

# **Funktionalisierte Alkoholate und Silanolate als Bausteine für neuartige Alkalimetall-Superbasen**

## **Dissertation**

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

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

vorgelegt von

M. Sc. Kathrin Louven

Geb. 13.02.1989 in Krefeld

**Dortmund 2018**



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemischen Biologie der Technischen Universität  
Dortmund am 20.06.2018

Gutachter der Dissertation:

- |               |                             |
|---------------|-----------------------------|
| 1. Gutachter: | PROF. DR. CARSTEN STROHMANN |
| 2. Gutachter  | JPROF. DR. SEBASTIAN HENKE  |

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

- |            |                             |
|------------|-----------------------------|
| 1. Prüfer: | PROF. DR. CARSTEN STROHMANN |
| 2. Prüfer  | JPROF. DR. SEBASTIAN HENKE  |

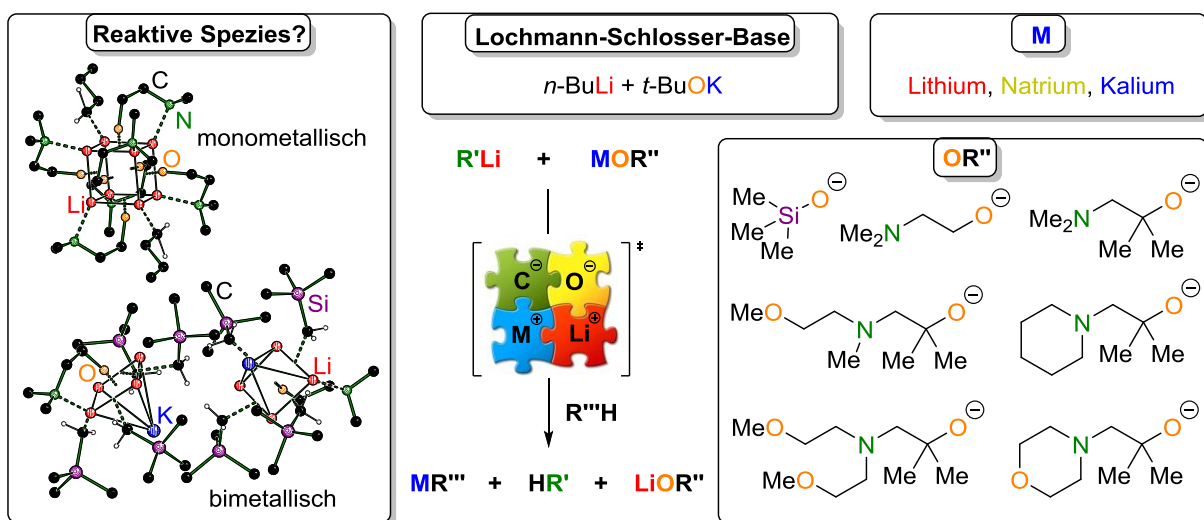
Vorsitzender des Prüfungskommission: PROF. DR. WOLF HILLER

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 10.08.2018



## Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base können Substrate bei niedrigen Temperaturen selektiv deprotoniert werden. Die Superbase besteht aus der Organolithiumverbindung *n*-Butyllithium und dem Kaliumalkoholat Kalium-*tert*-butanolat (LiCKOR). Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige, an die Lochmann-Schlosser-Base angelehnte Systeme auf ihre superbasischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei wurde das Alkoholat gegen verschiedene Aminoalkoholate und Silanolate ausgetauscht und in Verbindung mit verschiedenen Alkalimetallen eingesetzt.

