Abkühlen des Reaktionskolbens wurde im Vakuum das Lösungsmittel des Lithiumalkyls entfernt.

Von Verbindung **140** wurde zusätzlich eine NMR-Analytik durchgeführt. Dazu wurden die erhaltenen Kristalle mittels einer Spritze von ihrer Mutterlauge getrennt und anschließend in

Toluol-d_8 (0.50 mL) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde in ein ausgeheiztes Young-Tube-NMR überführt und bei –80 °C NMR-spektroskopisch analysiert.

^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, –80 °C): δ = 1.31 (s, 9H; CC*H*$_3$), 3.00 (s, 6H; OC*H*$_3$) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, Toluol-d_8, –80 °C): δ = 17.0 (s, 1C; *C*CH$_3$), 40.0 (s, 3C; C*C*H$_3$), 60.0 (s, 2C; O*C*H$_3$) ppm.

^{7}Li-NMR (156 MHz, Toluol-d_8, –80 °C): δ = 0.71 (s, 1Li) ppm.

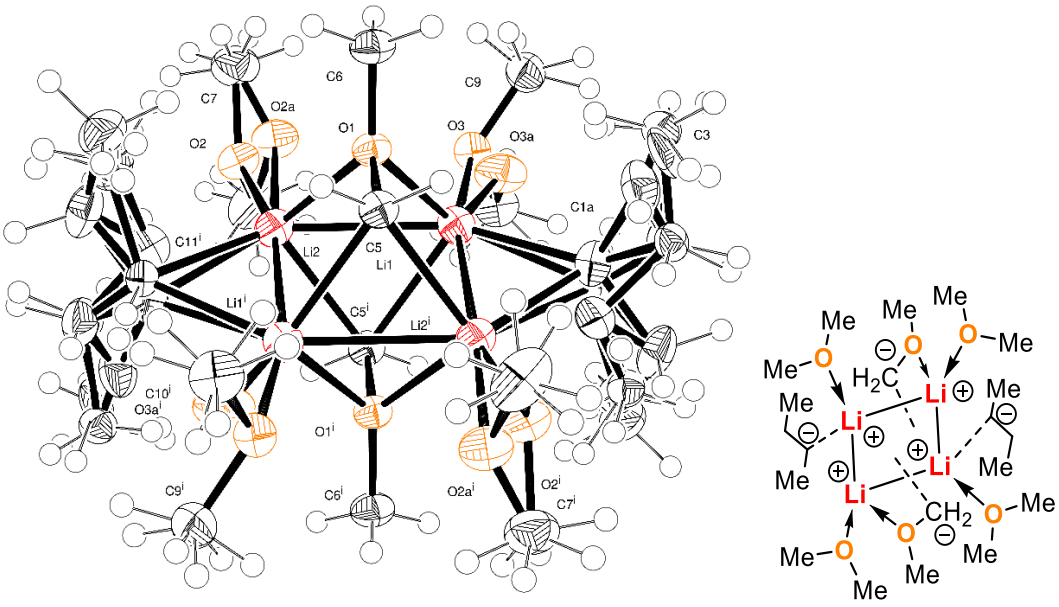


Abbildung 6.2.37: ORTEP Plot von Verbindung **365**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **365** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit O2 0.904(9), Part mit O2A 0.096(9); Part mit O3 0.92; Part mit O3A 0.08. Fehlordnungen des *sec*-Butyls Part mit C11 0.642(3), Part mit C1A 0.267(2), Part mit C1B 0.109(3). Für das Nummerierungsschema des *sec*-Butyls, siehe entsprechende cif im elektronischen Anhang. i 1–x, 1–y, 1–z.

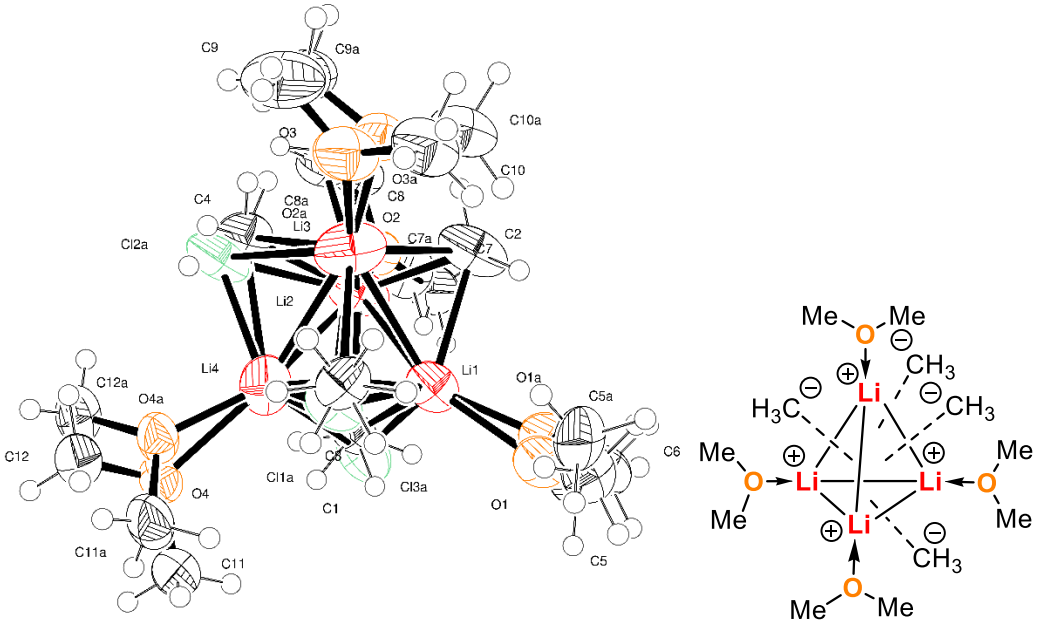


Abbildung 6.2.38: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **354**. Fehlordnungen sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **354** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des Ethers: Part mit O1 0.809(15), Part mit O1A 0.191(15); Part mit O2 0.608(17), Part mit O2A 0.392(17); Part mit O3 0.665(13), Part mit O3A 0.335(13); Part mit O4 0.539(3), Part mit O4A 0.461(3). Cl-CH$_3$-Fehlordnungen: Part mit C1 0.967(3), Part mit Cl3 0.33(3); Part mit C3 0.920(3), Part mit Cl1A 0.080(3); Part mit C4 0.870(3), Part mit Cl2A 0.130(3).

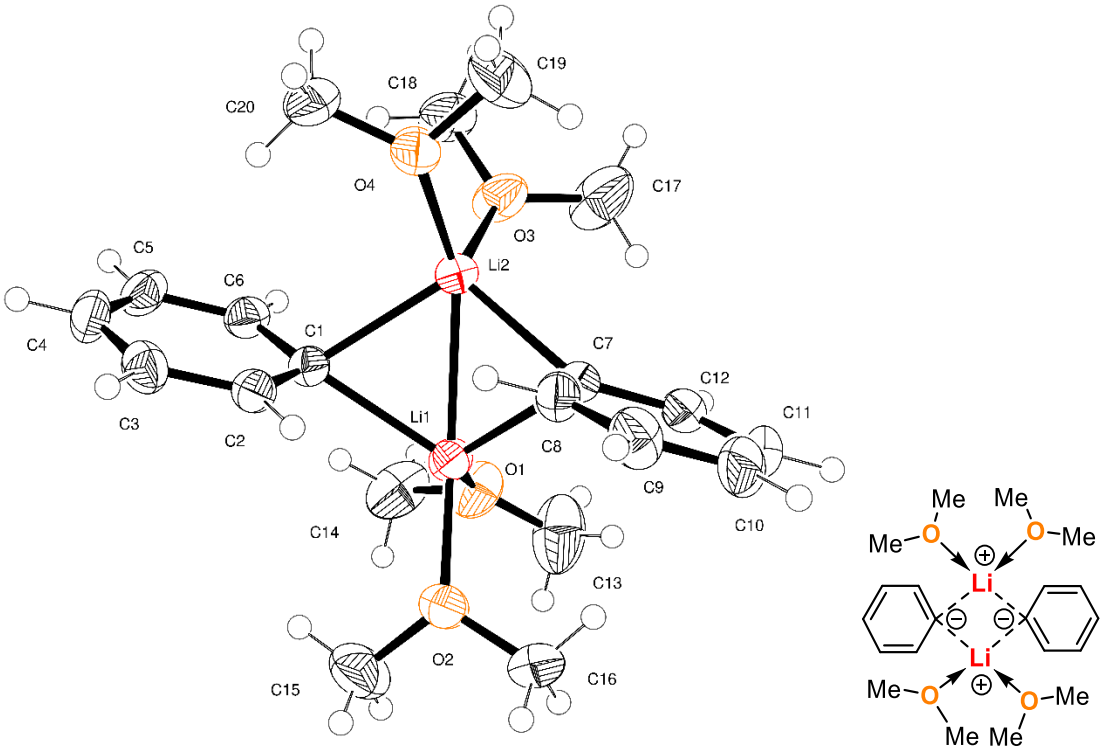


Abbildung 6.2.39: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **355**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **355** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

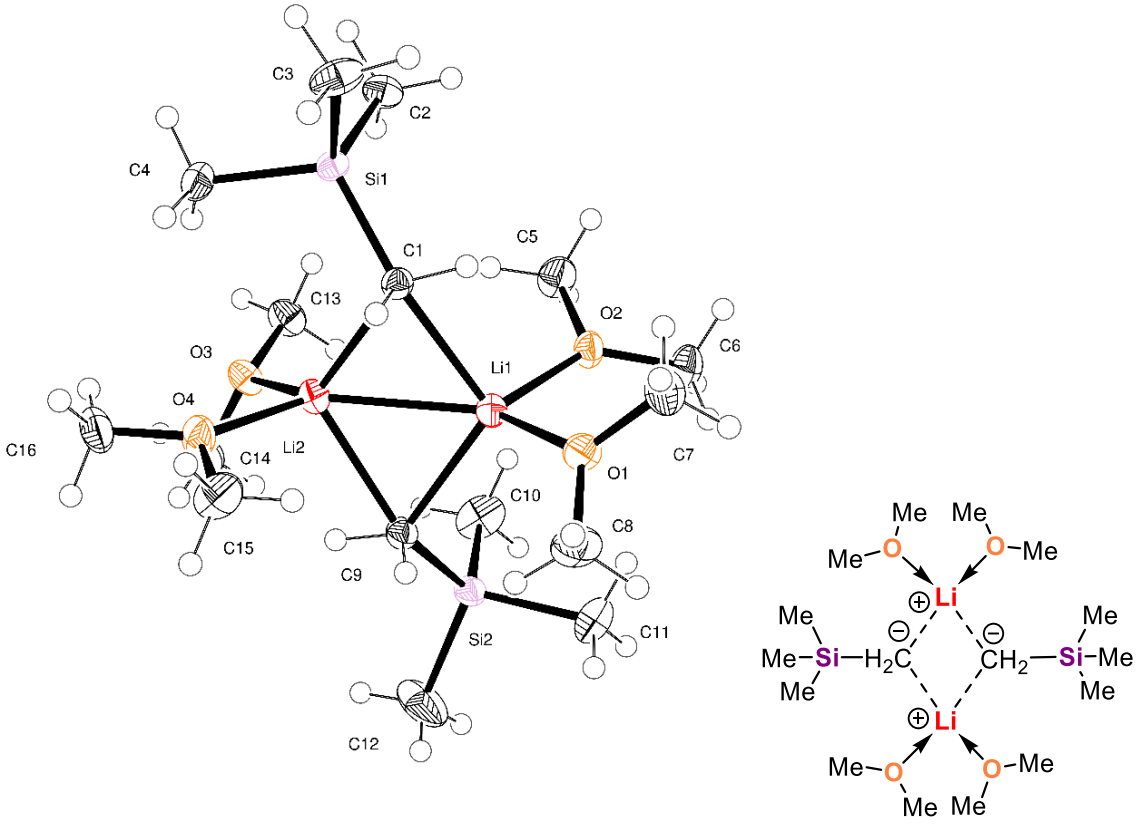


Abbildung 6.2.40: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **356**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **356** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

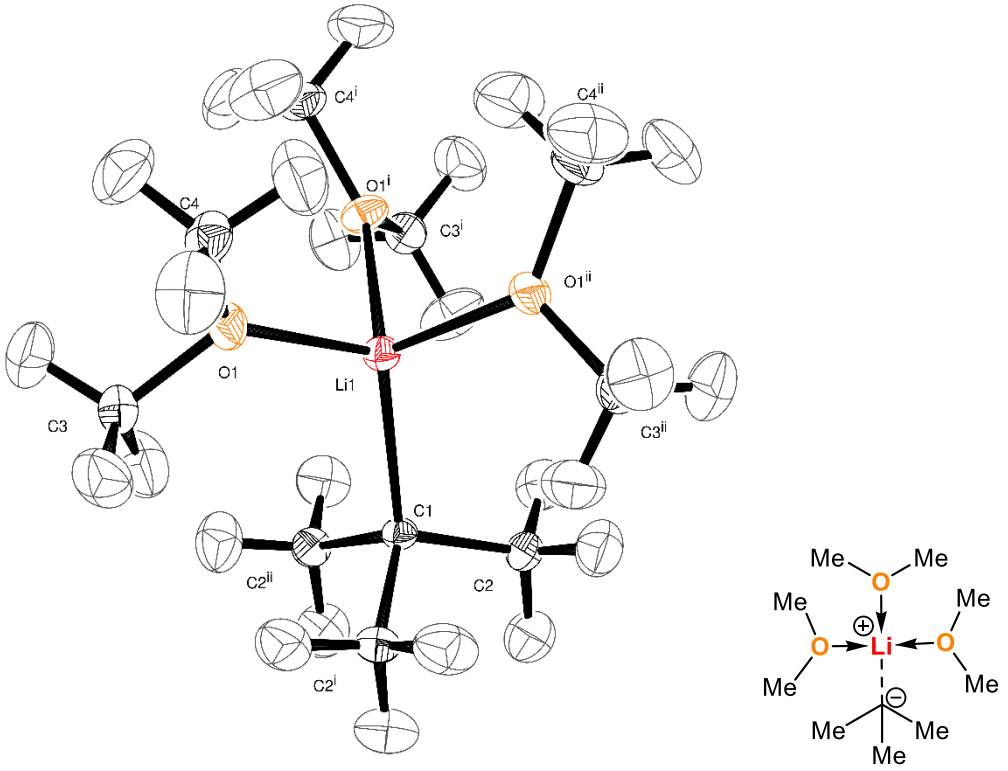


Abbildung 6.2.41: ORTEP Plot von Verbindung **140**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **140** ist zur Veranschaulichung gezeigt. H-Atome wurden anisotrop verfeinert; der Verfeinerung liegt das MM zugrunde.

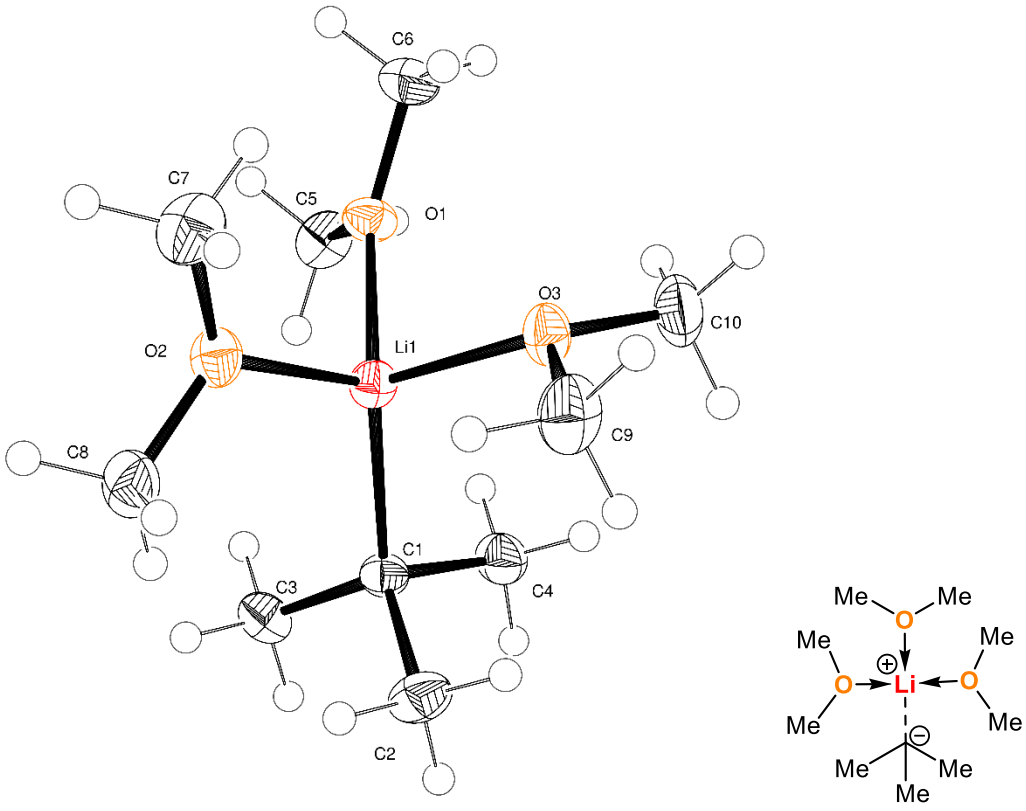
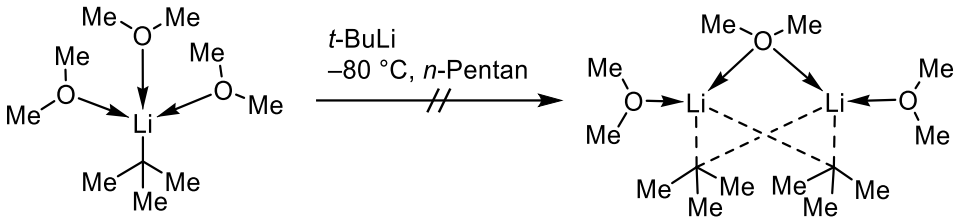


Abbildung 6.2.42: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **140**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **140** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

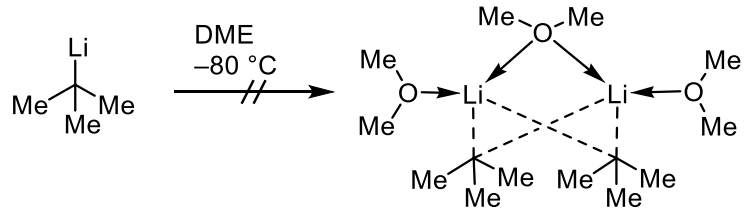
6.2.10.1.2. Kristallisation von Lithiumalkylen mit Dimethylether in substöchiometrischen Mengen



140
$C_{10}H_{27}LiO_3$
202.21 g/mol

231
$C_{14}H_{36}Li_2O_3$
266.30 g/mol

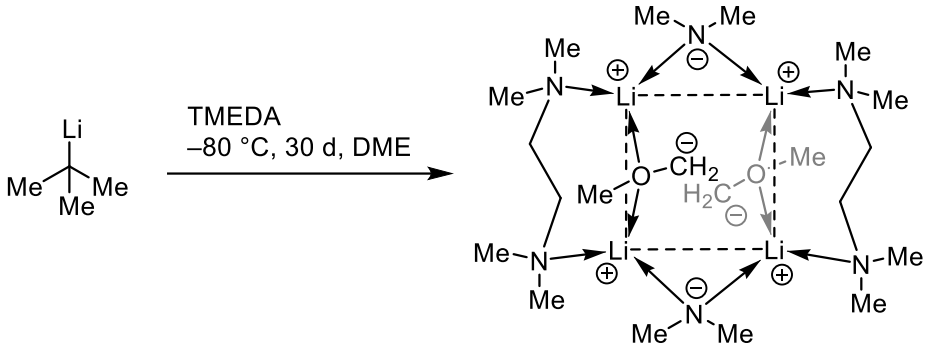
Verbindung **140** wurde wie in Abschnitt 6.2.10.1.1 beschrieben hergestellt. Die Mutterlauge wurde mittels einer inerten Filterkanüle entfernt und erneut *tert*-Butyllithium (**29**, 0.50 mL, 1.9 M in Pentan, 0.95 mmol) hinzugegeben. *n*-Pentan (ca. 2 mL) wurde hinzugegeben und der Reaktionskolben bei –80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.



29
C_4H_9Li
64.09 g/mol

231
$C_{14}H_{36}Li_2O_3$
266.30 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) bei –80 °C mit DME (**95**, 0.10 mL, 1.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt und der Kolben bei –80 °C gelagert. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden.



29
C_4H_9Li
64.09 g/mol

366
$C_{20}H_{54}Li_4N_6O_2$
438.49 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde DME (0.50 mL) bei –80 °C vorgelegt. TMEDA (0.15 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *tert*-Butyllithium (**29**, 0.52 mL, 1.9 M, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in der Kälte hinzugegeben und der Kolben anschließend bei –80 °C gelagert. Nach einem Monat konnten farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 6.2.43 ist ein Ortep Plot der asymmetrischen Einheit gezeigt. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.2.

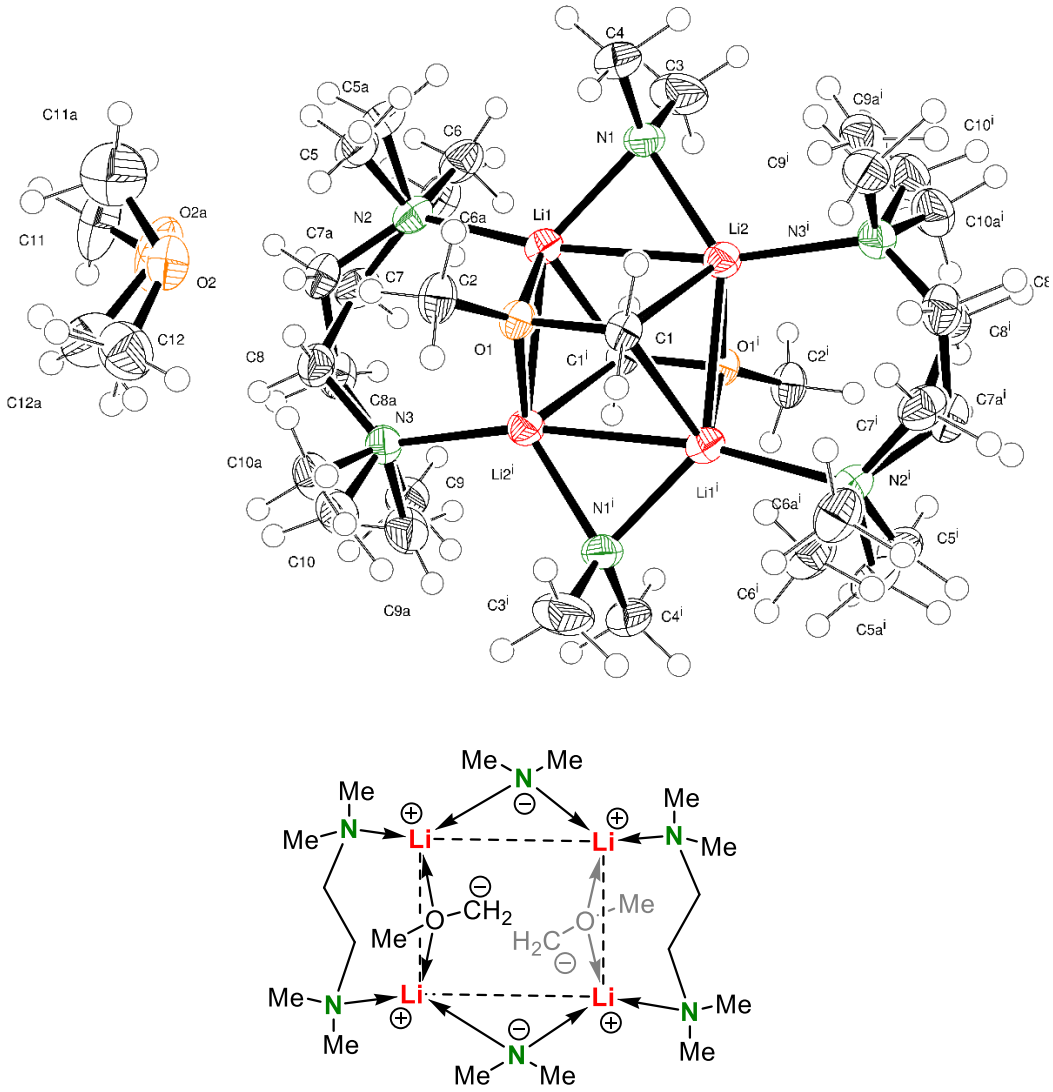
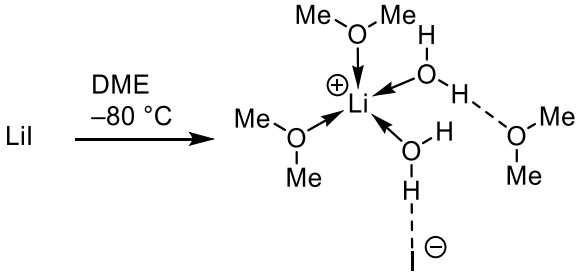


Abbildung 6.2.43: ORTEP Plot von Verbindung **366**. Fehlordnungen und co-kristallisierte Lösungsmittel sind abgebildet. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **366** ist zur Veranschaulichung gezeigt. Fehlordnungen des TMEDA: Part mit C7 0.573(4), Part mit C7A 0.427(4). Fehlordnungen des Ethers: Part mit O2 0.768(9), Part mit O2A 0.232(9).

6.2.10.1.3. Kristallisation von Lithiumhalogeniden mit Dimethylether



360
LiI
133.92 g/mol

357
$C_6H_{22}LiIO_5$
308.07 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde LiI (0.14 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in DME (ca. 2 mL) gelöst, woraufhin zwei Phasen zu erkennen waren. Nach Lagerung bei –80 °C bildeten sich nach einem Tag farblose Kristalle, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse

geeignet waren. In Abbildung 6.2.44 ist ein Ortep Plot der asymmetrischen Einheit gezeigt. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.1.

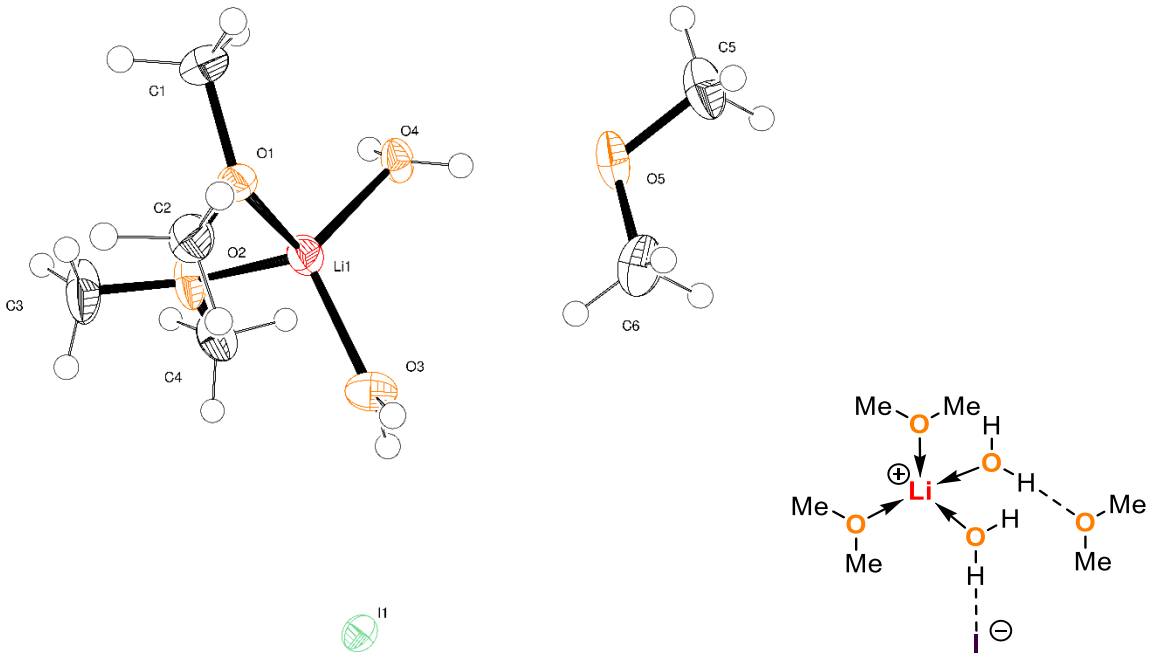
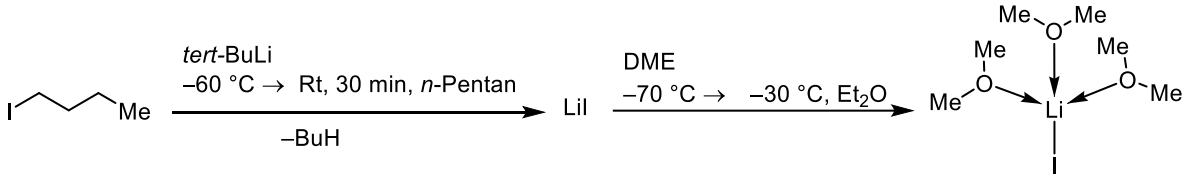


Abbildung 6.2.44: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **357**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **357** ist zur Veranschaulichung gezeigt.



359
C_4H_9I
183.97 g/mol

360
ILi
133.92 g/mol

141
$C_6H_{18}ILiO_3$
272.05 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1-Iodbutan (**359**, 0.11 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) gelöst und die Lösung auf –60 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 1.05 mL, 1.9 M in Pentan, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mittels einer inerten Filterkanüle von dem Lösungsmittel getrennt und im Vakuum getrocknet. Diethylether (1.00 mL) wurde hinzugegeben und die farblose Lösung auf –70 °C gekühlt und bei dieser Temperatur DME (0.50 mL) hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde bis zum Lösen erwärmt und die klare Lösung bei –30 °C gelagert. Am nächsten Tag konnten Kristalle der Verbindung **141** (in *P*3c1) erhalten werden, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden konnten. In Abbildung 6.2.45 ist ein Ortep Plot der asymmetrischen Einheit gezeigt. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.1.

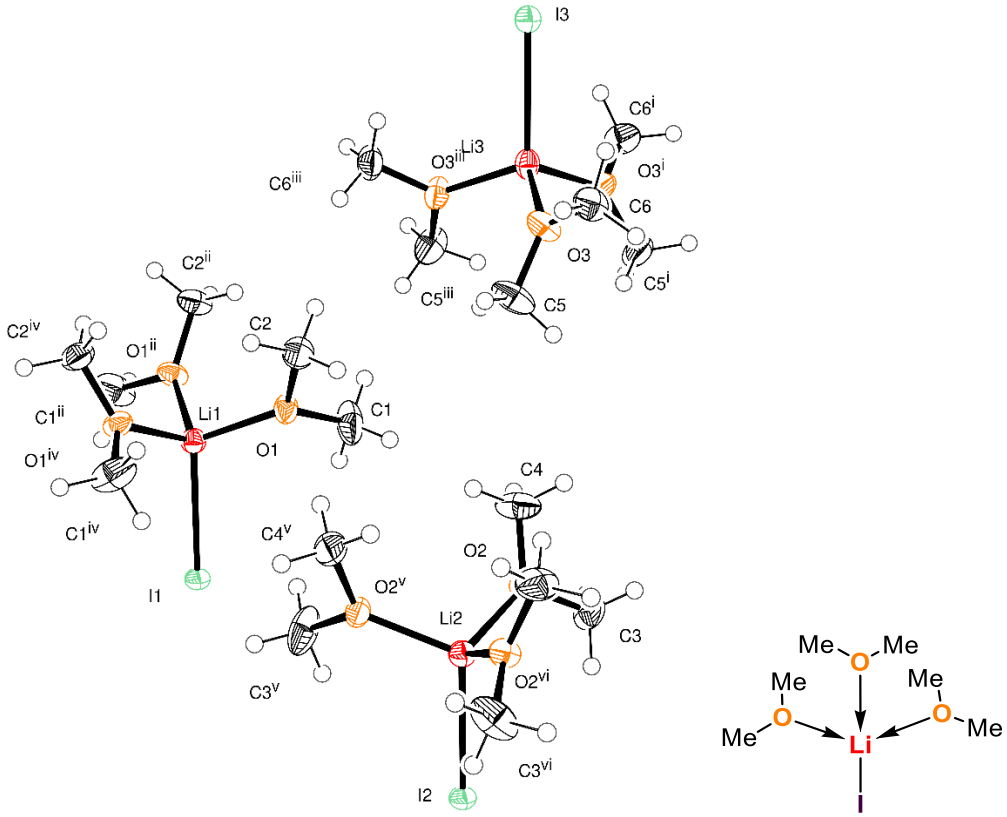


Abbildung 6.2.45: ORTEP Plot von Verbindung **141**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **141** ist zur Veranschaulichung gezeigt. i y–x, –x, z; ii y–x, 1–x, z; iii –y, x–y, z; iv 1–y, 1+x–y, z, v 1+y–x, 1–x, z; vi 1–y, x–y, z.

Bei der Präparation der Kristalle mittels der X-Temp-Kühlvorrichtung[335] wurde der Kühlstrom bis auf –40 °C erwärmt und anschließend wieder langsam abgekühlt. Dabei kristallisierten auf dem Objektträger Kristalle der Verbindung **362**, die ebenfalls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden konnten. Hierbei wurde jedoch nur die Verknüpfung der Atome bestimmt und keine vollständige Messung aufgenommen. In Abbildung 6.2.46 ist ein Ortep Plot der asymmetrischen Einheit gezeigt. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.1.

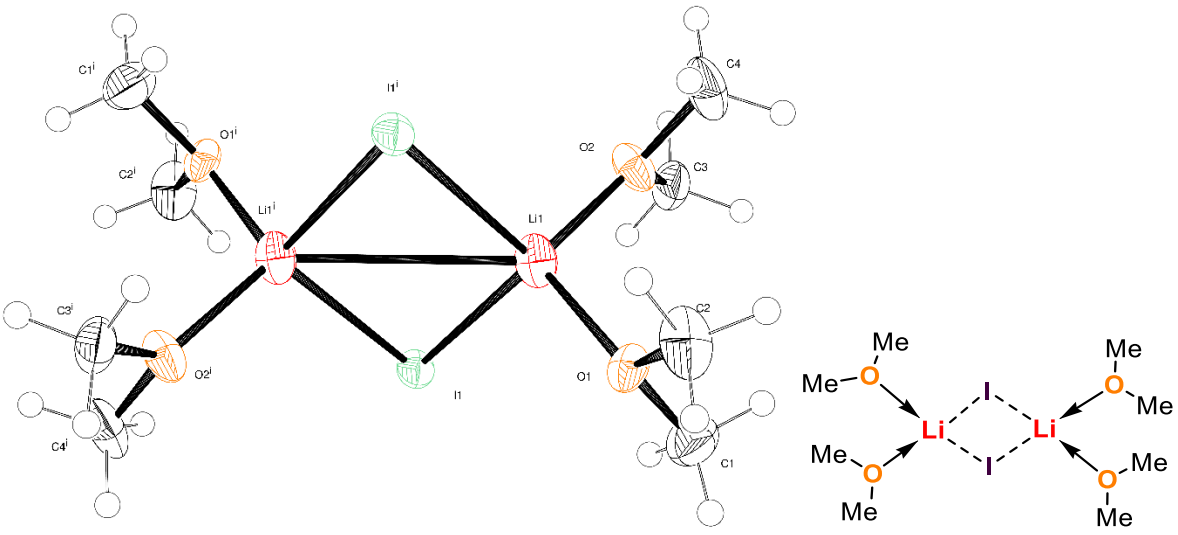


Abbildung 6.2.46: ORTEP Plot von Verbindung **362**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **362** ist zur Veranschaulichung gezeigt. i 1–x, 1–y, 1–z.

Nach langsamer Umkristallisation bei –30 °C konnte ebenfalls die Verbindung **141** in anderer Kristallmorphologie erhalten werden. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.1. Alternativ konnte dieses Polymorph auch direkt nach folgender Vorschrift erhalten werden:

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1-Iodbutan (**359**, 0.11 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) gelöst und die Lösung auf –60 °C gekühlt. *tert*-Butyllithium (**29**, 1.05 mL, 1.9 M in Pentan, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mittels einer inerten Filterkanüle von dem Lösungsmittel getrennt und im Vakuum getrocknet. Diethylether (2.00 mL) wurde hinzugegeben und die farblose Lösung auf –70 °C gekühlt und bei dieser Temperatur DME (0.50 mL) hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde bis zum Lösen erwärmt und die klare Lösung in einem Transport-Dewar mit *iso*-Propanol (–20 °C) bei –30 °C gelagert.

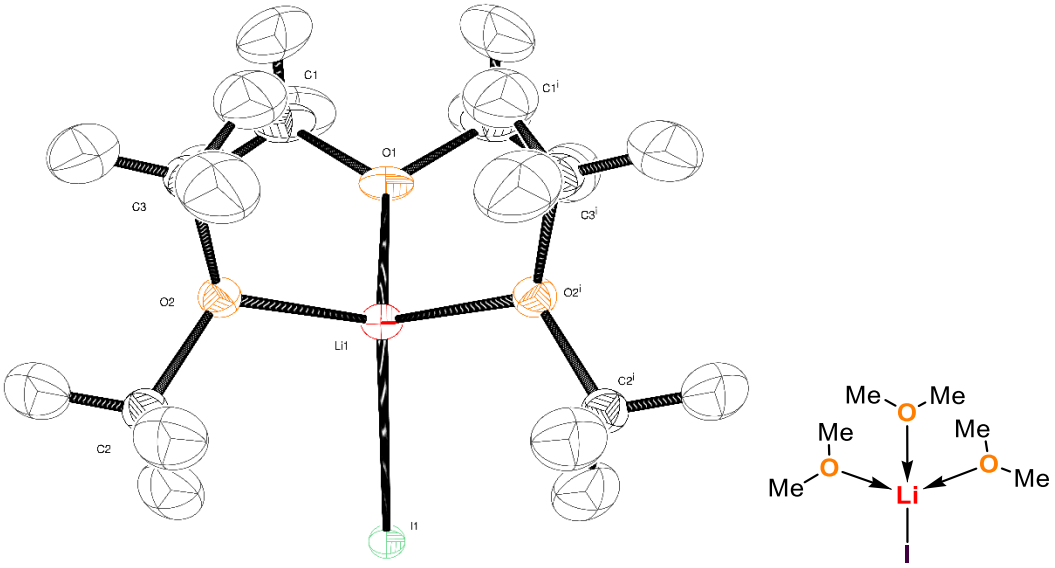
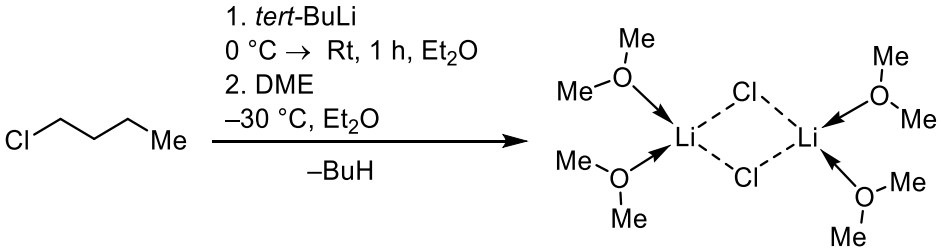


Abbildung 6.2.47: ORTEP Plot Verbindung **141**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **141** ist zur Veranschaulichung gezeigt. H-Atome wurden anisotrop verfeinert; der Verfeinerung liegt das MM zugrunde.



181
C_4H_9Cl
92.04 g/mol

363
$C_8H_{24}Cl_2Li_2O_2$
268.14 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1-Chlorbutan (**181**, 0.10 mL, 1.00 mmol, 1,0 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 1.05 mL, 1.9 M in *n*-Pentan, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Diethylether (20.00 mL) zu der farblosen Suspension gegeben. Der Reaktionskolben wurde auf –30 °C gekühlt und Dimethylether (0.50 mL) zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C bildeten sich nach einem Tag farblose Kristalle, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden konnten. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.1.

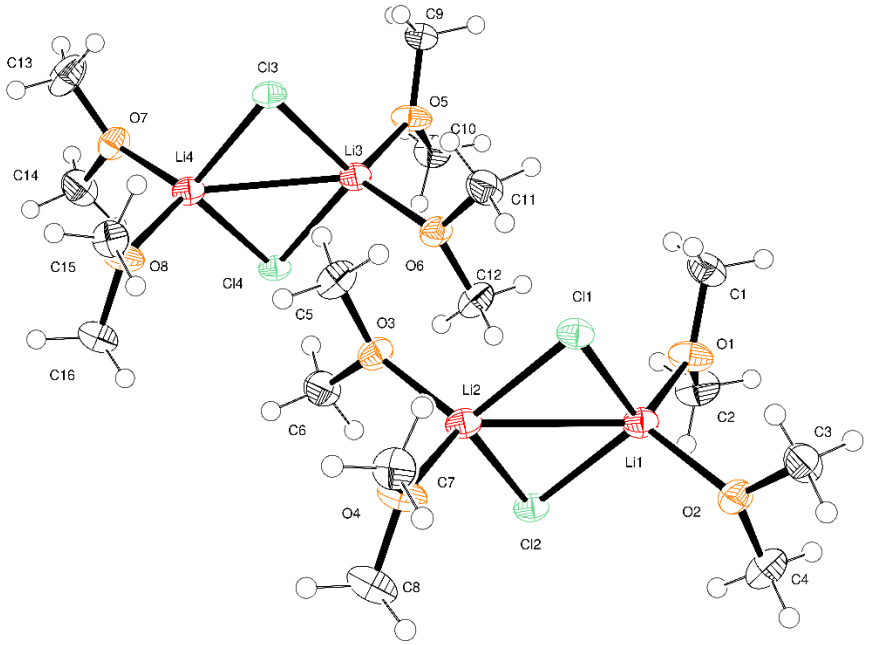
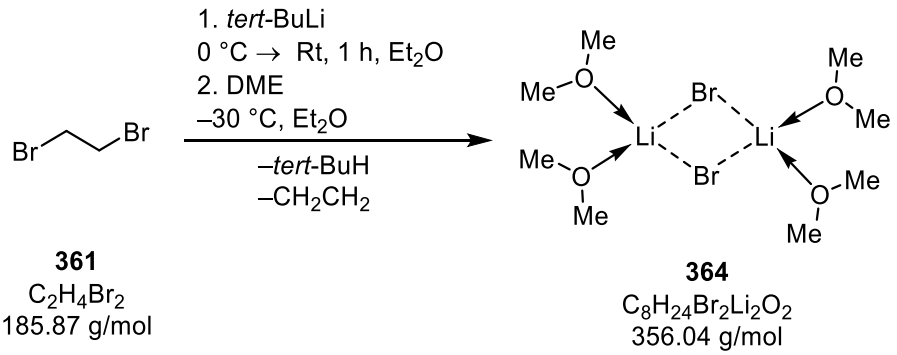


Abbildung 6.2.48: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **363**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **363** ist zur Veranschaulichung gezeigt.



361
$C_2H_4Br_2$
185.87 g/mol

364
$C_8H_{24}Br_2Li_2O_2$
356.04 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 1,2-Dibromethan (**361**, 0.09 mL, 1.00 mmol, 1,0 Äq.) in Diethylether (1.00 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 1.05 mL, 1.9 M in *n*-Pentan, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Die farblose Suspension wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Diethylether (10.00 mL) zu der farblosen Suspension gegeben. Der Reaktionskolben wurde auf –30 °C gekühlt und Dimethylether (0.50 mL) zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C bildeten sich nach einem Tag farblose Kristalle, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden konnten. Für die Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 4.8.1.