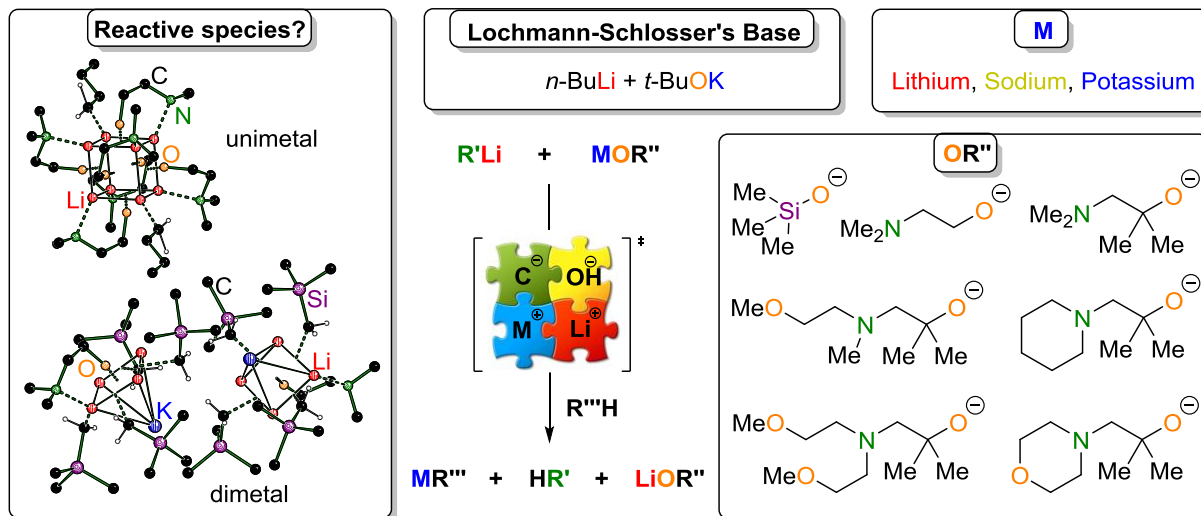


Die neuartigen monometallichen lithiumhaltigen Systeme zeigten eine für Lithiumalkyle bekannte Reaktivität. Superbasisches Verhalten wurde nicht beobachtet. Es gelang jedoch, eine mögliche reaktive Spezies einer schon bekannten monometallichen Spezies zu isolieren und röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Es handelt sich bei dem Aggregat um die bisher erste Spezies, bei der das Carbanion der *n*-Butylgruppe nur einen Lithiumkontakt besitzt und somit „monomeres *n*-Butyllithium“ darstellt.

Die Reaktivität der neuartigen bimetallichen Systeme aus Organolithiumverbindung und Kaliumaminoalkoholat bzw. -silanolat war gleichzustellen, wenn sogar in einigen Fällen höher als die der Lochmann-Schlosser-Base. Ein großer Vorteil der Aminoalkoholate ist die durch das Amin erleichterte Aufarbeitung des Produktgemischs. Durch Protonierung kann der Aminoalkohol einfach abgetrennt werden, wenn das Substrat selber über keine Aminfunktion verfügt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte außerdem eine mögliche bimetalliche reaktive Spezies isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden. Sie enthält alle Komponenten der LiCKOR-Base. Die kaliumhaltigen bimetallichen Systeme konnten erfolgreich zur selektiven Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin, Ferrocen, *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran und 2-Methylanisol eingesetzt werden.

## Short Abstract

The Lochmann-Schlosser's Base mixture is an elegant method to deprotonate molecules at low temperatures. This superbases consists of the organolithium compound *n*-butyllithium and the potassium alkoxide potassium *tert*-butoxide (LiCKOR). In this work, novel systems, inspired by the Lochmann-Schlosser's Base mixture, are tested upon their superbasic properties. The alkoxide was replaced by amino alkoxides or siloxides combined with different alkalimetals.



Novel unimetal lithium-containing systems showed a reactivity which is typical for organolithium compounds. Superbasic properties were not observed. Nevertheless, a possible reactive species of a known unimetal mixture could be isolated and characterized by x-ray crystallography. Up to this date, the aggregate is the first known species in which a *n*-butyl carbanion forms only one single lithium contact. It is therefore the first “monomeric *n*-butyllithium”.

The reactivity of the novel dimetal systems consisting of an organolithium compound and a potassium alkoxide or siloxide was equal or in some cases even higher than the Lochmann-Schlosser's Base mixture. The amino alkoxide holds a major advantage due to its amine group compared to an alkoxide. It can be easily removed by protonating the product mixture if the substrate itself does not contain an amine group. In this work, a possible dimetal reactive species could be isolated and characterized by x-ray crystallography. All components of the LiCKOR base are incorporated. Furthermore, potassium containing dimetal systems could be successfully used to deprotonate *N,N*-dimethylbenzylamine, ferrocene, *N,N*-dimethyl(amino-methyl)ferroceneborane and 2-methylanisol selectively.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2015 bis Juni 2018 in der Arbeitsgruppe von HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN an der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Zunächst möchte ich allen Personen danken, ohne die die vorliegende Dissertation nicht zustande gekommen wäre:

PROF. DR. CARSTEN STROHMANN danke für die Aufnahme in deinen Arbeitskreis und die damit einhergehende interessante sowie herausfordernde Themenstellung im Bereich der Superbasen. Außerdem danke ich für die Möglichkeit, auf nationalen und internationalen Konferenzen meine Forschungsergebnisse vorstellen zu dürfen. Danke für dein Vertrauen, deine Unterstützung und die ein oder andere lustige Anekdote!

JPROF. DR. SEBASTIAN HENKE spreche ich meinen Dank aus für die freundliche Übernahme des Korreferats!

Meinen Bachelorstudenten und Hiwis LUKAS BRIEGER und REBECCA SCHEEL danke ich für eure Lernbereitschaft, die hervorragenden Ergebnisse und schönen Tee-Accessoires!

DR. CHRISTOPHER GOLZ danke für deine Geduld mir die Einkristallröntgenstrukturanalyse näher zu bringen und mir beim Lösen von komplizierten Strukturen zu helfen!