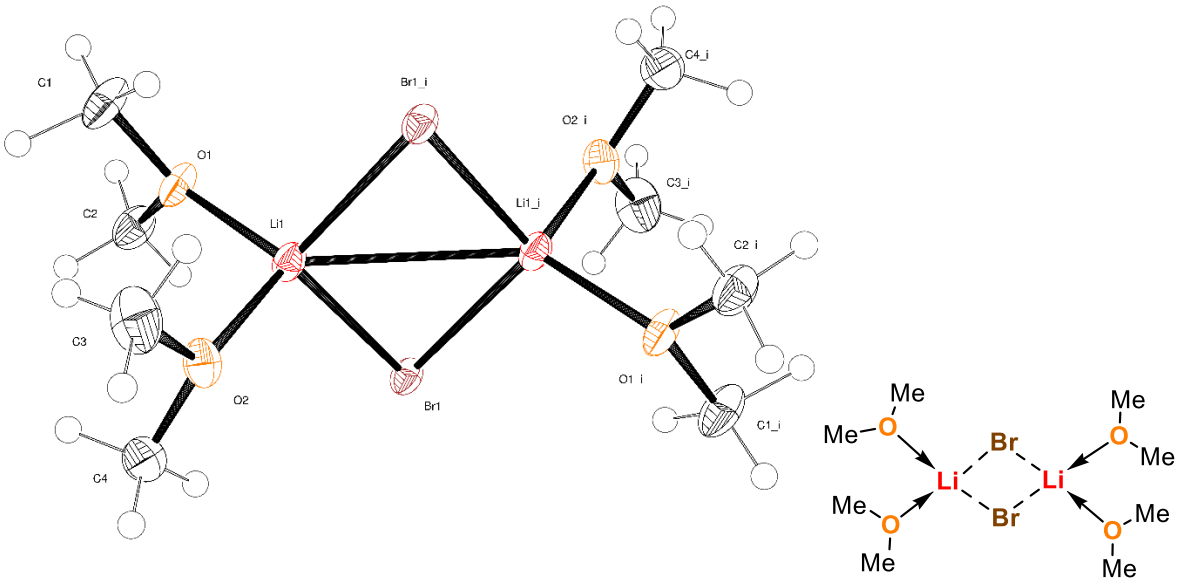
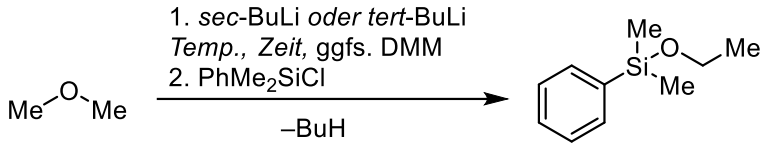


Abbildung 6.2.49: ORTEP Plot von Verbindung **364**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **364** ist zur Veranschaulichung gezeigt. i 1–x, 1–y, 1–z.

6.2.10.2. Deprotonierung von Dimethylether

6.2.10.2.1. Screening der Deprotonierung von Dimethylether

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.41 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



95
C_2H_6O
46.04 g/mol

370
$C_{10}H_{16}OSi$
180.10 g/mol

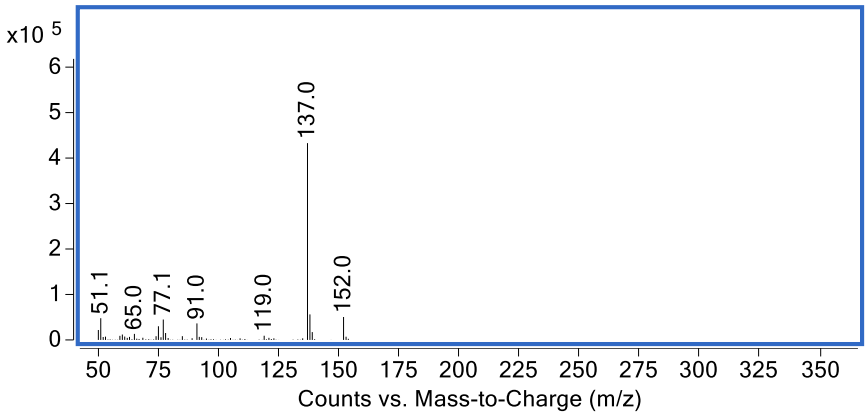
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *Dimethylether* bei einer *Temperatur* vorgelegt. Ggfs. wurde ein *Lösungsmittel* hinzugegeben. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) oder *sec*-Butyllithium (**25**, 0.77 mL, 1.3 M in Cyclohexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für eine *Zeit* bei der *Temperatur* gerührt. Phenyldimethylchlorsilan (**455**, 0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für *Abfangbedingungen* gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.

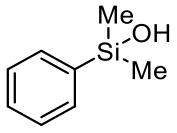
Tabelle 6.2.41: Übersicht über durchgeführte Experimente zum Screening der Deprotonierung von Dimethylether.

Nr.	Dimethylether	Lösungs-mittel	Lithiumalkyl	Temp.	Zeit	Abfangbedingungen
1	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–80 °C	1 h	5 min bei –80 °C
2	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–30 °C	1 h	5 min bei –30 °C
3	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–80 °C	1 h	5 min bei –30 °C
4	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–30 °C	1 h	5 min bei –30 °C
5	ca. 3 mL	-	*sec*-Butyllithium	–80 °C	1 h	30 min bei –70 °C → –50 °C
6	ca. 3 mL	-	*tert*-Butyllithium	–80 °C	1 h	30 min bei –70 °C → –50 °C
7	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–80 °C	1 h	30 min bis Rt
8	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–30 °C	1 h	30 min bis Rt
9	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–30 °C	1 h	30 min bis Rt
10	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–80 °C	1.5 h	30 min bei –80 °C
11	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–70 C	1.5 h	30 min bei –70 °C
12	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–60 °C	1.5 h	30 min bei –60 °C
13	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–50 °C	1.5 h	30 min bei –50 °C
14	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–80 °C	5 h	10 min bei –80 °C
15	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–30 °C	1 h	20 min bei –30 °C
16	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–30 °C	1 h	10 min bei –30 °C
17	0.20 mL	DMM (1.00 mL)	*tert*-Butyllithium	–30 °C	1 h	10 min bei –30 °C
18[a]	0.20 mL	DMM (2.00 mL)	*tert*-Butyllithium	–80 °C	1 h	10 min bei –80 °C

[a] Im Anschluss wurde Wasser (ca. 1 mL) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und das erhaltene farblose Öl wurde mit GC/EI-MS analysiert.

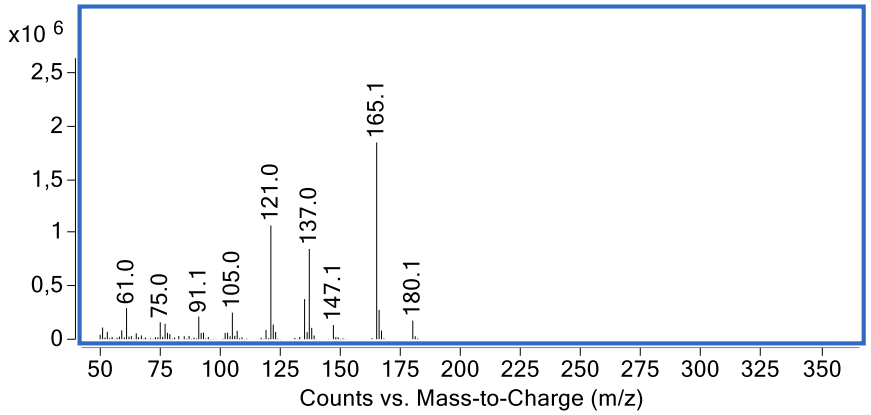
Die analytischen Daten der gebildeten Produkte sind im Folgenden aufgeführt.

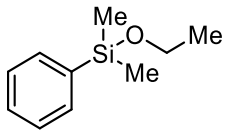




371

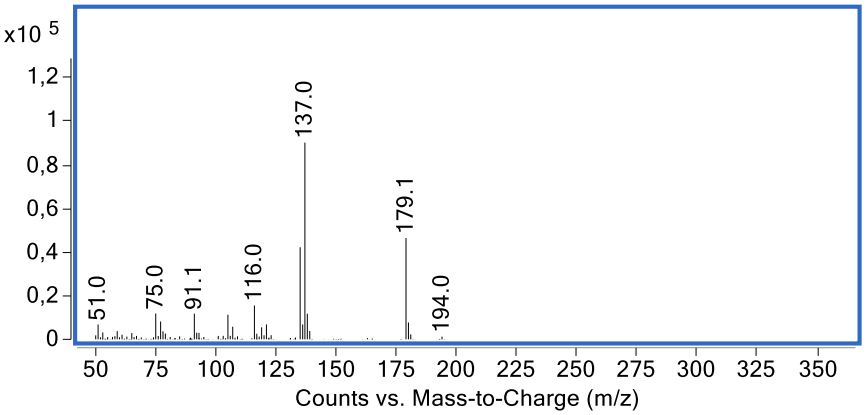
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.67 min (Säule A); t_R = 6.13 min (Säule B)); *m/z* (%): 152 (12) [$(M)^{+\cdot}$], 137 (100) [$(M–Me)^+$], 91 (7), 77 (7) [$(Ph)^+$], 51 (7).

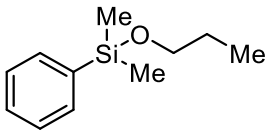




370

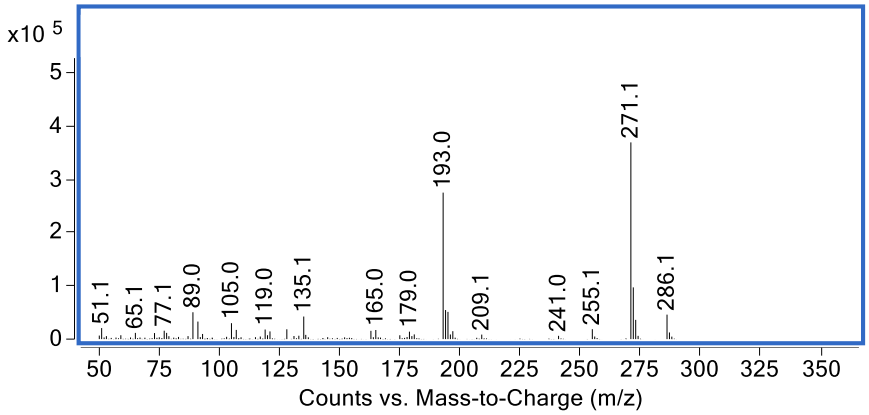
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.84 min (Säule A); t_R = 6.34 min (Säule B)); *m/z* (%): 180 (9) [$(M)^{+\cdot}$], 165 (100) [$(M–Me)^+$], 137 (45) [$(PhMe_2SiO)^+$], 121 (58), 105 (13) [$(PhSi)^+$], 91 (11), 61 (16).

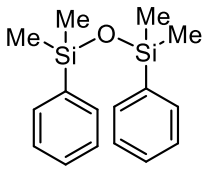




376

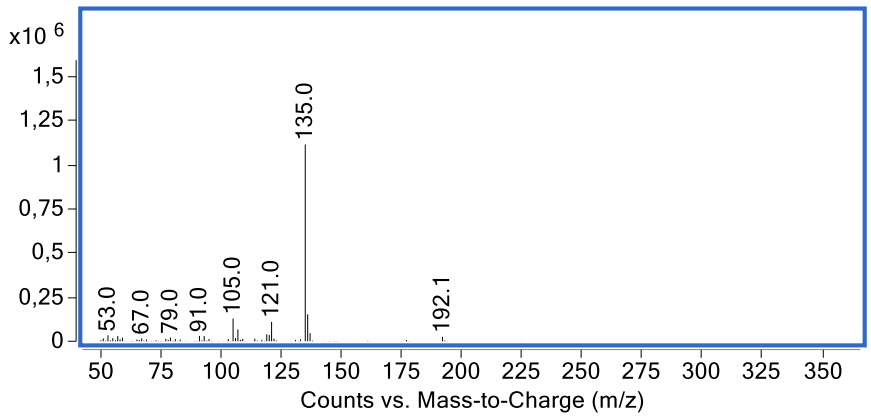
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.06 min (Säule A); t_R = 6.58 min (Säule B)); *m/z* (%): 194 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 179 (60) [$(M–Me)^+$], 137 (100) [$(PhMe_2SiO)^+$], 116 (20) [$(M–Ph-H)^+$], 105 (9) [$(PhSi)^+$], 75 (11).

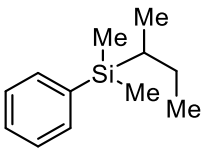




372

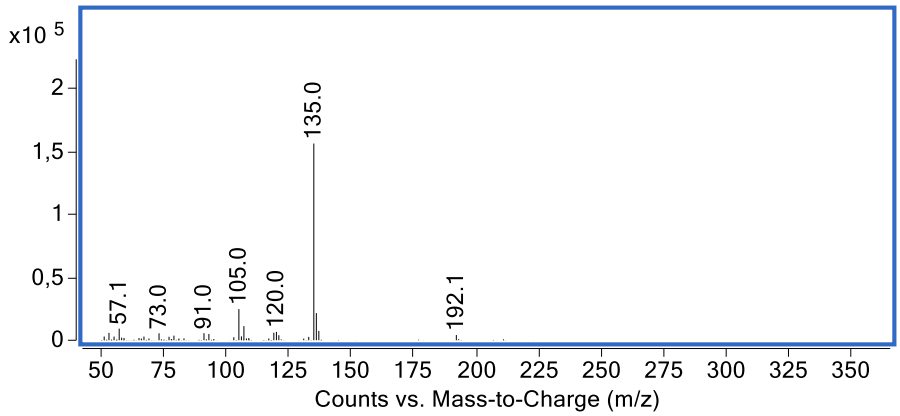
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 9.47 min (Säule A); t_R = 10.06 min (Säule B)); *m/z* (%): 286 (13) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (100) [$(M–Me)^+$], 193 (82) [$(M–Ph-Me-H)^+$], 135 (14) [$(Ph\text{-}SiMe_2)^+$], 105 (10) [$(PhSi)^+$], 91 (12), 89 (14).

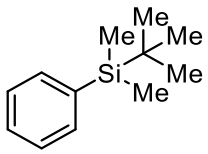




373

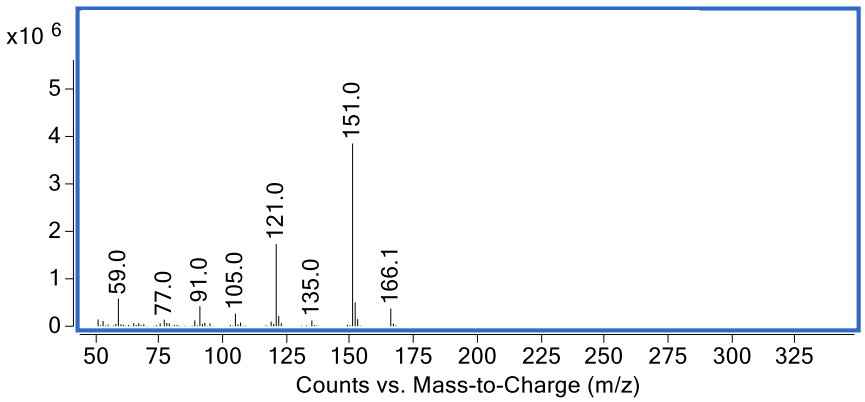
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.90 min (Säule A); t_R = 7.45 min (Säule B)); *m/z* (%): 192 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 135 (100) [$(M–Bu)^+$], 121 (10), 105 (10) [$(PhSi)^+$].

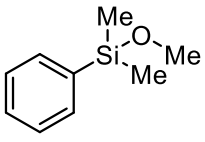




374

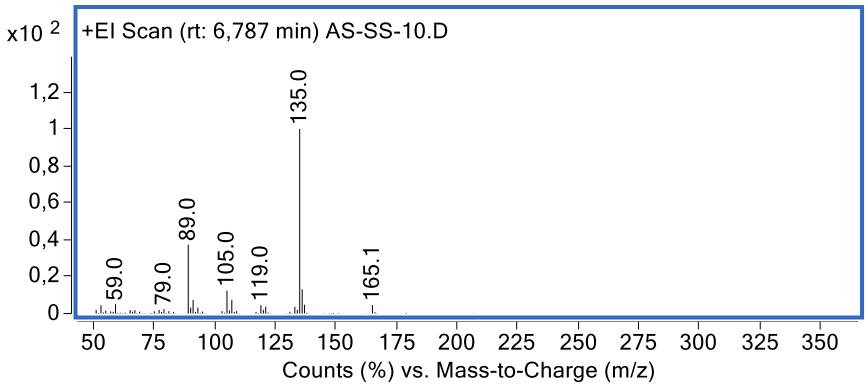
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.58 min (Säule A); t_R = 7.17 min (Säule B)); *m/z* (%): 192 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 135 (100) [$(M–Bu)^+$], 105 (14) [$(PhSi)^+$], 57 (5) [$(Bu)^+$].





377

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.96 min (Säule B)); *m/z* (%): 166 (10) [$(M)^{+\cdot}$], 151 (100) [$(M–Me)^+$], 121 (44) [$(M–3Me)^+$], 91 (11), 59 (16).



unbekannte Verbindung

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.80 min (Säule B)); *m/z* (%): 165 (5) [$(M)^{+\cdot}$], 135 (100), 105 (12), 89 (35), 59 (5).

6.2.10.2.2. Kristallansätze im Rahmen der Deprotonierung von Dimethylether

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Dimethylether (0.30 mL) bei –80 °C vorgelegt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung wurde bei –80 °C für 1 Stunde gerührt. Anschließend wurde Dimethoxymethan (0.50 mL) zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.8.2 zu entnehmen.

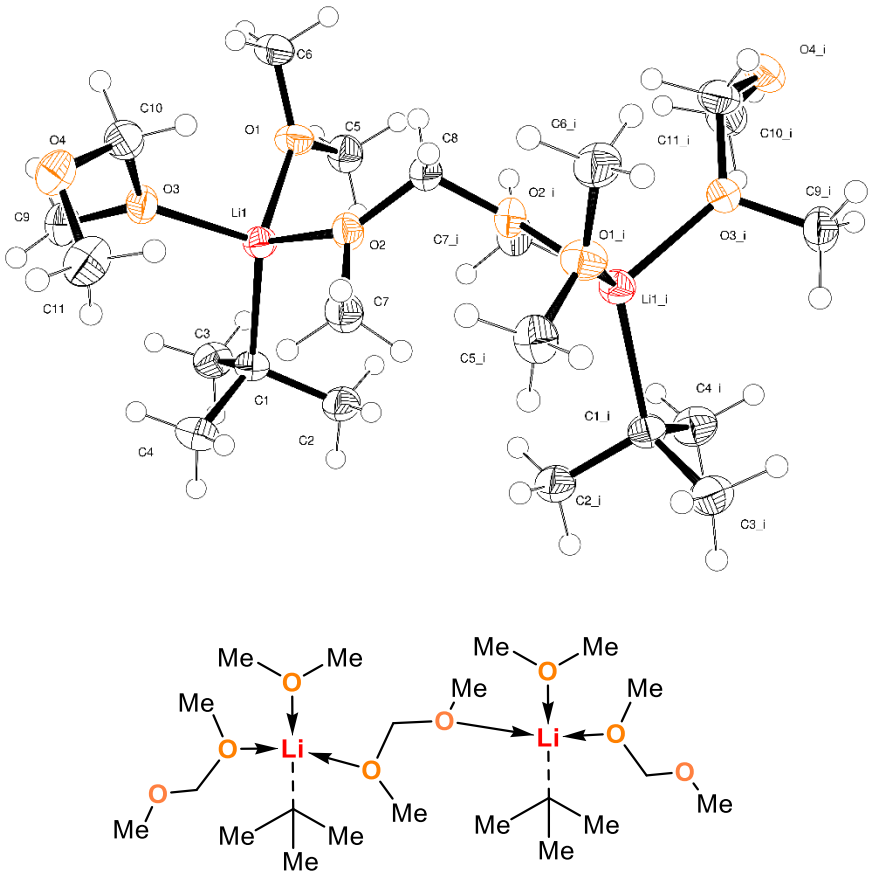


Abbildung 6.2.50: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **378**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **378** ist zur Veranschaulichung gezeigt; die asymmetrische Einheit entspricht der Hälfte des Moleküls. i 1–x, y, 0.5–z.

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde bei –50 °C *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt. Dimethoxymethan (0.50 mL) wurde hinzugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.8.2 zu entnehmen.

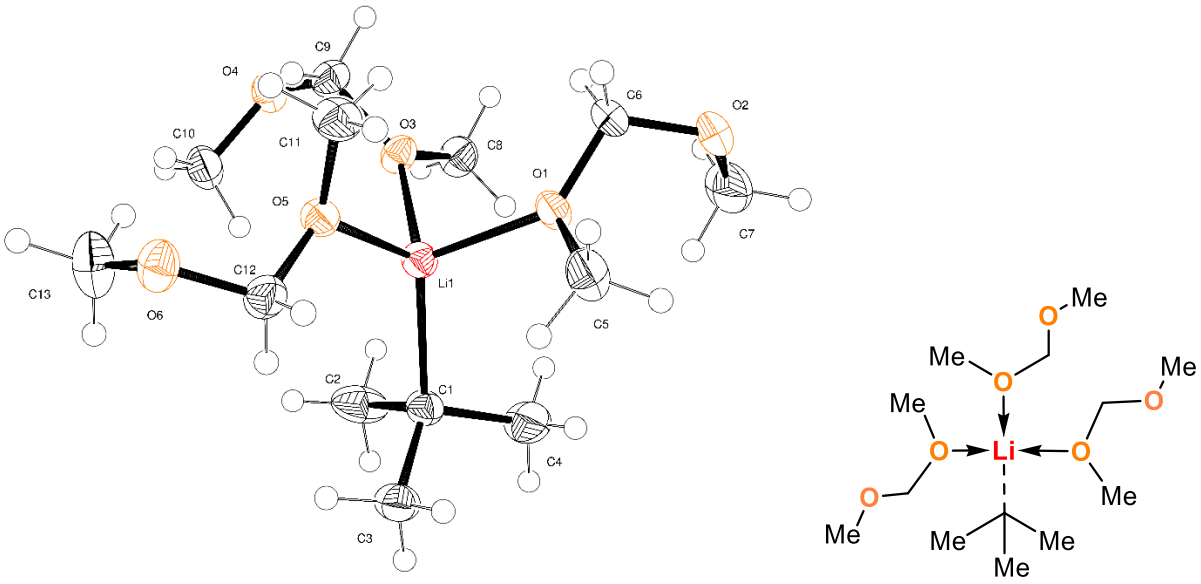
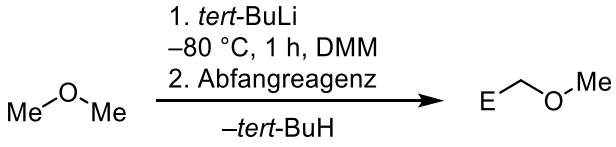


Abbildung 6.2.51: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **218**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung **218** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

6.2.10.2.3. Abfangreaktionen von deprotoniertem Dimethylether

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.42 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



95
C_2H_6O
46.04 g/mol

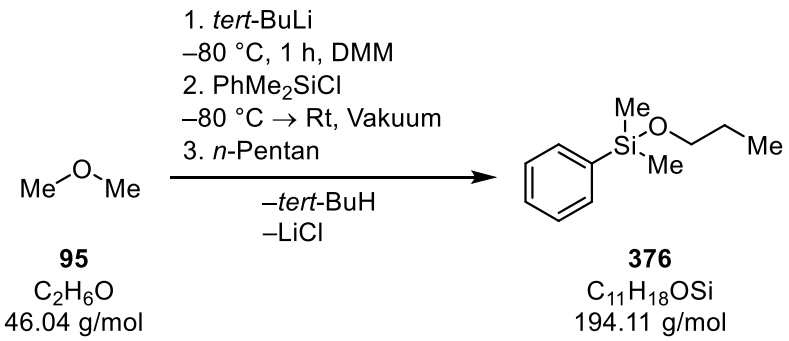
EM

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Dimethoxymethan (1.00 mL) bei –80 °C vorgelegt. Dimethylether (0.20 mL) wurden zugegeben und anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei –80 °C gerührt. Anschließend wurden verschiedene *Abfangreagenzien* zugegeben und nach weiteren 10 Minuten rühren bei –80 °C ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.42: Übersicht über durchgeführte Abfangreaktionen von deprotoniertem Dimethylether.

Nr.	Abfangreagenz
1[a]	Phenyldimethylchlorsilan (0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)
2	Benzophenon (0.19 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)
3	1,1-Diphenylethen (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)
4	Chlorbenzol (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)
5	1-Iodbutan (0.11 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)
6[b]	Pyridin (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.)

[a] Zusätzlich wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und in einem GC-Vial zu vorgelegten *iso*-Propanol gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Rühren über Nacht auf Rt Temperatur erwärmt und bei –40 °C, bei Raumtemperatur, sowie am nächsten Tag ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Wasser (ca. 1 mL) wurde hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und das erhaltene farblose Öl wurde mit GC/EI-MS analysiert.
[b] Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Rühren auf –35 °C erwärmt und bei –70 °C, –60 °C und –35 °C ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert.



95
C_2H_6O
46.04 g/mol

376
$C_{11}H_{18}OSi$
194.11 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Dimethoxymethan (1.00 mL) bei –80 °C vorgelegt. Dimethylether (0.20 mL) wurden zugegeben und anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaaktionslösung wurde für 1 h bei –80 °C gerührt. Anschließend wurde Phenyldimethylchlorsilan (**455**, 0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und nach 10 Minuten Rühren ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Reaktionslösung wurde auf –60 °C erwärmt und erneut ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Bei –50 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingeengt und erneut ein kleiner Teil der Reaktions-lösung entnommen und mittels GC/EI-MS analysiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur entfernt, sodass ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Ein kleiner Teil dieses Feststoffs wurde entnommen und in Diethylether gelöst und mittels GC/EI-MS analysiert. Der Feststoff wurde in *n*-Pentan gelöst und ein Teil der Lösung mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.



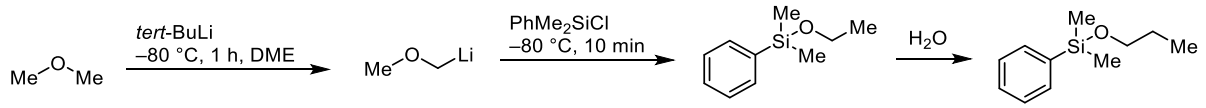
95
C_2H_6O
46.04 g/mol

117
C_2H_5LiO
52.05 g/mol

370
$C_{10}H_{16}OSi$
180.10 g/mol

376
$C_{11}H_{18}OSi$
194.11 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Dimethoxymethan (1.00 mL) bei –80 °C vorgelegt. Dimethylether (0.20 mL) wurden zugegeben und anschließend wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei –80 °C gerührt und anschließend für einen Tag bei –80 °C gelagert. Eine Kristallbildung wurde beobachtet und die Mutterlauge wurde in einen ausgeheizten Schlenkkolben überführt. Phenyldimethylchlorsilan (**455**, 0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei –80 °C hinzugegeben und nach 10 Minuten Rühren ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Wasser (ca. 1 mL) wurde hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene farblose Öl wurde mit GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.



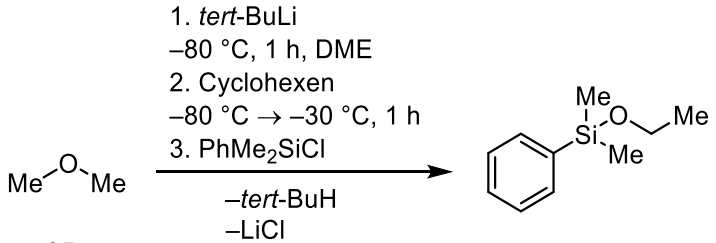
95
C_2H_6O
46.04 g/mol

117
C_2H_5LiO
52.05 g/mol

370
$C_{10}H_{16}OSi$
180.10 g/mol

376
$C_{11}H_{18}OSi$
194.11 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Dimethylether (1.00 mL) bei –80 °C vorgelegt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei –80 °C gerührt und anschließend für einen Tag bei –80 °C gelagert. Eine Kristallbildung wurde beobachtet und die Mutterlauge wurde in einen ausgeheizten Schlenkkolben überführt. Phenyldimethylchlorsilan (**455**, 0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei –80 °C hinzugegeben und nach 10 Minuten Rühren ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Wasser (ca. 1 mL) wurde hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit MgSO getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene farblose Öl wurde mit GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.



95
C_2H_6O
46.04 g/mol

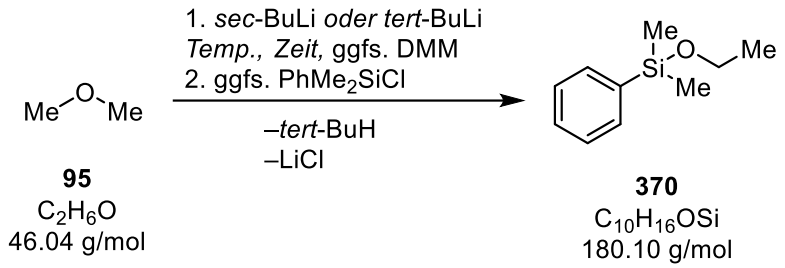
370
$C_{10}H_{16}OSi$
180.10 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde Dimethylether (1.00 mL) bei –80 °C vorgelegt. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei –80 °C gerührt und anschließend wurde Cyclohexen (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde auf –30 °C erwärmt und anschließend wurde Phenyldimethylchlorsilan (**455**, 0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und nach 10 Minuten Rühren ein kleiner Teil der Reaktionslösung

entnommen und der der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.

6.2.10.2.4. Monitoring der Deprotonierung von Dimethylether mit *in situ* FTIR

Die folgende allgemeine Reaktionsvorschrift wurde entsprechend Tabelle 6.2.43 variiert und beschreibt die durchgeführten Ansätze.



95
C_2H_6O
46.04 g/mol

370
$C_{10}H_{16}OSi$
180.10 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *Dimethylether* bei einer *Temperatur* vorgelegt. Ggfs. wurde ein *Lösungsmittel* hinzugegeben. Die *in situ* FT-IR-Sonde wurde in die Reaktionslösung eingeführt und gewartet bis die beobachteten Schwingungen und die gemessene Temperatur konstante Werte wiedergaben. *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) oder *sec*-Butyllithium (**25**, 0.77 mL, 1.3 M in Cyclohexan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für eine *Zeit* bei der *Temperatur* gerührt. Phenyldimethylchlorsilan (**455**, 0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für *Abfangbedingungen* gerührt. Anschließend wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und der Reaktionsfortschritt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Diskussion der Ergebnisse kann Kapitel 4.8.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2.43: Übersicht über durchgeführte Experimente zum Screening der Deprotonierung von Dimethylether.

Nr.	Dimethylether	Lösungs-mittel	Lithiumalkyl	Temp.	Zeit	Abfang-bedingungen
1	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–80 °C	1 h	1 h bis –20 °C
2[a]	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–80 °C	3 h	1 h bis –30 °C
3	1.00 mL	-	*sec*-Butyllithium	–80 °C	2 h	1 h bis –30 °C
4	1.00 mL	-	*tert*-Butyllithium	–80 °C → –30 °C	1 h	1 h bis Rt
5[b]	0.20 mL	DMM (1.00 mL)	*tert*-Butyllithium	–80 °C → –40 °C	3 h	-

[a] Die Temperatur wurde mittels Trockeneis während der Reaktionszeit konstant gehalten.
[b] Phenyldimethylchlorsilan wurde nicht hinzugegeben. Dimethoxymethan wurde vorgelegt und Dimethylether erst nach Einführung der Sonde zugegeben.

6.2.10.2.5. Monitoring der Deprotonierung von Dimethylether mit *in situ* NMR

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde *tert*-Butyllithium (**29**, 0.53 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und bei –80 °C Dimethylether (0.50 mL) zugegeben. Nach Lagerung über Nacht bei –80 °C konnten farblose Kristalle erhalten werden. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge mittels einer inerten Filterkanüle getrennt und die Kristalle in Toluol-d_8 gelöst. Die erhaltene Lösung wurde in ein ausgeheiztes *Young-Tube* NMR überführt und bei –80 °C NMR-spektroskopisch analysiert. Die Reaktionslösung wurde im Spektrometer auf –40 °C erwärmt und in Intervallen von jeweils 10 °C ein ^{1}H-NMR Spektrum aufgenommen.

95

^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, –40 °C): δ = 3.02 (s, 6H; CH_3) ppm.

29

^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, –40 °C): δ = 1.63 (s, 9H; CH_3) ppm.

456 (*tert*-BuH)

^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, –40 °C): δ = 0.84 (m; 9H; CH_3), 1.62 (m, 1H; CH) ppm.

457 (*iso*-Buten)

^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, –40 °C): δ = 1.58 (s; 6H; CH_3), 4.70 (m, 2H; CH_2) ppm.

6.2.11. Sonstige Kristallansätze

6.2.11.1. Kristallisation der Halogenbrücke von Diiodbenzol und Dinitrobenzol

Diiodbenzol (**395**, 0.05 g, 0.16 mmol, 1.00 Äq.) und Dinitrobenzol (**396**, 0.03 mg, 0.16 mmol, 1.00 Äq.) wurden in ein Schnappdeckelgläschen gegeben. Aceton (3.00 mL) wurde hinzugefügt, bis alle Feststoffe gelöst waren. Nach Verdampfen des Lösungsmittels über Nacht bildeten sich gelbe Kristalle der Verbindung 1,4-Diiodbenzol/1,4-Dinitrobenzol, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Strukturen ist Kapitel 4.9.1.1 zu entnehmen.

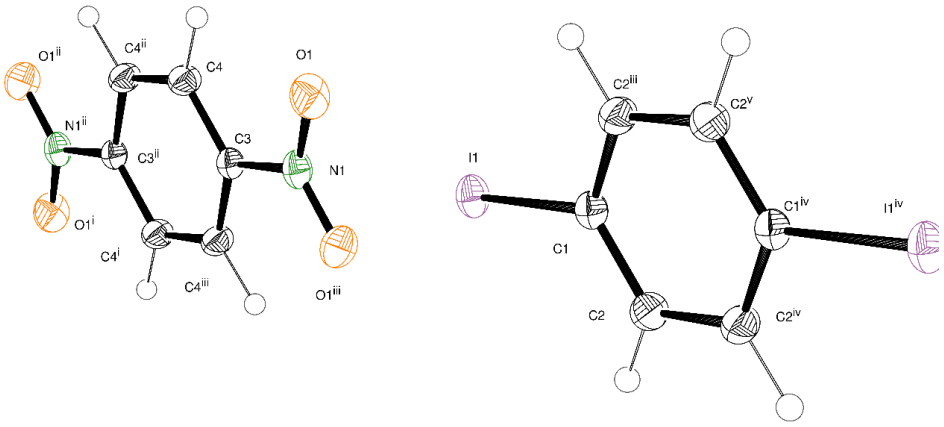


Abbildung 6.2.52: ORTEP Plot von Verbindung α-**397**. i –x, –y, –z; ii –x, y–z; iii x, –y, z, iv 2–x, –y, 1–z; v 2–x, y, 1–z.

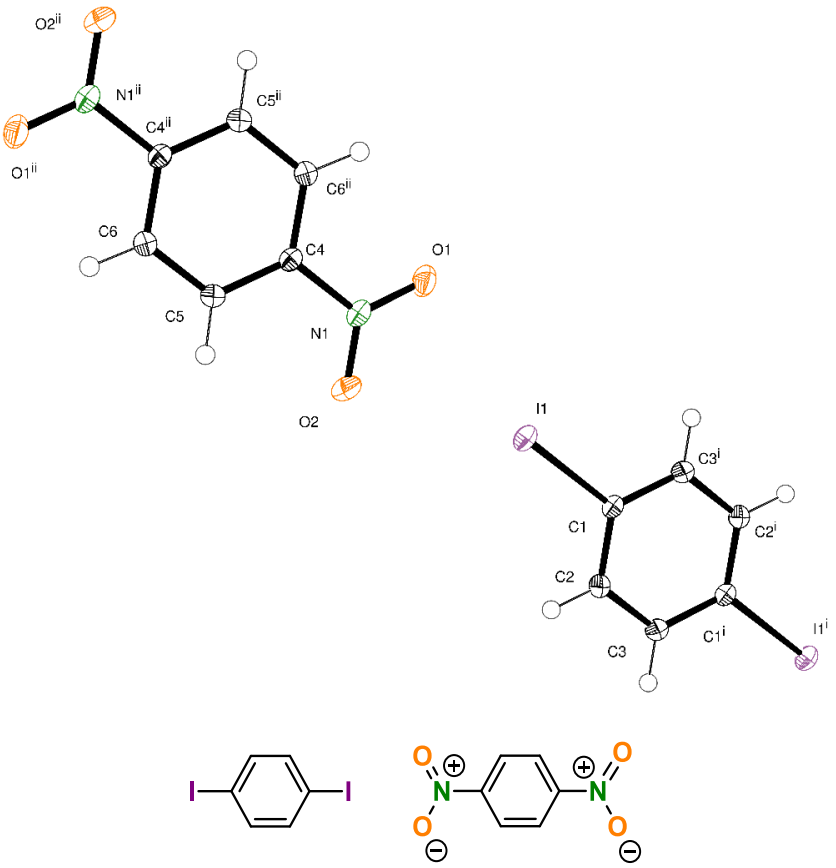


Abbildung 6.2.53: ORTEP Plot von Verbindung β-**397**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) von Verbindung β-**397** ist zur Veranschaulichung gezeigt. i –x, –y, –z; ii 2–x, 2–y, 1–z.

6.2.11.2. Kristallisation von Aminen mit Wasser

6.2.11.2.1. Kristallisation von 398 [tmeda·H_2O]

Tetramethylethylendiamin (**6**, 0.12 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in wasserfreiem *n*-Pentan (1.00 mL) gelöst. Anschließend wurde Wasser (39 µl, 2.15 mmol, 2.15 Äq.) unter Rühren bei Raumtemperatur der Lösung zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.9.1.1 zu entnehmen.

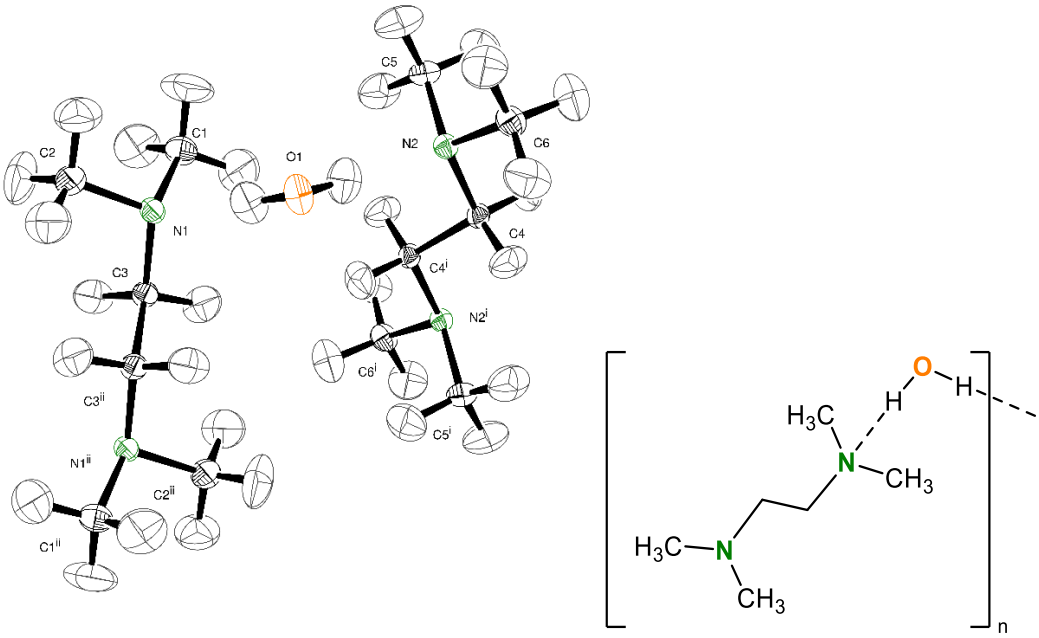


Abbildung 6.2.54: ORTEP Plot von Verbindung **398**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **398** ist zur Veranschaulichung gezeigt. H-Atome wurden anisotrop verfeinert. i 2–x, 1–y, 2–z; ii 1–x, –y, 1–z.

6.2.11.2.2. Kristallisation von 399 [chin·2H_2O]

Chinuclidin (**9**, 0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in wasserfreiem Toluol (1.00 mL) gelöst. Anschließend wurde Wasser (50 µL, 2.75 mmol, 2.75 Äq.) unter Rühren bei Raumtemperatur der Lösung zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.9.1.1 zu entnehmen.

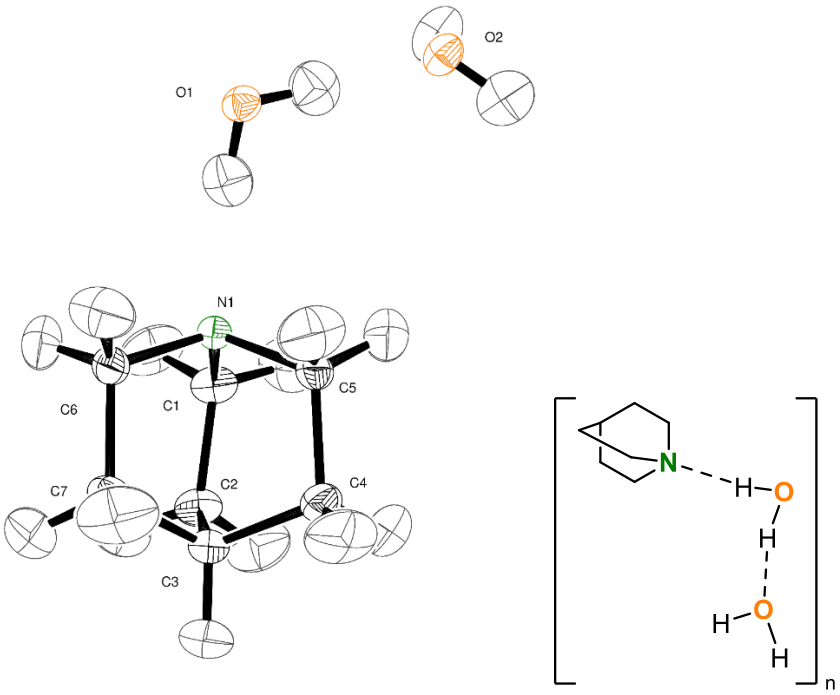


Abbildung 6.2.55: ORTEP Plot von Verbindung **399.** Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **399** ist zur Veranschaulichung gezeigt. H-Atome wurden anisotrop verfeinert.

6.2.11.2.3. Kristallisation von 400 [chin·3H_2O]

Chinuclidin (**9**, 0.11 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in wasserfreiem Diethylether (1.00 mL) gelöst. Anschließend wurde Wasser (100 µl, 5.50 mmol, 5.50 Äq.) unter Rühren bei Raumtemperatur der Lösung zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.9.1.1 zu entnehmen.

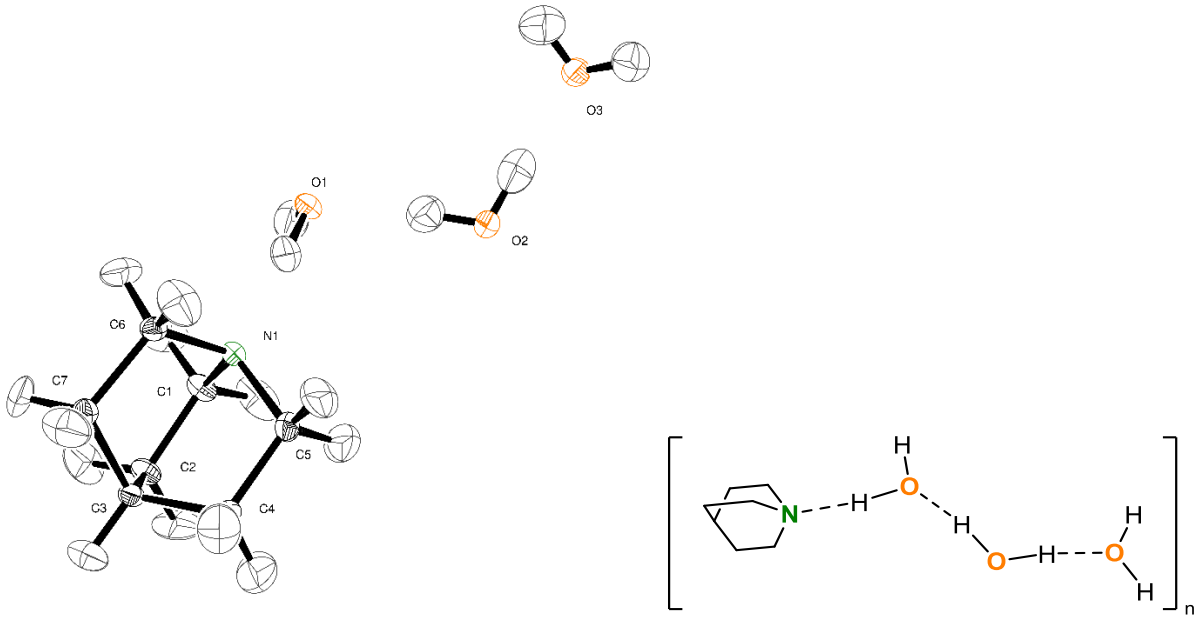


Abbildung 6.2.56: ORTEP Plot von Verbindung **400**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **400** ist zur Veranschaulichung gezeigt.

6.2.11.2.4. Kristallisation von 401 [tmeda·7H$_2$O]

Tetramethylethylendiamin (**6**, 0.12 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in wasserfreiem THF (1.00 mL) gelöst. Anschließend wurde Wasser (180 µl, 9.90 mmol, 9.90 Äq.) unter Rühren bei Raumtemperatur der Lösung zugegeben. Nach Lagerung bei –80 °C konnten nach einem Tag farblose Kristalle beobachtet werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diskussion der Struktur ist Kapitel 4.9.1.1 zu entnehmen.

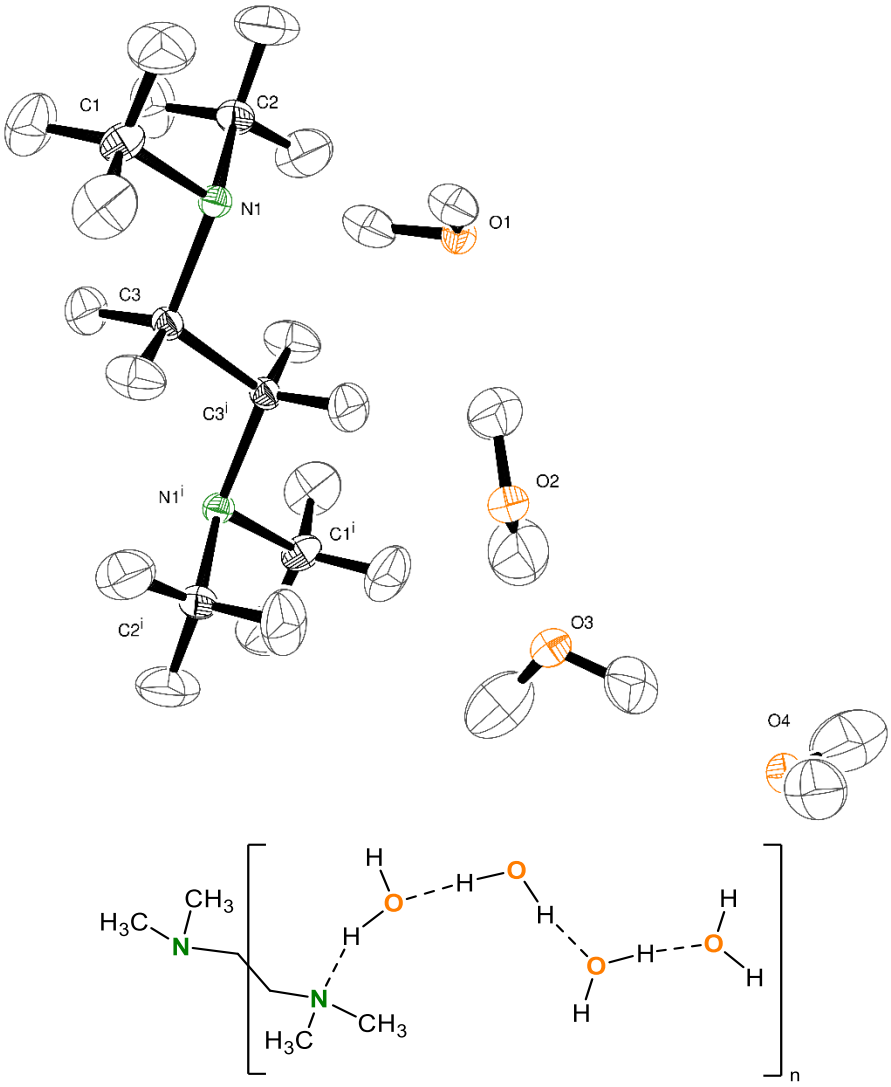


Abbildung 6.2.57: ORTEP Plot von Verbindung **401**. Die Lewis-Struktur (inklusive Farbcode) der asymmetrischen Einheit des Koordinationspolymers von Verbindung **401** ist zur Veranschaulichung gezeigt. i 1–x, 2–y, –z.

6.3. Energien der quantenchemischen Berechnungen

Tabelle 6.3.1: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für das Benchmarking der Methoden für Verbindung **139** (Kapitel 4.1.3).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	LitBuStryol_Ether_b3lyp_6-31gd	–941.905463	–942.440218884
GS	LitBuStryol_Ether_b3lyp_6-31gd_ED	–941.971734	–942.508555400
GS	LitBuStryol_Ether_b3lyp_6-31gd_pcm_ED	–941.987161	–942.523155316
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-31gd	–941.435843	–941.977432056
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-31gd_pcm	–941.448431	–941.989418043
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-311gd	–941.648480	–942.189061521
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-311gd_pcm	–941.661708	–942.201769275
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-311gd_pcm_ED	–941.667336	–942.207312883
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-311gd_pcm_ether	–941.656135	–942.196606169
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-311gdp	–941.686287	–942.224634382

Tabelle 6.3.2: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für verschiedene Koordinationsgeometrien für Verbindung **139** (Kapitel 4.1.4).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	LitBuStryol_Ether_m062x_6-311gd	–941.648480	–942.189061521
GS	LitBuStyrol_3DEE_m062x_6-311gd	–1175.121499	–1175.80379234
GS	DEE_twisted2_m062x_6311gd_NBO_vol	–233.459493	–233.598342209
GS	DEE_m062x_6311gd_NBO_vol	–233.463636	–233.601950765
GS	DEE_twisted_m062x_6311gd_NBO_vol	–233.461630	–233.600077045

Tabelle 6.3.3: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für verschiedene Koordinationsgeometrien für Verbindung **166** (Kapitel 4.1.4).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	LitBuStyrol_TMCDA_R_m062x_6-311gd	–978.071912	–978.655519299
GS	LitBu_Stryol_TMCDA_S_m062x_6-311+gd	–978.072138	–978.655651432
GS	LitBuStryol_TMCDA_R_woEtherist_m062x_6-311gd	–978.071032	–978.654554894
GS	LitBuStryol_TMCDA_S_woEtherist_m062x_6-311gd	–978.070815	–978.653906017
GS	LitBuStryol_TMCDA_R_woEtherist_m062x_6-311gd_pcm	–978.084454	–978.667074635
GS	LitBuStryol_TMCDA_S_woEtherist_m062x_6-311gd_pcm	–978.085752	–978.667920835
GS	LitBuStyrol_TMCDA_R_m062x_6-311gd_pcm	–978.085605	–978.667952671
GS	LitBu_Stryol_TMCDA_S_m062x_6-311+gd_pcm	–978.085851	–978.668049599

Tabelle 6.3.4: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Geometrieoptimierungen für NMR-Berechnungen (Kapitel 4.1.4).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	LitBuStyrol_THF_m062x_6-311gd_pcm	–1171.607709	–1172.22678891

Tabelle 6.3.5: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Initiationsmechanismus in polaren Lösungsmitteln (Kapitel 4.3.3.1).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E_DME_193_keinpcm	–939.405506	–939.910596774
GS	E_DME_rt_keinpcm	–939.405429	–939.910579896
GS	Ed_DEE_193_keinpcm	–1106.807142	–1107.46648145
GS	Ed_DEE_rt_keinpcm	–1106.807139	–1107.46648142
GS	Ed_DME_193_keinpcm	–949.694158	–950.237783869
GS	Ed_DME_rt_keinpcm	–949.694158	–950.237783869
GS	Ed_DME_rt_pcmether	–949.698686	–950.247848417
GS	I_DME_193_keinpcm	–939.399677	–939.904109258
GS	I_DME_rt_keinpcm	–939.399678	–939.904109248
GS	I_DME_rt_pcmthf	–784.492292	–784.913769206
GS	I_DME_rt_pcmwater	–784.496369	–784.917425477
GS	I_THF_193_keinpcm	–939.230858	–939.727325694
GS	I_THF_rt_keinpcm	–939.230859	–939.727325663
GS	Iohne1DME_DME_193_keinpcm	–784.481764	–784.904285570
GS	Iohne1DME_DME_rt_keinpcm	–784.481760	–784.904285492
GS	P_DME_193_keinpcm	–784.537341	–784.963636253
GS	P_DME_rt_keinpcm	–784.537348	–784.963635850
GS	P_DME_rt_pcmthf	–784.548541	–784.974328781
GS	P_DME_rt_pcmwater	–784.552403	–784.977946762
GS	P_THF_193_keinpcm	–939.285133	–939.786611221
GS	P_THF_rt_keinpcm	–939.285135	–939.786611243
GS	Pd_DEE_193_keinpcm	–1106.855917	–1107.51996226
GS	Pd_DEE_rt_keinpcm	–1106.855917	–1107.51996226
GS	Pd_DME_193_keinpcm	–949.748174	–950.297173000
GS	Pd_DME_rt_keinpcm	–949.748199	–950.297156093
GS	Pd_DME_rt_pcmether	–949.756412	–950.305131709
ÜZ	TS1m_DME_193_keinpcm	–939.396385	–939.901415667
ÜZ	TS1m_DME_rt_keinpcm	–939.396383	–939.901415660
ÜZ	TS2m_DME_193_keinpcm	–784.478355	–784.902250803
ÜZ	TS2m_DME_rt_keinpcm	–784.478355	–784.902250803
ÜZ	TS2m_DME_rt_pcmthf	–784.487614	–784.910580246
ÜZ	TS2m_DME_rt_pcmwater	–784.490176	–784.912881513
ÜZ	TS2m_THF_193_keinpcm	–939.226489	–939.723780386
ÜZ	TS2m_THF_rt_keinpcm	–939.226487	–939.723779864
ÜZ	TSd_DEE_193_keinpcm	–1106.781797	–1107.44316814
ÜZ	TSd_DEE_rt_keinpcm	–1106.781794	–1107.44316823
ÜZ	TSd_DME_193_keinpcm	–949.676178	–950.223605981
ÜZ	TSd_DME_rt_keinpcm	–949.676172	–950.223605237
ÜZ	TSd_DME_rt_pcmether	–949.683071	–950.230024337
ÜZ	V1_TSm_DME_rt_pcmwater	–939.407926	–939.913271336
GS	V2_E_DME_rt_pcmwater	–629.971266	–630.339068091
ÜZ	V2_TS_DME_rt_pcmwater	–629.961787	–630.328786902
GS	V3_Eb_DME_rt_keinpcm	–1104.618169	–1105.24654622
ÜZ	V3_TSb_DME_rt_keinpcm	–1104.339012	–1104.97105688
GS	V4_EiPr_DME_rt_keinpcm	–900.126047	–900.602711200
ÜZ	V4_TSiPr_DME_rt_keinpcm	–900.119702	–900.597268789

Tabelle 6.3.6: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Initiationsmechanismus in apolaren Lösungsmitteln (Kapitel 4.3.3.2).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E-tBuLi_tetramer_styrol_6-311Gd_m062x	–970.279903	–970.905909612
ÜZ	TS_tBuLi_tetramer_styrol_6-311Gd_m062x	–970.220084	–970.844119135
ÜZ	TS_MeLi_tetramer_styrol_6-311Gd_m062x	–498.999367	–499.281062421
GS	E-MeLi_tetramer_styrol_6-311Gd_m062x	–499.043855	–499.323938777

Tabelle 6.3.7: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für verschiedene Übergangszustandsanordnungen der Propagation (Kapitel 4.4.3).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_oben_anti	–1093.984294	–1094.54628479
GS	E-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_syn_oben	–1093.986575	–1094.54863104
GS	E-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_syn_oben_gegenH	–1093.986384	–1094.54810785
GS	E-tBuStyrol_Li_dme_m062x_6-311gd_unten_anti	–1093.986649	–1094.54810038
GS	E-tBuStyrol_Li_dme_m062x_6-311gd_unten_syn	–1093.986469	–1094.54838646
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm_anti_neu	–1093.984651	–1094.54709118
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_syn_oben_2	–1093.972368	–1094.53627159
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_syn_oben_gegenH	–1093.972067	–1094.53550692
ÜZ	TS-tBuStyrol_Li_dme_m062x_6-311gd_unten_anti	–1093.964068	–1094.52692300
ÜZ	TS-tBuStyrol_Li_dme_m062x_6-311gd_unten_syn	–1093.951614	–1094.51471969

Tabelle 6.3.8: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Propagationsmechanismus (Kapitel 4.4.3).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E-LinBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd	–1093.979061	–1094.54214073
GS	E-LinBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm	–1093.996530	–1094.55826740
GS	E-LitBuStyrol_DEE_styrol_m062x_6-311+gd_pcm	–1251.114942	–1251.79012834
GS	E-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd	–1093.986575	–1094.54863104
GS	E-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm	–1094.003029	–1094.56403727
GS	E-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm_Ether	–1093.996279	–1094.55786840
ÜZ	TS-LinBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm_R4	–1093.978993	–1094.54283715
ÜZ	TS-LinBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_R13	–1093.966353	–1094.53117486
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DEE_styrol_m062x_6-311+gd_pcm_R13	–1251.089037	–1251.76689533
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd	–1093.972364	–1094.53627230
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm_Ether_1	–1093.980000	–1094.54339691
ÜZ	TS-LitBuStyrol_DME_styrol_m062x_6-311+gd_pcm_R2	–1093.984900	–1094.54793596

Tabelle 6.3.9: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Addition Anion an Styrol (Kapitel 4.4.3).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E-Benzylanion_styrol_m062x_6311gd_pcm	–580.295508	–580.544136025
ÜZ	TS-Benzylanion_styrol_m062x_6311gd_pcm_4	–580.283118	–580.532096099

Tabelle 6.3.10: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für thermodynamische Unterschiede Kontakt-Ionenpaar und Lösungsmittel-separiertes Ionenpaar für schwere Alkalimetallionen (Kapitel 4.5.1).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	tBuStyrol_K_ab_6DME_2	–1996.585294	–1997.33931840
GS	tBuStyrol_K_ab_unten_6DME_2	–1996.586979	–1997.33963572
GS	tBuStyrol_K_dran_3DME_oben	–1531.845477	–1532.35009992
GS	tBuStyrol_K_dran_3DME_unten	–1531.842720	–1532.34867146
GS	tBuStyrol_K_dran_4DME_oben	–1686.768891	–1687.35775078
GS	tBuStyrol_K_dran_4DME_unten	–1686.767120	–1687.35547985
GS	tBuStyrol_Li_ab_4DME	–1094.359698	–1094.95125207
GS	tBuStyrol_Li_ab_unten_4DME	–1094.366225	–1094.95785653
GS	tBuStyrol_Li_dran_3DME	–939.464703	–939.973583866
GS	tBuStyrol_Na_ab_6DME_3	–1558.933212	–1559.68818685
GS	tBuStyrol_Na_ab_unten_6DME_1	–1558.937113	–1559.69237068
GS	tBuStyrol_Na_dran_3DME_2	–1094.186296	–1094.69258976
GS	tBuStyrol_Na_dran_3DME_aufRing_1	–1094.187494	–1094.69430131
GS	tBuStyrol_Na_dran_carbanion_oben_3DME	–1094.183798	–1094.68951863

Tabelle 6.3.11: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Additionen der Intermediate mit schweren Alkalimetallionen (Kapitel 4.5.2).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E-tBuStyrol_K_MTBE_Monomeroben_isopren_m062x_6-311gd_orientierung	–2080.496996	–2081.37297260
GS	E-tBuStyrol_K_MTBE_Monomeroben_m062x_6-311gd_orientierung	–2194.799181	–2195.69508504
GS	E-tBuStyrol_K_MTBE_Monomerunten_isopren_m062x_6-311gd_orientierung_1	–2080.495208	–2081.37179526
GS	E-tBuStyrol_K_MTBE_Monomerunten_isopren_m062x_6-311gd_orientierung2_1	–2080.488654	–2081.36393076
GS	E-tBuStyrol_K_MTBE_Monomerunten_styrol_m062x_6-311gd_orientierung_2	–2194.799119	–2195.69576111
GS	E-tBuStyrol_K_MTBE_Monomerunten_styrol_m062x_6-311gd_orientierung2_2	–2194.792662	–1330.37448356
GS	E-tBuStyrol_Li_MTBE_m062x_6-311gd_orientierung2_2	–1329.643789	–2195.68789032
GS	E-tBuStyrol_Li_MTBE_styrol_m062x_6-311gd	–1329.658282	–1330.39007749
GS	E-tBuStyrol_Li_MTBE_styrol_m062x_6-311gd_orientirung	–1329.653856	–1330.38491981
GS	E-tBuStyrol_Na_2MTBE_Monomeroben_m062x_6-311gd_orientierung	–1484.376525	–1485.10544038
GS	E-tBuStyrol_Na_MTBE_Monomerunten_m062x_6-311gd_neu_1	–1484.383439	–1485.11277445
GS	E-tBuStyrol_Na_MTBE_Monomerunten_styrol_m062x_6-311gd	–1484.375637	–1485.10492829
ÜZ	TS-tBuStyrol_K_MTBE_Monomeroben_isopren_m062x_6-311gd_gegenueber_1	–2080.471969	–2081.34864561
ÜZ	TS-tBuStyrol_K_MTBE_Monomeroben_m062x_6-311gd_gegenüber	–2194.780099	–2195.67627135
ÜZ	TS-tBuStyrol_K_MTBE_Monomerunten_isopren_m062x_6-311gd_4glied	–2080.482641	–2081.35896835
ÜZ	TS-tBuStyrol_Li_MTBE_m062x_6-311gd_gegenüber	–1329.623895	–1330.35665568
ÜZ	TS-tBuStyrol_Li_MTBE_m062x_6-311gd_neu_freq	–1329.625140	–1330.35667872
ÜZ	TS-tBuStyrol_Na_2MTBE_Monomeroben_m062x_6-311gd_neu_2	–1484.350506	–1485.08054864
ÜZ	TS-tBuStyrol_Na_MTBE_Monomerunten_m062x_6-311gd_neu_1	–1484.368388	–1485.09827640

Tabelle 6.3.12: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Additionen der Intermediate von Myrcen (Kapitel 4.6.1).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E-tBuMyrcenLi_pmdta_isopren_m062x_6311gd	–1271.301455	–1272.10850147
GS	E-tBuMyrcenLi_pmdta_styrol_m062x_6311gd	–1385.606024	–1386.43346547
GS	E-tBuMyrcenLi_tmcda_isopren_m062x_6311gd	–1254.084135	–1254.88235653
GS	E-tBuMyrcenLi_tmcda_styrol_m062x_6311gd	–1368.389671	–1369.20800265
ÜZ	TS14-tBuMyrcenLi_pmdta_isopren_1	–1271.266926	–1272.07634313
ÜZ	TS14-tBuMyrcenLi_pmdta_styrol_synLi_1	–1385.572483	–1386.40223175
ÜZ	TS14-tBuMyrcenLi_tmcda_isopren	–1254.045555	–1254.84505235
ÜZ	TS14-tBuMyrcenLi_tmcda_styrol_1freq	–1368.359217	–1369.17890469
ÜZ	TS14-tBuMyrcenLi_tmcda_styrol_synLi	–1368.346617	–1369.16650291
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_pmdta_isopren_antiLi_4	–1271.257046	–1272.06537447
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_pmdta_isopren_freq	–1271.264703	–1272.07318103
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_pmdta_styrol	–1385.579049	–1386.40797839
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_pmdta_styrol_antiLi_3	–1385.570853	–1386.39953662
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_tmcda_isopren	–1254.064661	–1254.86448688
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_tmcda_styrol	–1368.358748	–1369.17765712
ÜZ	TS34-tBuMyrcenLi_tmcda_styrol_antiLi	–1368.345723	–1369.16554270

Tabelle 6.3.13: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Additionen der Intermediate von DMNT (Kapitel 4.6.2).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_1	–747.541202	–747.977363966
GS	Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_thf	–747.551546	–747.986587232
GS	Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_water	–747.554895	–747.989459957
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd	–902.461151	–902.980067490
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_freeze_1	–902.452334	–902.971674256
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_freeze_thf	–902.466240	–902.984993873
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_freeze_water	–902.470430	–902.988880545
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_thf	–902.472674	–902.990588799
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_water	–746.597513	–902.993892780
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_5	–746.597513	–747.029732614
GS	Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_freeze_2	–746.588139	–747.020427251
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_anti	–747.514829	–747.951887208
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_anti_thf	–747.535704	–747.970823301
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_anti_water	–747.540433	–747.975115483
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn_neu	–747.526960	–747.965034053
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn_thf_6	–747.537294	–747.973744245
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn_V2	–747.529269	–747.966329534
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn_water_neu_2	–747.540509	–747.976490639
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_anti	–902.429779	–902.949432727

ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_anti_scan_water_neu_V1_2_scf_2	–902.462253	–902.981509041
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_anti_thf	–902.454861	–902.973254406
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_syn_3_V2	–902.434216	–902.954743391
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_syn_delokal_V1	–902.429039	–902.950714947
ÜZ	TS12-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_syn_thf_5_lokal	–902.447153	–902.966991456
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_anti_1	–747.516770	–747.953295495
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_anti_thf	–747.535092	–747.971071575
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_anti_water_2	–747.542649	–747.977926521
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn	–747.530145	–747.967666260
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn_thf	–747.538515	–747.975419673
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_2DME_butadien_m062x_6311gd_syn_water	–747.540863	–747.977672739
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_syn_neu_V2_3	–902.440392	–902.961899615
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_butadien_m062x_6-311gd_syn_neu_V2_3_thf_4_delokal	–902.450051	–902.970668240
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_anti	–902.438576	–902.958489556
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_anti_thf_V2	–902.455974	–902.974721738
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_anti_water_2	–902.461506	–902.980040502
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_syn	–902.433716	–902.955098916
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_syn_thf_lokal	–902.444632	–902.964832831
ÜZ	TS14-Me11DiMebutdienLi_3DME_m062x_6-311gd_syn_water	–902.447840	–902.967569261

Tabelle 6.3.14: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für thermodynamischen Vergleich der Isopren-Intermediate (Kapitel 4.6.3).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	tBuIsoprenLi_Dimer_THF_m062x_6-311gd	–1650.002722	–1650.96585252
GS	tBuIsoprenLi_Monomer_THF_m062x_6-311gd	–1057.283106	–1057.88307653
GS	THF_m062x_6311gd_NBO_vol	–232.280527	–232.399039683
GS	THF_m062x_6311gd_twisted_NBO_vol	–232.280866	–232.399104610

Tabelle 6.3.15: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Additionen der Intermediate von Isopren (Kapitel 4.6.3).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	E2-tBuIsopren_K_2MTBE_Isopren_m062x_6-311gd	–1693.433500	–1694.12131358
GS	E2-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd	–1807.739594	–1808.44781102
GS	E3-tBuIsopren_K_2MTBE_Isopren_m062x_6-311gd_gegenueber	–1693.427585	–1694.11568823
GS	E3-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd_gegenueber	–1807.730542	–1808.43844429
GS	E-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd	–1807.727332	–1808.43478619
ÜZ	TS14-tBuIsopren_K_2MTBE_Isopren_m062x_6-311gd_4glied	–1693.411289	–1694.10106929
ÜZ	TS14-tBuIsopren_K_2MTBE_Isopren_m062x_6-311gd_gegenueber	–1693.399869	–1694.08879178
ÜZ	TS14-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd_4glied_1	–1807.721741	–1808.43206603
ÜZ	TS14-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd_gegenueber_1	–1807.708600	–1808.41740195
ÜZ	TS34-tBuIsopren_K_2MTBE_Isopren_m062x_6-311gd_4glied	–1693.415589	–1694.10467115
ÜZ	TS34-tBuIsopren_K_2MTBE_Isopren_m062x_6-311gd_gegenueber	–1693.394567	–1694.08400272
ÜZ	TS34-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd_4glied	–1807.725956	–1808.43499991
ÜZ	TS34-tBuIsopren_K_2MTBE_Monomer_m062x_6-311gd_gegenüber	–1807.704251	–1808.41345262

Tabelle 6.3.16: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für Bindungslängen von **140** (Kapitel 4.8.1).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
GS	tBuLi_3DME_monomer_b3lyp_LANL2DZ_symm_loose	–630.033757	–630.396293681
GS	tBuLi_3DME_monomer_b3lyp_MIDIX_symm	–626.485719	–626.850888973
GS	tBuLi_3DME_monomer_bp86_LANL2DZ_symm_loose	–630.015563	–630.367357422
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd	–629.957339	–630.326428438
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd_gd3_symm_loose	–629.958884	–630.328325273
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd_gd3_symm_loose_pcm_2	–629.970470	–630.338272146
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd_pcm	–629.971678	–630.339390018
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd_symm_loose	–629.955718	–630.325135068
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_LANL2DZ	–629.720569	–630.089155649
GS	tBuLi_3DME_monomer_m062x_MIDIX	–626.143132	–626.514318654
GS	tBuLi_3DME_monomer_wB97X_6311gd_2	–630.079916	–630.448058334
GS	tBuLi_3DME_monomer_wB97X_6311gdp_2	–630.113789	–630.479872110
GS	tBuLi_3DME_monomer_wB97X_def2tzvp_3	–630.173118	–630.539401800
GS	tBuLi_3DME_monomer_wB97X_LANL2DZ	–629.840155	–630.209654532
GS	tBuLi_dme_Monomer_b3lyp_6311gd	–630.274772	–630.637150588
GS	tBuLi_dme_Monomer_b3lyp_6311gdp	–630.310060	–630.670492951
GS	tBuLi_dme_Monomer_b3lyp_def2TZVP	–630.371604	–630.732500816
GS	tBuLi_dme_Monomer_b3lyp_jorge-tzp-zora	–630.362165	–630.722744568
GS	tBuLi_dme_Monomer_bp86_6311gd	–630.233596	–630.584574524
GS	tBuLi_dme_Monomer_BP86_def2TZVP_2	–630.327219	–630.676940145
GS	tBuLi_dme_Monomer_bp86_jorge-tzp-zora	–630.319578	–630.668773211
GS	tBuLi_dme_Monomer_hf_631	–625.715516	–626.105161682
GS	tBuLi_dme_Monomer_LANL2DZ_mPW1PW	–629.850320	–630.217515536
GS	tBuLi_dme_Monomer_m062x_6311gdp_symm	–629.981478	–630.348962022
GS	tBuLi_dme_Monomer_m062x_ANORCCVTZP_symm	–630.060619	–630.427965024
GS	tBuLi_dme_Monomer_m062x_def2TZVP	–630.041735	–630.408689176
GS	tBuLi_dme_Monomer_m062x_dyallv4z_symm	–630.118423	–630.485851148
GS	tBuLi_dme_Monomer_MP2_6-31Gd_1	–627.917333	–626.365767816
GS	tBuLi_dme_Monomer_mPW1PW_6311gd	–630.076723	–630.442059762
GS	tBuLi_dme_Monomer_mPW1PW_6311gdp	–630.112148	–630.475396398
GS	tBuLi_dme_Monomer_mPW1PW_def2TZVP	–630.172801	–630.536082643
GS	tBuLi_dme_Monomer_mPW1PW_jorge-tzp-zora	–630.161130	–630.524202730

Tabelle 6.3.17: Übersicht über Energien der quantenchemischen Berechnungen für die Deprotonierung von DME (Kapitel 4.8.2).

	Rechnung	ZPE [Hartree]	SCF [Hartree]
ÜZ	TS-Deprot_tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd	–629.927644	–630.291911127
ÜZ	TS-Deprot_tBuLi_3DME_monomer_m062x_6-311+gd_pcm	–629.938270	–630.300845368

7. Literaturverzeichnis

[1] S. Seiffert, M. Susoff, C. Kummerlöwe (Hrsg.) *Lechner, Gehrke, Nordmeier - Makromolekulare Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2024**.

[2] J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Pearson Education, Inc., New Jersey, USA, **2014**.

[3] Plastics Europe AISBL, *Plastics the Fast Facts 2025*. *Global and European plastics production and economic indicators*, **2025**.

[4] P. Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, A. S. Ratnayake, *Clean. Mater.* **2024**, *11*, 100220.

[5] Y. Li, Le Tao, Q. Wang, F. Wang, G. Li, M. Song, *Environ. Health* **2023**, *1*, 249.

[6] K. S. Williams in *Waste as a Resource* (Hrsg.: R. E. Hester, R. M. Harrison, R. Harrison, R. Hester), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**, S. 83–109.

[7] S. Yang, S. Du, J. Zhu, S. Ma, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 9609.

[8] N. van Camp, I. S. Lase, S. de Meester, S. Hoozée, K. Ragaert, *Waste Manag.* **2024**, *189*, 300.

[9] B. A. Abel, G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2025**, *125*, 1255.

[10] T. M. McGuire, A. C. Deacy, A. Buchard, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18444.

[11] a) P. D. Goring, R. D. Priestley, *JACS Au* **2023**, *3*, 2609; b) M. S. Sampaio, M. T. Lima, R. Wojcieszak, I. Itabaiana, *ChemistrySelect* **2025**, *10*, e03106.

[12] D. Leibig, J. Morsbach, E. Grune, J. Herzberger, A. H. Müller, H. Frey, *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *51*, 254.

[13] J. Tully, *The Devils Milk*. *A Social History of Rubber*, NYU Press, New York, **2011**.

[14] F. E. Matthews, E. H. Strange, 24 790.

[15] C. Harries, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *383*, 157.

[16] D. Baskaran, A. H. E. Müller in *Controlled and Living Polymerizations* (Hrsg.: A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski), Wiley, Weinheim, **2009**, S. 1–56.

[17] R. Quirk in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* (Hrsg.: E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima), Wiley, Weinheim, **2013**, S. 127–162.

[18] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262.

[19] T. Stey, D. Stalke in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Weinheim, **2004**, S. 47–120.

[20] H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130.

[21] H. Dietrich, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 681.

[22] E. Weiss, E. Lucken, *J. Organometal. Chem.* **1964**, *2*, 197.

[23] E. Carl, D. Stalke in *Lithium Compounds in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Luisi, V. Capriati), Wiley, Weinheim, **2014**, S. 1–32.

[24] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur J.* **2009**, *15*, 3320.

[25] R. D. Thomas, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1987**, *6*, 565.

[26] H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664.

[27] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580.

[28] a) R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1986**, *5*, 1851; b) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654.

[29] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2077.

[30] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960.

[31] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952.

[32] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568.

[33] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719.

[34] C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672.

[35] G. Fraenkel, M. Henrichs, M. Hewitt, B. M. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 255.
[36] W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371.
[37] J. Kleinheider, T. Schrimpf, R. Scheel, T. Mairath, A. Hermann, K. Knepper, C. Strohmann, *Chem. Eur J.* **2024**, *30*, e202304226.
[38] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281.
[39] A. Münch, L. Knauer, H. Ott, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, C. Strohmann, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15897.
[40] C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531.
[41] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430.
[42] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
[43] 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.
[44] P. K. Eckert, B. Schnura, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2532.
[45] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157.
[46] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215.
[47] C. Strohmann, S. Dilsky, K. Strohfeldt, *Organometallics* **2006**, *25*, 41.
[48] T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593.
[49] T. Tatic, K. Meindl, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4562.
[50] K. Louven, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2018**.
[51] L. Knauer, J. Wattenberg, U. Kroesen, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11285.
[52] T. Tatic, H. Ott, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3765.
[53] A. Schmidt, R. Scheel, A. Ost, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e02149.
[54] M. Hülsmann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 46.
[55] V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412.
[56] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929.
[57] a) J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3273; b) N. J. Hardman, B. Twamley, M. Stender, R. Baldwin, S. Hino, B. Schiemenz, S. M. Kauzlarich, P. P. Power, *J. Organometal. Chem.* **2002**, *643-644*, 461; c) V. H. Gessner, B. Fröhlich, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5640.
[58] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6159.
[59] G. D. Graham, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4572.
[60] H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 172.
[61] A. Streitwieser, J. E. Williams, S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778.
[62] R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Organometal. Chem.* **1987**, *336*, C25-C32.
[63] C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
[64] H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212.
[65] D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264.
[66] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
[67] a) S. Deuerlein, D. Leusser, U. Flierler, H. Ott, D. Stalke, *Organometallics* **2008**, *27*, 2306; b) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901; c) H. Ott, U. Pieper, D. Leusser, U. Flierler, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2978.
[68] F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. Fonseca Guerra, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 965.
[69] E. Matito, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, M. Solà, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7189.
[70] R. Ponec, J. Roithová, X. Gironés, L. Lain, A. Torre, R. Bochicchio, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1019.
[71] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 473.

[72] M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York, **1983**.
[73] W. Bock, E. Tschunkur, DE511145C.
[74] K. Ziegler, H. Colonius, O. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *473*, 36.
[75] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 195.
[76] K. Ziegler, F. Dersch, H. Wollthan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 13.
[77] K. Ziegler, K. Bähr, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1928**, *61*, 253.
[78] a) K. Ziegler, L. Jakob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 45; b) K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 64.
[79] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 499.
[80] S. Bywater, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 287.
[81] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
[82] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
[83] H. Frey, T. Ishizone, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*.
[84] K. Ntetsikas, V. Ladelta, S. Bhaumik, N. Hadjichristidis, *ACS Polym. Au* **2023**, *3*, 158.
[85] R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim, B. Lee in *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2000**, S. 67–162.
[86] S. Bywater in *Comprehensive Chemical Kinetics* (Hrsg.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, **1976**, S. 1–65.
[87] M. Morton, R. A. Pett, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1970**, *3*, 333.
[88] H. L. Hsieh, *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 163.
[89] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 1891.
[90] A. G. Evans, D. B. George, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4653.
[91] R. A. H. Casling, A. G. Evans, N. H. Rees, *J. Chem. Soc., B* **1966**, 519.
[92] A. G. Evans, C. R. Gore, N. H. Rees, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5110.
[93] K. F. O'driscoll, E. N. Ricchezza, J. E. Clark, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1965**, *3*, 3241.
[94] G. Graham, S. Richtsmeier, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5759.
[95] T. L. Brown, *J. Organometal. Chem.* **1966**, *5*, 191.
[96] R. N. Young, L. J. Fetters, J. S. Huang, R. Krishnamoorti, *Polym. Int.* **1994**, *33*, 217.
[97] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **1975**, *8*, 251.
[98] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **1968**, *1*, 328.
[99] J. G. Carpenter, A. G. Evans, C. R. Gore, N. H. Rees, *J. Chem. Soc., B* **1969**, 908.
[100] a) F. Brandstetter, H. Gausepohl, R. Thiele, US-571740; b) T. Eiji, Y. Shoji, EP-1775308A1.
[101] R. Waack, M. A. Doran, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2456.
[102] R. Waack, M. A. Doran, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *29*, 329.
[103] a) R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5059; b) H. Sadek, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5905; c) S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597.
[104] T. L. Brown, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 23.
[105] P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4395.
[106] S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *33*, 273.
[107] S. Brownstein, D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1246.
[108] M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364.
[109] S. Bywater, P. Lachance, D. J. Worsfold, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2148.
[110] X. Wei, R. J. K. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 187.
[111] X. Wei, P. Johnson, R. J. K. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1109.
[112] R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1272.
[113] Y. Firat, S. Bywater, *Eur. Polym. J.* **1982**, *18*, 265.
[114] K. Matsuzaki, Y. Shinohara, T. Kanai, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 1923.
[115] K. Matsuzaki, K. Ishihara, Y. Shinohara, T. Kanai, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 2199.

[116] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Polymer* **1964**, *5*, 54.
[117] T. E. H. Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 307.
[118] S. Peeters, F. Gils, M. van Beylen in *International Union of Pure and Applied Chemistry, 28th Macromolecular Symposium.* (Hrsg.: IUPAC), **1982**, p. 104.
[119] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1183.
[120] M. Liu, A. Alwaaly, P. G. Waddell, K. Izod, *J. Organometal. Chem.* **2023**, *1001*, 122865.
[121] A. Schmidt, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.
[122] D. J. Worsfold, S. Bywater, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5234.
[123] A. Yakimansky, G. Wang, K. Janssens, M. van Beylen, *Polymer* **2003**, *44*, 6457.
[124] M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, *J. Polym. Sci., C Polym. Symp.* **1963**, *1*, 311.
[125] C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2508.
[126] V. J. Komiyama, L. L. Böhm, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **1971**, *148*, 297.
[127] F. S. Dainton, G. C. East, G. A. Harpell, N. R. Hurworth, K. J. Ivin, R. T. Laflair, R. H. Pallen, K. M. Hui, *Makromol. Chem.* **1965**, *89*, 257.
[128] V. L. Böhm, W. K. R. Barnikol, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **1967**, *110*, 222.
[129] T. Shimomura, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5743.
[130] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 612.
[131] B. J. Schmitt, G. V. Schulz, *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 119.
[132] R. V. Figini, G. Löhr, G. V. Schulz, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1965**, *3*, 985.
[133] M. Szwarc in *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1983**, S. 1–177.
[134] C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5548.
[135] V. R. V. Figini, *Makromol. Chem.* **1964**, *71*, 193.
[136] L. L. Böhm, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **1972**, *153*, 5.
[137] L. L. Böhm, G. Löhr, G. V. Schulz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1064.
[138] S. Miertuš, O. Kysel', P. Májek, *Macromolecules* **1979**, *12*, 418.
[139] M. Morton, L. J. Fetters, R. A. Pett, J. F. Meier, *Macromolecules* **1970**, *3*, 327.
[140] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Macromolecules* **1972**, *5*, 393.
[141] H. L. Hsieh, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1965**, *3*, 173.
[142] L. J. Fetters, J. S. Huang, R. N. Young, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1517.
[143] V. V. Shamanin, E. Y. Melenevskaya, V. N. Sgonnik, *Acta Polym.* **1982**, *33*, 175.
[144] S. Bywater, D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1564.
[145] F. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6000.
[146] G. Helary, M. Fontanille, *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 345.
[147] K. O'driscoll, R. Patsiga, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1965**, *3*, 1037.
[148] M. Fontanille, G. Helary, M. Szwarc, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1532.
[149] M. Rauschenbach, M. Meier-Merziger, H. Frey, *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 4297.
[150] A. F. Johnson, D. J. Worsfold, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1965**, *3*, 449.
[151] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2884.
[152] M. Morton, E. E. Bostick, R. A. Livigni, L. J. Fetters, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1963**, *1*, 1735.
[153] M. Morton, L. J. Fetters, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1964**, *2*, 3311.
[154] L. J. Fetters, M. Morton, *Macromolecules* **1974**, *7*, 552.
[155] a) D. Margerison, D. M. Bishop, G. C. East, P. McBride, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 1872; b) J. M. Alvariño, A. Bello, G. M. Guzman, *Eur. Polym. J.* **1972**, *8*, 53.
[156] A. Guyot, J. Vialle, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1970**, *4*, 107.
[157] B. François, V. Sinn, J. Parrod, *J. Polym. Sci., Part C* **1963**, *4*, 375.
[158] V. H. Sinn, C. Lundborg, O. T. Onsager, *Makromol. Chem.* **1964**, *70*, 222.
[159] a) N. Miyamoto, K. Yamauchi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, S. Koizumi, *Physica B* **2006**, *385-386*, 752; b) Y. Matsuda, T. Sato, Y. Oishi, H. Watanabe, *J. Polym. Sci. B*

Polym. Phys. **2005**, *43*, 1401; c) Y. Matsuda, R. Nojima, T. Sato, H. Watanabe, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1631; d) Y. Oishi, H. Watanabe, T. Kanaya, H. Kaji, F. Horii, *Polym. J.* **2006**, *38*, 277.
[160] J. Roovers, S. Bywater, *Polymer* **1973**, *14*, 594.
[161] C. J. Dyball, D. J. Worsfold, S. Bywater, *Macromolecules* **1979**, *12*, 819.
[162] a) V. F. Bandermann, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1966**, *96*, 150; b) S. Bywater, D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1821.
[163] J. Zhao, H. Schlaad in *Advances in Polymer Science* (Hrsg.: H. Schlaad), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, S. 151–190.
[164] C. Wahlen, M. Rauschenbach, J. Blankenburg, E. Kersten, C. P. Ender, H. Frey, *Macromolecules* **2020**, *53*, 9008.
[165] S. P. Wadgaonkar, M. Wagner, L. A. Baptista, R. Cortes-Huerto, H. Frey, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2023**, *56*, 664.
[166] D. E. Anastasiou, *Polym. Bull.* **2025**, *82*, 2717.
[167] C. Wahlen, H. Frey, *Macromolecules* **2021**, *54*, 7323.
[168] F. W. Stavely, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 778.
[169] A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, *J. Polym. Sci.* **1959**, *40*, 73.
[170] M. Al-Jarrah, R. Apikian, E. Ahmed, *Polym. Bull.* **1984**, *12*, 433.
[171] S. Bywater, Y. Firat, P. E. Black, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 669.
[172] T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, D. P. Tate, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1972**, *10*, 1319.
[173] W. H. Glaze, P. C. Jones, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1434.
[174] F. Schué, D. J. Worsfold, S. Bywater, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1969**, *7*, 821.
[175] R. T. McDonald, S. Bywater, P. Black, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1196.
[176] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Macromolecules* **1978**, *11*, 582.
[177] W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1971**, *144*, 97.
[178] R. T. McDonald, S. Bywater, *Organometallics* **1986**, *5*, 1529.
[179] A. Garton, S. Bywater, *Macromolecules* **1975**, *8*, 694.
[180] S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organometal. Chem.* **1978**, *159*, 229.
[181] A. A. Arest-Yakubovich, N. I. Pakuro, I. V. Zolotareva, E. V. Kristal'nyi, R. V. Basova, *Polym. Int.* **1995**, *37*, 165.
[182] B. I. Nakhmanovich, A. A. Arest-Yakubovich, T. N. Prudskova, G. I. Litvinenko, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 31.
[183] A. Siove, P. Sigwalt, M. Fontanille, *Polymer* **1975**, *16*, 605.
[184] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 701.
[185] S. Kobayashi, T. Matsuzawa, S. Matsuoka, H. Tajima, T. Ishizone, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5979.
[186] N. I. Pakuro, A. A. Arest-Yakubovich, L. V. Shcheglova, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3855.
[187] A. W. Meyer, R. R. Hampton, J. A. Davison, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2294.
[188] D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 624.
[189] a) A. A. Arest-Yakubovich, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *167*, 1069; b) A. A. Arest-Yakubovich, S. S. Medvedev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1964**, *159*, 1066.
[190] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 1876.
[191] a) H. L. Hsieh, C. F. Wofford, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7*, 449; b) I. Kirchevskaya, A. R. Samotsvetov, N. P. Seredina, N. I. Urazov, V. P. Shatalov, *Polym. Sci U.S.S.R.* **1976**, *18*, 2111.
[192] A. A. Arest-Yakubovich, *Macromol. Symp.* **1994**, *85*, 279.
[193] D. A. H. Fuchs, H. Frey, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2025**, *58*, 6854.

[194] R. P. Quirk, S. H. Jang, K. Han, H. Yang, B. Rix, Y. Lee in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: A. O. Patil, D. N. Schulz, B. M. Novak), American Chemical Society, Washington, DC, **1998**, S. 71–84.
[195] D. E. Sutton, J. A. Schwindeman in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: A. O. Patil, D. N. Schulz, B. M. Novak), American Chemical Society, Washington, DC, **1998**, S. 58–70.
[196] a) D. N. Schulz, S. Datta, R. M. Waymouth in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: A. O. Patil, D. N. Schulz, B. M. Novak), American Chemical Society, Washington, DC, **1998**, S. 38–57; b) R. P. Quirk, S. H. Jang, J. Kim, *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 444; c) A. Touris, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1886; d) D. N. Schulz, A. F. Halasa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 2401.
[197] F. Bandermann, H.-D. Speikamp, L. Weigel, *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 2017.
[198] a) Y. S. Yu, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2738; b) R. D. Sanderson, A. H. A. Roediger, G. J. Summers, *Polym. Int.* **1994**, *35*, 263; c) R. P. Quirk, J.-J. Ma, *Polym. Int.* **1991**, *24*, 197; d) N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747.
[199] a) R. Matmour, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1350; b) R. Matmour, A. S. More, P. P. Wadgaonkar, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8158.
[200] a) A. Yamagishi, M. Szwarc, L. Tung, G. Y.-S. Lo, *Macromolecules* **1978**, *11*, 607; b) R. P. Quirk, B. Lee, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1719.
[201] J. Wu, Y. Zhou, E. W. Lemmon, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2011**, *40*, 23104.
[202] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3207.
[203] F. Hilfinger, D. Kubas, I. Krossing, *Chem. Ing. Tech.* **2024**, *96*, 1060.
[204] T. Cordero-Lanzac, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 14689.
[205] M. Müller, U. Hübsch in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
[206] M. C. Bauer, P. Konnerth, A. Kruse, *Biomass Conv. Bioref.* **2023**, *13*, 141.
[207] C. Peinado, D. Liuzzi, S. N. Sluijter, G. Skorikova, J. Boon, S. Guffanti, G. Groppi, S. Rojas, *Chem. Eng. J.* **2024**, *479*, 147494.
[208] D. Casarini, E. Foresti, F. Gasparrini, L. Lunazzi, D. Misiti, D. Macciantelli, C. Villani, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5674.
[209] L. Lunazzi, A. Ticca, D. Macciantelli, G. Spunta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1121.
[210] R. E. Lack, C. Ganter, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7001.
[211] M. F. Hawthorne, J. A. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5830.
[212] G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2112.
[213] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 635.
[214] A. Subratti, L. J. Lalgee, N. K. Jalsa, *Sustain. Chem. Pharm.* **2018**, *9*, 46.
[215] H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 273.
[216] H. J. Reich, W. S. Goldenberg, A. W. Sanders, K. L. Jantzi, C. C. Tzschucke, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3509.
[217] P. D. Bartlett, C. V. Goebel, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7425.
[218] N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1083.
[219] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171.
[220] R. R. Rietz, A. Zalkin, D. H. Templeton, N. M. Edelstein, L. K. Templeton, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 653.
[221] M. Bortoluzzi, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3169.
[222] a) S. Lin, M.-X. Yang, S.-X. Liu, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4793; b) M.-X. Yang, S. Lin, X. Zhang, L. Chen, *CCDC 657345: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2011**; c) M. Wang, C. Zhou, L. He, Q.-P. Lin,

CCDC 1842594: Experimental Crystal Structure Determination, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2019**.
[223] a) K.-H. Kim, J. S. Park, T. Y. Kang, K. Oh, M.-S. Seo, Y. S. Sohn, M.-J. Jun, W. Nam, K. M. Kim, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7078; b) F. Olbrich, *CCDC 1044934: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2015**; c) L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1322.
[224] F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15226.
[225] J. Supeł, R. Marx, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2979.
[226] D. Y. Kim, Y. Yang, J. R. Abelson, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9060.
[227] a) A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, K. C. Franklin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 76; b) K. Vojinović, U. Losehand, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2004**, 2578.
[228] L. Richtera, J. Taraba, J. Touzžín, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 716.
[229] a) M. B. More, E. D. Glendening, D. Ray, D. Feller, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1605; b) S. E. Hill, E. D. Glendening, D. Feller, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6125.
[230] P. I. Arvidsson, G. Hilmersson, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1883.
[231] L. M. Pratt, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2830.
[232] L. M. Pratt, B. Ramachandran, J. D. Xidos, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7607.
[233] E. Kaufmann, J. Gose, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1989**, *8*, 2577.
[234] A. Streitwieser, J. R. Reyes, T. Singhapricha, S. Vu, K. Shah, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3821.
[235] a) H. K. Khartabil, M. T. C. Martins-Costa, P. C. Gros, Y. Fort, M. F. Ruiz-López, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6459; b) T. Kremer, S. Harder, M. Junge, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 585.
[236] a) M. V. Kaplanskiy, V. V. Karpov, E. Y. Tupikina, A. S. Antonov, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 982; b) O. Parisel, C. Fressigné, J. Maddaluno, C. Giessner-Prettre, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1290; c) A. de La Lande, C. Fressigné, H. Gérard, J. Maddaluno, O. Parisel, *Chem. Eur J.* **2007**, *13*, 3459.
[237] N. J. Ashweek, P. Brandt, I. Coldham, S. Dufour, R. E. Gawley, F. Haeffner, R. Klein, G. Sanchez-Jimenez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 449.
[238] F. Hæffner, T. Brinck, *Organometallics* **2001**, *20*, 5134.
[239] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Schöler, R. Risken, C. Strohmann, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 13355.
[240] a) J. M. Saá, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 814; b) Z. Yan, J. F. Sebastian, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8383.
[241] V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmann, A.-M. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur J.* **2011**, *17*, 2996.
[242] U. Wietelmann, J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 194.
[243] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514.
[244] J. Kleinheider, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
[245] T. Kottke, R. J. Lagow, D. Hoffmann, R. D. Thomas, *Organometallics* **1997**, *16*, 789.
[246] B. Walfort, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2001**, 1640.
[247] R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 560.
[248] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 185.
[249] U. Schöllkopf, H. Küppers, H.-J. Traenckner, W. Pitteroff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 120.
[250] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1481.
[251] V. A. Verma, A. Arasappan, F. G. Njoroge, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4284.
[252] R. F. Cunico, H. S. Gill, *Organometallics* **1982**, *1*, 1.
[253] J. Yoshida, S. Suga, K. Fuke, M. Watanabe, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 251.
[254] G. Cahiez, O. Gager, J. Buendia, *Synlett* **2010**, *2010*, 299.

[255] W. F. Bailey, M. R. Luderer, K. P. Jordan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2825.
[256] a) M. Blangetti, P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2870; b) C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 10; c) M. Das, D. F. O'Shea, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6448; d) H. Zhu S, Y. Wu, J. Mao, J. Xu, P. J. Walsh, H. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2025**, *54*, 2520.
[257] P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1698.
[258] C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 553.
[259] L. Lochmann, J. Petránek, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1483.
[260] M. Schlosser, *J. Organometal. Chem.* **1967**, *8*, 9.
[261] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 257.
[262] L. Lochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1115.
[263] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
[264] A. Schmidt, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202510397.
[265] D. Hoffmann, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 208.
[266] a) S. Harder, M. Lutz, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2361; b) A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 867; c) M. Winkler, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2279; d) Z. Zhou, Y. Zhu, Z. Wei, J. Bergner, C. Neiß, S. Doloczki, A. Görling, M. Kivala, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 3552.
[267] U. Kroesen, L. Knauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6232.
[268] L. Glendenning, N. Bampos, L. D. Field, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2025.
[269] G. Hilmersson, P. I. Arvidsson, Ö. Davidsson, M. Håkansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8143.
[270] Bruker, *TopSpin 4.5.0*, Bruker, Madison, Wisconsin, USA, **2025**.
[271] R. H. Cox, H. W. Terry, L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3297.
[272] a) R. W. Hoffmann, T. Rühl, F. Chemla, T. Zahneisen, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *1992*, 719; b) D. D. Kim, S. J. Lee, P. Beak, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5376; c) T. G. Do, E. Hupf, E. Lork, J. F. Kögel, F. Mohr, A. Brown, R. Toyoda, R. Sakamoto, H. Nishihara, S. Mebs, J. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 647; d) E. Poverenov, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2005**, *24*, 5937.
[273] H. Ahlbrecht, J. Harbach, R. W. Hoffmann, T. Ruhland, *Liebigs Ann./Recl.* **1995**, *1995*, 211.
[274] L. Knauer, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
[275] R. Scheel, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2023**.
[276] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organometal. Chem.* **1988**, *352*, 1.
[277] N. Weidmann, J. H. Harenberg, P. Knochel, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5895.
[278] a) R. Knorr, C. Behringer, E. Lattke, U. von Roman, M. Knittl, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6313; b) E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406; c) A. J. Ashe, J. W. Kampf, P. M. Savla, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5558.
[279] T. Kanda, S. Kato, T. Sugino, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *473*, 71.
[280] a) S. Warren, P. Wyatt, M. McPartlin, T. Woodroffe, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5609; b) W. E. Parham, L. D. Jones, Y. A. Sayed, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1184; c) L. Kupracz, A. Kirschning, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3375; d) W. F. Bailey, R. P. Gagnier, J. J. Patricia, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2098.
[281] J. Terao, H. Watabe, M. Miyamoto, N. Kambe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2209.
[282] R. Ramírez-Contreras, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2015**, *34*, 1143.
[283] a) T. Hiiro, N. Kambe, A. Ogawa, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1187; b) O. Sugimoto, M. Sudo, K. Tanji, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2133.

[284] S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874.
[285] N. Kennedy, G. Lu, P. Liu, T. Cohen, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8571.
[286] T. Hiiro, Y. Atarashi, N. Kambe, S. Fujiwara, A. Ogawa, I. Ryu, N. Sonoda, *Organometallics* **1990**, *9*, 1355.
[287] E. Wehman, J. T. Jastrzebski, J.-M. Ernsting, D. M. Grove, G. van Koten, *J. Organometal. Chem.* **1988**, *353*, 145.
[288] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354.
[289] J. E. Anderson, H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 764.
[290] Kai Schäper, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2026**.
[291] A. Seymen, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
[292] M. Das, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5595.
[293] J. Kleinheider, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2023**.
[294] M. Schöler, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2023**.
[295] T. Sweetland, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2025**.
[296] S. Seiffert in *Lechner, Gehrke, Nordmeier - Makromolekulare Chemie* (Hrsg.: S. Seiffert, M. Susoff, C. Kummerlöwe), Springer, Berlin, Heidelberg, **2024**, S. 3–60.
[297] C. Strohmann, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3453.
[298] M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 362.
[299] a) L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organometal. Chem.* **1979**, *179*, 123; b) Y. Ma, R. F. Algera, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11312; c) A. Seymen, U. Opper, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22500.
[300] a) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627; b) J. Klett, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 888.
[301] N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2442.
[302] a) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *28*, 153; b) L. Lochmann, M. Janata **2014**, *12*, 537.
[303] A. Schmidt, F. Petrov, Y. Hergül, A. H. E. Müller, H. Frey, C. Strohmann **2026**, *eingereicht*.
[304] T. M. L. Binnenbrinkmann, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2024**.
[305] a) T. Ishizone, K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3009; b) T. Ishizone, J. Tsuchiya, A. Hirao, S. Nakahama **1992**, *25*, 4840; c) T. Ishizone, T. Utaka, Y. Ishino, A. Hirao, S. Nakahama **1997**, *30*, 6458; d) Y. Kurishiba, A. Oguri, D. Yamamoto, C. Homma, R. Goseki, T. Ishizone **2024**, *57*, 8601.
[306] a) A. A. Morton, M. L. Brown, E. Magat, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 161; b) K. Ziegler, H. Dislich, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1107.
[307] T. C. Cheng, A. F. Halasa, D. P. Tate, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2493.
[308] a) G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, *J. Chem. Soc.* **1962**, *0*, 355; b) B. J. Schmitt **1972**, *156*, 243.
[309] a) T. C. Cheng, A. F. Halasa **1976**, *14*, 573; b) A. A. Morton, E. Grovenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5434.
[310] H. Gilman, B. J. Gaj **1957**, *22*, 1165.
[311] M. Meier-Merziger, D. A. H. Fuchs, H. Frey, A. H. E. Müller **2024**.
[312] M. Steube, T. Johann, H. Hübner, M. Koch, T. Dinh, M. Gallei, G. Floudas, H. Frey, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2020**, *53*, 5512.
[313] M. Steube, T. Johann, M. Plank, S. Tjaberings, A. H. Gröschel, M. Gallei, H. Frey, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2019**, *52*, 9299.
[314] J. Zhang, C. Aydogan, G. Patias, T. Smith, L. Al-Shok, H. Liu, A. M. Eissa, D. M. Haddleton, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 9654.
[315] J. Tang, Y. Fu, J. Hua, J. Zhang, S. Peng, Z. Li, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 20493.

[316] K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 2703.
[317] A. Schmidt, M. M. Simon, D. F. Rohrmann, A. H. E. Müller, H. Frey, C. Strohmann, *Macromolecules* **2026**, *59*, 6097–6108.
[318] Y. Hergül, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2025**.
[319] L. Brieger, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.
[320] S. C. Chmely, T. P. Hanusa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1321.
[321] R. Seymen, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.
[322] A. R. Katritzky, M. F. Gordeev, *Synlett* **1993**, *1993*, 213.
[323] F. Becke, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Organometallics* **1997**, *16*, 2736.
[324] U. Kroesen, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2013**.
[325] N. Sato, H. Endo, *J. Chem. Res.* **2009**, *2009*, 229.
[326] I. Fernández, E. Martínez-Viviente, F. Breher, P. S. Pregosin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1495.
[327] a) B. Becker, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 501; b) S. Neander, J. Körnich, F. Olbrich, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *656*, 89.
[328] a) J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7339; b) M. Håkansson, C.-H. Ottosson, A. Boman, D. Johnels, *Organometallics* **1998**, *17*, 1208.
[329] a) R. E. Gawley, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7515; b) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721; c) D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4027; d) C. Strohmann, B. C. Abele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2378.
[330] H. Ahlbrecht, H. Dollinger, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1353.
[331] Sartorius, *MODDE 13.1*, Sartorius Stedim Data Analytics AB, Göttingen, **2024**.
[332] A. Schmidt, M. Schöler, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, C. Strohmann, *Inorg. Chem.* **2026**, *65*, 11339–11348.
[333] a) J. Lebon, A. Mortis, C. Maichle-Mössmer, M. Manßen, P. Sirsch, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214599; b) B. Lecachey, H. Oulyadi, P. Lameiras, A. Harrison-Marchand, H. Gérard, J. Maddaluno, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5976.
[334] J. Hättasch, A. Schmidt, C. Strohmann **2025**, *E81*, 1086.
[335] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
[336] F. Otte, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2020**.
[337] T. A. Keith, *AIMAll*, TK Gristmill Software, Overland Park, KS (USA), **2019**.
[338] a) H. Nöth, R. Waldhör, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1525; b) S. Gärtner, T. Gärtner, R.-M. Gschwind, N. Korber **2014**, *E70*, 555.
[339] a) A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483; b) M. Demange, L. Boubekeur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1745.
[340] a) S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 5173; b) F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081.
[341] K. Bergander, R. He, N. Chandrakumar, O. Eppers, H. Günther, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5861.
[342] a) A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1886; b) A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77.
[343] a) A. Bruckmann, M. Pena, C. Bolm, *Synlett* **2008**, *2008*, 900; b) Y. Li, L. Meng, C. Sun, Y. Zeng, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 3815; c) X. Liu, S. Ma, P. H. Toy, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9212; d) R. Robidas, D. L. Reinhard, C. Y. Legault, S. M. Huber, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 1912.
[344] S. Scheiner, *Noncovalent Forces*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
[345] A. Schmidt, A. Krupp, J. Kleinheider, T. M. L. Binnenbrinkmann, R. Wang, U. Englert, C. Strohmann, *ACS omega* **2024**, *9*, 35037.
[346] C. Y. Gao, A. Schmidt, R. Wang, C. Strohmann, U. Englert, S.-D. Li, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e02514.

[347] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478.
[348] a) T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291; b) B. Mallada, A. Gallardo, M. Lamanec, B. de La Torre, V. Špirko, P. Hobza, P. Jelinek, *Science* **2021**, *374*, 863.
[349] M. R. Scholfield, C. M. V. Zanden, M. Carter, P. S. Ho, *Protein Sci.* **2013**, *22*, 139.
[350] F. Kobayashi, K. Iwaya, H. Zenno, M. Nakamura, F. Li, S. Hayami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 158.
[351] a) A. D. Bond, C. L. Truscott, *Acta Cryst.* **2020**, *C76*, 524; b) T. Dohi, D. Kato, R. Hyodo, D. Yamashita, M. Shiro, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3784; c) K. S. Eccles, R. E. Morrison, S. P. Stokes, G. E. O'Mahony, J. A. Hayes, D. M. Kelly, N. M. O'Boyle, L. Fábián, H. A. Moynihan, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2969.
[352] a) Q. Chu, Z. Wang, Q. Huang, C. Yan, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11069; b) Q. Chu, Z. Wang, Q. Huang, C. Yan, S. Zhu, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1522; c) D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 3224.
[353] a) N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 987; b) L. González, R. M. Tejedor, E. Royo, B. Gaspar, J. Munárriz, A. Chanthapally, J. L. Serrano, J. J. Vittal, S. Uriel, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6212; c) V. Nemec, L. Fotović, T. Vitasović, D. Cinčić, *Cryst. Eng. Comm.* **2019**, *21*, 3251; d) V. Nemec, T. Vitasović, D. Cinčić, *Cryst. Eng. Comm.* **2020**, *22*, 5573.
[354] 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.
[355] a) R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Acta Cryst.* **2004**, *B60*, 559; b) C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 8153; c) R. Wang, I. Kalf, U. Englert, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 34287.
[356] Y. A. Abramov, *Acta Cryst.* **1997**, *A53*, 264.
[357] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627.
[358] A. Schmidt, M. Schöler, T. Szidat, F. Otte, U. Englert, C. Strohmann, *Cryst. Growth Des.* **2025**, *25*, 3644.
[359] J. D. Watson, F. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737.
[360] a) M. L. Chodkiewicz, B. Olech, K. K. Jha, P. M. Dominiak, K. Woźniak, *IUCrJ* **2024**, *11*, 730; b) S. W. Peterson, H. A. Levy, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 70.
[361] a) S. C. Capelli, H.-B. Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCrJ* **2014**, *1*, 361; b) D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 383.
[362] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer, F. White, B. Grundkötter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann, S. Grabowsky, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 1675.
[363] F. H. Allen, I. J. Bruno, *Acta Cryst.* **2010**, *B66*, 380.
[364] O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 1.
[365] S. K. Ritter, *C&EN Global Enterprise* **2017**, *95*, 18.
[366] a) A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9075; b) B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116.
[367] M. F. Cain, D. S. Glueck, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2012**, *31*, 775.
[368] M. Y. Kuzu, A. Schmidt, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202319665.
[369] M. Y. Kuzu, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
[370] R. Risken, Y. M. Kuzu, A. Schmidt, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2024**, *E80*, 755.
[371] J. Diekamp, A. Schmidt, J. J. Holstein, C. Strohmann, T. Seidensticker, *Chem. Commun.* **2024**, *61*, 117.
[372] J. Diekamp, A. Schmidt, F. Lehmann, L. Küsel, C. Strohmann, D. Vogt, T. Seidensticker, *Adv. Synth. Catal.* **2026**, *368*, e070356.

[373] a) N. Menashe, E. Salant, Y. Shvo, *J. Organometal. Chem.* **1996**, *514*, 97; b) A. M. Afanasenko, X. Wu, A. de Santi, W. A. M. Elgaher, A. M. Kany, R. Shafiei, M.-S. Schulze, T. F. Schulz, J. Haupenthal, A. K. H. Hirsch, K. Barta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202308131.
[374] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400.
[375] D. G. Gusev, D. M. Spasyuk, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6851.
[376] T. Pasini, G. Solinas, V. Zanotti, S. Albonetti, F. Cavani, A. Vaccari, A. Mazzanti, S. Ranieri, R. Mazzoni, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10224.
[377] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
[378] W. Ma, A. Schmidt, C. Strohmann, C. C. J. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202405706.
[379] X.-F. Cheng, B. Lucas, P. Lampe, S. Ugel, S. Chen, A. Unger, M. Bischoff, S. R. Adariani, K. R. Naredla, K. Kumar, A. Schmidt, C. Strohmann, P. Janning, R. Gasper, M. Lucas, M. Gersch, S. Sievers, V. Bronte, S. Ziegler, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, *65*, e18753.
[380] A. Biswas, L. C. Greiner, J. Bonowski, A. Pahl, S. Sievers, A. Schmidt, C. Strohmann, S. Ziegler, M. Grigalunas, H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* **2025**, *108*, e00155.
[381] M. Essid, C. Hrizi, S. Ammar, A. Khatyr, M. Knorr, A. Schmidt, C. Strohmann, *Molbank* **2024**, *2024*, M1755.
[382] C. Hrizi, M. Hamdouni, M. Essid, M. Nouiri, A. Khatyr, M. Knorr, L. Viau, A. Schmidt, C. Strohmann, S. Chaabouni, *RSC Adv.* **2025**, *15*, 43523.
[383] S. Jarboui, C. Hrizi, A. Ben Ahmed, M. Knorr, A. Schmidt, C. Strohmann, F. Zouari, *J. Mol. Struct.* **2025**, *1338*, 142329.
[384] A. S. Mohamed, I. Jourdain, M. Knorr, S. Beffy, A. Elmi, F. Siddique, S. Chtita, C. Strohmann, A. Schmidt, M. A. Hussien, *J. Mol. Struct.* **2025**, *1321*, 140108.
[385] M. Wang, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, A. Schmidt, *Molbank* **2025**, *2025*, M1967.
[386] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2008**, *33*, 41.
[387] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), "500 MHz NMR-Spektrometer. Projektnummer 452669591", kann gefunden werden unter https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/452669591, **2020**.
[388] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), "600 MHz NMR-Spektrometer. Projektnummer 452669688", kann gefunden werden unter https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/452669688, **2021**.
[389] Bruker AXS Inc., *APEX4*, Bruker, Madison, Wisconsin, USA, **2021**.
[390] Bruker AXS Inc., *APEX5*, Bruker, Madison, Wisconsin, USA, **2023**.
[391] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3.
[392] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
[393] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
[394] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681.
[395] E. Keller, *Schakal 99, a computer program for the graphic representation of molecular and solid-state structure models*, University of Freiburg, Freiburg, Germany, **1999**.
[396] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849.
[397] A. Volkov, P. Macchi, L. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *Computer program package for multipole refinement and topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental or theoretical structure factors*, University at Buffalo, University of Glasgow, Università di Milano, CCDC, Buffalo, Glasgow, Milano, **2006**.

[398] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView V. 6.0*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, USA, **2016**.
[399] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226.
[400] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2016**.
[401] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), "High Performance Compute-Cluster, Projektnummer 271512359", kann gefunden werden unter https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/271512359, **2015**.
[402] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
[403] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
[404] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
[405] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
[406] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
[407] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275.
[408] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
[409] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
[410] a) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; b) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016; c) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
[411] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
[412] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**, S. 1–28.
[413] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Account.* **2006**, *115*, 441.
[414] B. O. Roos, V. Veryazov, P.-O. Widmark, *Theor. Chem. Account.* **2004**, *111*, 345.
[415] R. E. Easton, D. J. Giesen, A. Welch, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **1996**, *93*, 281.
[416] A. Canal Neto, I. B. Ferreira, F. E. Jorge, A. Z. de Oliveira, *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *771*, 138548.
[417] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814.
[418] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
[419] a) C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49; b) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
[420] S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, *54*, 766.
[421] a) R. F. W. Bader, G. A. Jones, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 586; b) R. F. W. Bader, *Atoms in molecules*. *A quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
[422] A. T. Worm, J. H. Brewster, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1715.
[423] Y. Gao, C. Yang, S. Bai, X. Liu, Q. Wu, J. Wang, C. Jiang, X. Qi, *Chem* **2020**, *6*, 675.

[424] A. Ganguly, R. Chandrasekaran, B. S. S. Balamurugan, R. Rasappan, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 1442.
[425] X. Ma, J. Yu, R. Yan, M. Yan, Q. Xu, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11294.
[426] Y. Lai, P. J. Milner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408834.
[427] M. Lee, Z. Ren, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6240.

7.1. Bildquellen

https://de.wikipedia.org/wiki/Kautschukbaum, abgerufen am 23.04.2025.

https://luellepop-design.de/vegane-kleidung-von-luellepop/, abgerufen am 23.04.2025.

8. Anhang

Tabelle 8.1: *syn*-Übergangszustände der Addition von Modellverbindungen **289** und **290** (mit 3 DME-Liganden) an Butadien; M062X/6–311+G(d).

Koordinations-modus (Edukt)	Regio-chemie	Lokalisierung von Li^+ in ÜZ	$\Delta H^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}]	$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [kJ·mol^{-1}]	$\Delta H^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}]	$\Delta G^{\neq}_{Rt}$ [kJ·mol^{-1}]
			ohne pcm		mit pcm = THF	
289	2-Angriff	lokalisiert	65	87	62	63
289	2-Angriff	delokalisiert	75	109	-	-
289	4-Angriff	lokalisiert	66	86	68	85
289	4-Angriff	delokalisiert	48	71	53	75
290	2-Angriff	lokalisiert	43	64	46	66
290	2-Angriff	delokalisiert	53	85	-	-
290	4-Angriff	lokalisiert	43	63	52	67
290	4-Angriff	delokalisiert	25	47	37	59

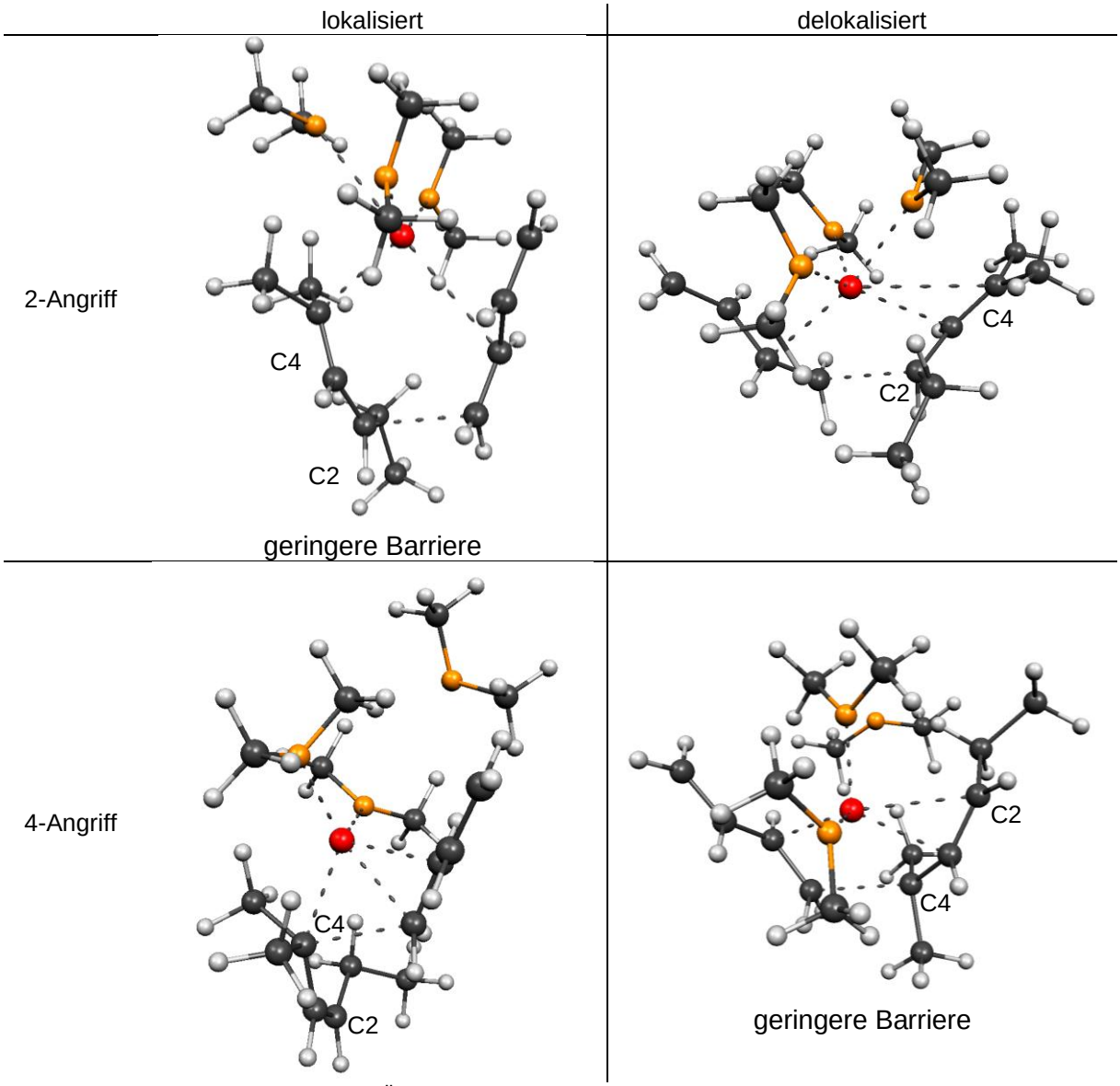


Abbildung 8.1: Molekel Plots der *syn*-Übergangszustände der Addition von Modellverbindungen **289** und **290** (mit 3 DME-Liganden) an Butadien; M062X/6–311+G(d).

Tabelle 8.2: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **287** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.155 - 6.025	$3.97\cdot10^{-10}$	$6.64\cdot10^{-04}$
2	5.501 - 5.436	$3.90\cdot10^{-10}$	$4.55\cdot10^{-04}$
3	2.463 - 2.372	$3.66\cdot10^{-10}$	1.25·10-03
4	2.368 - 2.307	$3.91\cdot10^{-10}$	$6.04\cdot10^{-04}$
5	2.307 - 2.238	$3.97\cdot10^{-10}$	$7.42\cdot10^{-04}$
6	2.238 - 2.117	$3.74\cdot10^{-10}$	$1.22\cdot10^{-03}$
7	1.821 - 1.789	$4.02\cdot10^{-10}$	$3.24\cdot10^{-03}$
8	1.781 - 1.728	$4.01\cdot10^{-10}$	$2.47\cdot10^{-03}$
9	1.728 - 1.692	$3.83\cdot10^{-10}$	$2.13\cdot10^{-03}$
10	1.140 - 1.077	$4.03\cdot10^{-10}$	$5.83\cdot10^{-03}$
	Mittelwert	$3.90\cdot10^{-10}$	$1.20\cdot10^{-11}$

Tabelle 8.3: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **287** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.099 - 5.843	$1.03\cdot10^{-09}$	$6.26\cdot10^{-04}$
2	5.419 - 5.337	$9.64\cdot10^{-10}$	$4.85\cdot10^{-04}$
3	2.415 - 2.281	$9.51\cdot10^{-10}$	$1.44\cdot10^{-03}$
4	2.277 - 2.138	$1.02\cdot10^{-09}$	$2.25\cdot10^{-03}$
5	2.138 - 2.030	$1.01\cdot10^{-09}$	$1.81\cdot10^{-03}$
6	1.756 - 1.707	$1.00\cdot10^{-09}$	$3.99\cdot10^{-03}$
7	1.703 - 1.659	$9.90\cdot10^{-10}$	$2.92\cdot10^{-03}$
8	1.032 - 0.968	$1.06\cdot10^{-09}$	$1.41\cdot10^{-02}$
	Mittelwert	$1.06\cdot10^{-09}$	$3.30\cdot10^{-11}$

Tabelle 8.4: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **286** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.043 - 5.971	$3.11\cdot10^{-10}$	$2.89\cdot10^{-03}$
2	5.527 - 5.472	$2.45\cdot10^{-10}$	$2.84\cdot10^{-03}$
3	2.092 - 2.072	$2.97\cdot10^{-10}$	$1.07\cdot10^{-02}$
	Mittelwert	$2.85\cdot10^{-10}$	$2.85\cdot10^{-11}$

Tabelle 8.5: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **286** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.085 - 5.835	$8.75\cdot10^{-10}$	$6.42\cdot10^{-04}$
2	5.520 - 5.391	$7.71\cdot10^{-10}$	$1.21\cdot10^{-03}$
3	1.776 - 1.706	$7.58\cdot10^{-10}$	$6.21\cdot10^{-03}$
4	1.059 - 1.034	$9.25\cdot10^{-10}$	$1.16\cdot10^{-02}$
	Mittelwert	$8.32\cdot10^{-10}$	$7.02\cdot10^{-11}$

Tabelle 8.6: Diffusionskoeffizienten für ^{7}Li-DOSY-NMR-Spektrums von **286** und **287**.

Ligand	Temp.	Peak	*D* [m²/s]	SD
286	–30 °C	-0.657 - -1.313	$2.43\cdot10^{-10}$	$1.47\cdot10^{-03}$
286	Rt	0.203 - -2.422	$8.79\cdot10^{-10}$	$7.85\cdot10^{-03}$
287	–30 °C	-0.209 - -1.495	$4.17\cdot10^{-10}$	$3.94\cdot10^{-03}$
287	Rt	0.203 - -2.422	$1.04\cdot10^{-09}$	$5.43\cdot10^{-03}$

Tabelle 8.7: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **156** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.748 - 6.524	$1.41 \cdot 10^{-10}$	$1.89 \cdot 10^{-04}$
2	6.099 - 5.843	$1.39 \cdot 10^{-10}$	$3.01 \cdot 10^{-04}$
3	5.469 - 5.292	$1.34 \cdot 10^{-10}$	$2.30 \cdot 10^{-04}$
4	3.065 - 3.001	$1.47 \cdot 10^{-10}$	$1.03 \cdot 10^{-03}$
5	2.148 - 1.997	$1.33 \cdot 10^{-10}$	$4.68 \cdot 10^{-04}$
	Mittelwert	$1.39 \cdot 10^{-10}$	$6.71 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.8: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des Toluols im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **156** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	7.267 - 7.217	$3.18 \cdot 10^{-10}$	$2.40 \cdot 10^{-03}$
2	7.138 - 7.095	$3.51 \cdot 10^{-10}$	$2.60 \cdot 10^{-03}$
3	6.984 - 6.936	$2.83 \cdot 10^{-10}$	$2.83 \cdot 10^{-03}$
	Mittelwert	$3.17 \cdot 10^{-10}$	$2.80 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.9: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **257** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.641 - 6.447	$2.52 \cdot 10^{-10}$	$1.16 \cdot 10^{-02}$
2	6.033 - 5.923	$2.51 \cdot 10^{-10}$	$5.89 \cdot 10^{-03}$
3	5.745 - 5.614	$2.51 \cdot 10^{-10}$	$6.89 \cdot 10^{-03}$
4	5.085 - 4.944	$2.30 \cdot 10^{-10}$	$5.28 \cdot 10^{-03}$
5	3.278 - 3.194	$1.64 \cdot 10^{-10}$	$7.16 \cdot 10^{-02}$
6	1.974 - 1.864	$3.20 \cdot 10^{-10}$	$5.21 \cdot 10^{-02}$
	Mittelwert	$2.45 \cdot 10^{-10}$	$4.56 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 8.10: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des Toluols im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **257** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	7.188 - 7.132	$5.82 \cdot 10^{-10}$	$1.14 \cdot 10^{-02}$
2	7.063 - 7.023	$6.41 \cdot 10^{-10}$	$1.09 \cdot 10^{-02}$
3	6.908 - 6.866	$5.02 \cdot 10^{-10}$	$1.76 \cdot 10^{-03}$
	Mittelwert	$5.75 \cdot 10^{-10}$	$5.71 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.11: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **258** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.375 - 6.185	$7.80 \cdot 10^{-11}$	$1.20 \cdot 10^{-03}$
2	6.179 - 5.963	$7.55 \cdot 10^{-11}$	$1.79 \cdot 10^{-03}$
3	5.653 - 5.443	$6.59 \cdot 10^{-11}$	$1.92 \cdot 10^{-03}$
4	5.425 - 5.184	$6.22 \cdot 10^{-11}$	$2.36 \cdot 10^{-03}$
5	4.721 - 4.582	$7.59 \cdot 10^{-11}$	$2.00 \cdot 10^{-03}$
6	3.283 - 3.150	$5.70 \cdot 10^{-11}$	$1.14 \cdot 10^{-02}$
7	1.032 - 0.968	$6.28 \cdot 10^{-11}$	$1.06 \cdot 10^{-01}$
	Mittelwert	$6.82 \cdot 10^{-11}$	$7.63 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.12: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des Toluols im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **258** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
1	7.113 - 7.057	$4.58 \cdot 10^{-10}$	$9.17 \cdot 10^{-03}$
2	7.012 - 6.918	$5.62 \cdot 10^{-10}$	$1.45 \cdot 10^{-02}$
3	6.838 - 6.785	$4.49 \cdot 10^{-10}$	$3.24 \cdot 10^{-03}$
	Mittelwert	$4.90 \cdot 10^{-10}$	$5.14 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.13: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **139** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
1	6.436	$5.224 \cdot 10^{-10}$	0.00004715
2	5.803	$5.305 \cdot 10^{-10}$	0.0001237
3	5.184	$5.268 \cdot 10^{-10}$	0.000118
4	2.748	$5.398 \cdot 10^{-10}$	0.000171
5	1.881	$5.263 \cdot 10^{-10}$	0.0002069
6	0.997	$5.225 \cdot 10^{-10}$	0.007547
	Mittelwert	$5.2805 \cdot 10^{-10}$	$5.93598 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.14: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **139** bei –50 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
1	6.741 - 6.539	$1.53 \cdot 10^{-10}$	$7.31 \cdot 10^{-4}$
2	6.135 - 6.036	$1.56 \cdot 10^{-10}$	$6.45 \cdot 10^{-4}$
3	5.849 - 5.724	$1.53 \cdot 10^{-10}$	$7.07 \cdot 10^{-4}$
4	5.617 - 5.467	$1.58 \cdot 10^{-10}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$
5	2.640 - 2.508	$1.50 \cdot 10^{-10}$	$3.52 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$1.54 \cdot 10^{-10}$	$2.58 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.15: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **159** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
1	6.670 - 6.383	$6.048 \cdot 10^{-10}$	0.001519
2	6.081 - 5.821	$6.167 \cdot 10^{-10}$	0.001499
3	5.437 - 5.304	$6.217 \cdot 10^{-10}$	0.002161
4	2.601 - 2.508	$5.893 \cdot 10^{-10}$	0.005209
5	2.033 - 1.941	$5.929 \cdot 10^{-10}$	0.01797
	Mittelwert	$6.0508 \cdot 10^{-10}$	$1.2718 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.16: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **159** bei –30 °C

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
1	6.674 - 6.583	$1.81 \cdot 10^{-10}$	$1.98 \cdot 10^{-4}$
2	6.549 - 6.423	$1.88 \cdot 10^{-10}$	$3.96 \cdot 10^{-4}$
3	6.151 - 5.973	$1.89 \cdot 10^{-10}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
4	5.514 - 5.350	$1.82 \cdot 10^{-10}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$
5	2.608 - 2.504	$1.81 \cdot 10^{-10}$	$6.14 \cdot 10^{-4}$
6	2.082 - 1.946	$1.85 \cdot 10^{-10}$	$4.19 \cdot 10^{-4}$
	Mittelwert	$1.84 \cdot 10^{-10}$	$3.25 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.17: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **166** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.543 - 6.436	$8.18 \cdot 10^{-10}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$
2	6.409 - 6.286	$8.07 \cdot 10^{-10}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$
3	5.769 - 5.629	$8.22 \cdot 10^{-10}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$
4	5.073 - 4.946	$8.19 \cdot 10^{-10}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$
5	3.067 - 2.959	$8.15 \cdot 10^{-10}$	$2.28 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$8.161 \cdot 10^{-10}$	$4.95 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.18: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **166** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.600 - 6.292	$2.84 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$
2	5.845 - 5.613	$2.79 \cdot 10^{-10}$	$3.29 \cdot 10^{-3}$
3	5.197 - 4.790	$2.75 \cdot 10^{-10}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$
4	3.189 - 2.922	$2.77 \cdot 10^{-10}$	$2.44 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$2.79 \cdot 10^{-10}$	$3.11 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.19: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **167** bei –30 °C.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.385 - 6.265	$8.29 \cdot 10^{-11}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
2	6.189 - 6.108	$8.21 \cdot 10^{-11}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$
3	5.780 - 5.680	$8.37 \cdot 10^{-11}$	$1.89 \cdot 10^{-3}$
4	5.618 - 5.518	$8.23 \cdot 10^{-11}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$
5	4.956 - 4.818	$8.34 \cdot 10^{-11}$	$5.64 \cdot 10^{-3}$
6	2.881 - 2.738	$7.94 \cdot 10^{-11}$	$6.41 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$8.23 \cdot 10^{-11}$	$1.41 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.20: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **199** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.547 - 6.262	$3.21 \cdot 10^{-10}$	$5.28 \cdot 10^{-4}$
2	5.936 - 5.651	$3.22 \cdot 10^{-10}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$
3	5.203 - 4.958	$3.21 \cdot 10^{-10}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$
4	3.046 - 2.886	$3.21 \cdot 10^{-10}$	$7.60 \cdot 10^{-4}$
5	1.966 - 1.799	$3.33 \cdot 10^{-10}$	$9.60 \cdot 10^{-4}$
	Mittelwert	$3.2364 \cdot 10^{-10}$	$4.88 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.21: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des Toluols im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **199** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	7.173 - 7.122	$7.93 \cdot 10^{-10}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$
2	7.090 - 7.023	$7.80 \cdot 10^{-10}$	$3.11 \cdot 10^{-3}$
3	6.929 - 6.859	$8.08 \cdot 10^{-10}$	$3.02 \cdot 10^{-4}$
	Mittelwert	$7.94 \cdot 10^{-10}$	$1.14 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.22: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **207** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m²/s]	SD
1	6.636 - 6.421	$2.95 \cdot 10^{-10}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$
2	5.999 - 5.838	$2.86 \cdot 10^{-10}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$
3	5.258 - 5.094	$2.70 \cdot 10^{-10}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$2.834 \cdot 10^{-10}$	$1.03 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.23: Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Peak des Toluols im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrums von **207** bei Rt.

Peak	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
1	7.376 - 7.281	$7.49 \cdot 10^{-10}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$
2	7.212 - 7.177	$9.66 \cdot 10^{-10}$	$3.49 \cdot 10^{-3}$
	Mittelwert	$8.58 \cdot 10^{-10}$	

Tabelle 8.24: Diffusionskoeffizienten für ^{7}Li-DOSY-NMR-Spektrums von **139, 159**, **166** und **167**.

Peak	Temp.	Bereich [ppm]	*D* [m^2/s]	SD
139	rt	-1.09	$5.55 \cdot 10^{-10}$	0.001917
159	rt	0.311 - –0.660	$6.24 \cdot 10^{-10}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$
159	–30 °C	0.272 - –0.753	$1.83 \cdot 10^{-10}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$
166	Rt	0.150	$8.40 \cdot 10^{-10}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$
166	–30 °C	0.733 - –1.058	$2.81 \cdot 10^{-10}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$
167	–30 °C	0.099 - –0.803	$8.73 \cdot 10^{-11}$	$3.10 \cdot 10^{-3}$

Alle Rohdaten, einschließlich der durchgeführten quantenchemischen Berechnungen, aufgenommenen NMR-Spektren, GC-MS-Chromatogramme, *in situ* FTIR-Spektren, Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie deren jeweiligen Auswertungen, wurden auf einem elektronischen Datenträger archiviert und sind auf Anfrage verfügbar. Darüber hinaus wurden die relevanten Daten auf der Hochschulcloud NRW (Sciebo) gespeichert und stehen dort ebenfalls für die interne Nutzung zur Verfügung.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Schmidt, Annika
Name, Vorname
(Surname, first name)

202234
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, 29.04.2026
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Metallorganische Einblicke in den Mechanismus der anionischen Polymerisation:
Isolierung von reaktiven Intermediaten als Schlüssel zum Struktur-Reaktivitäts-
Verständnis

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, 29.04.2026
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)