DR. CHRISTOPHER GOLZ, DR. ULRIKE KROESEN, LUKAS BRIEGER und YASIN KUZU spreche ich meinen Dank aus für die tolle gemeinsame Zeit als Bürokollegen!

DR. STEPHAN KOLLER, LUKAS ZIBULA und ANDREAS VOß danke ich für die Unterstützung bei Rechen- und Computerproblemen!

HELENE WALL und LENA KNAUER danke für die hilfreichen Vorschläge zur Verbesserung dieser Arbeit!

DR. GABRIELE TRÖTSCHER-KAUS spreche ich meinen Dank aus für dein stets offenes Ohr und deine Unterstützung!

Allen weiteren Mitgliedern dieses Arbeitskreises danke ich für eine unvergessliche gemeinsame Zeit: PEDRO BRAUN STREB, EVA BARTH, FELIX OTTE, ANDREAS HERMANN, FELIX LANGENOHL, JESSICA WEGGE, ANNA KRUPP, JOHANNES KLEINHEIDER, JONATHAN WATTENBERG, MORITZ ACHTERNBOSCH, RANA SEYMEN, MICHAELA SCHULTE-VIERLING und MICHAELA MARKERT.

DR. WOLF HILLER und dem ganzen NMR-Team, sowie MARKUS HÜFFNER (Elementaranalyse) und SYLVIA MARZIAN (ESI-MS) spreche ich meinen Dank aus für das Messen der Proben!

Meinen Freunden danke ich für tolle Momente in und außerhalb der Universität und dafür, dass ihr immer für mich da seid!

Meiner ganzen Familie, insbesondere meinen Eltern ANNETTE und LUDGER LOUVEN danke ich für die bedingungslose Unterstützung. Danke, dass ihr mir das Studium ermöglicht habt und mir in allen Lebenssituationen mit Rat und Tat zu Seite steht! Danke auch MATTHIAS, dem besten Bruder der Welt!

STEFAN KNEPPER, meinem treuen Lebens- und Weggefährten danke ich von ganzem Herzen für die schönen letzten Jahre und die noch Kommenden. Schön, dass es dich gibt!

*„Wer immer tut, was er schon  
kann, bleibt immer das, was er schon ist.“*

Henry Ford



## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Bu	Butylrest
br.	breit
bzw.	beziehungsweise
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des <i>Lee-Yang-Parr</i> -Korrelationsfunktionals)
°C	Grad Celsius
C <sub>benzyl</sub>	Kohlenstoffatom in benzylicher Position
C <sub>ipso</sub>	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position
C <sub>meta</sub>	Kohlenstoffatom in <i>meta</i> -Position
C <sub>ortho</sub>	Kohlenstoffatom in <i>ortho</i> -Position
C <sub>para</sub>	Kohlenstoffatom in <i>para</i> -Position
CIPE	<i>Complex-Induced Proximity Effect</i>
d	Dublett
DABCO	Diazabicyclo[2.2.2]octan
DEM	Diethoxymethan
DMAE	Dimethylaminoethanol
DME	Dimethoxyethan
DMG	<i>Directed Metalation Group</i>
DoM	<i>Directed ortho Metalation</i>
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethylrest

Et <sub>2</sub> O	Diethylether
<i>et al.</i>	und andere
eq.	Äquivalente
eV	Elektronenvolt
F <sub>calc</sub>	berechnete Strukturfaktoren
F <sub>obs</sub>	beobachtete Strukturfaktoren
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
Hz	Hertz
I/σ	Signal-Rausch-Verhältnis
<i>i</i> -Pr oder <i>i</i> -Prop	<i>iso</i> -Propylrest
K <sub>B</sub>	Basenkonstante
kJ	Kilojoule
L	Liter
LiCKOR	Lithium, Kohlenstoff, Kalium, Sauerstoff, Alkylrest
m	Multipllett
m	Meter
M	Metall
MS	Massenspektrometrie
Me	Methylrest
Me <sub>2</sub> O	Dimethylether

min	Minute(n)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mmol	Millimol
$m/z$	Masse pro Ladung
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butylrest
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
Ph	Phenylrest
$pK_B$	negativer dekadischer Logarithmus der Basenkonstanten $K_B$
$pK_S$	negativer dekadischer Logarithmus Säurekonstanten $K_S$
PMDTA	Pentamethyldiethylentriamin
R, R', R'', R''' etc	Organylrest (falls nicht anders definiert)
RT	Raumtemperatur
RM062X	Meta GGA Hybrid HF-DFT Funktional
s	Singulett
t	Triplett
$t_R$	Retentionszeit
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butylrest
TEEDA	Triethylethylendiamin
TECDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TIC	<i>Total Ion Chromatogram</i>

TMCDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilylrest
TMSCH <sub>2</sub>	Trimethylsilylmethylrest
vs.	<i>versus</i> (gegen)
z. B.	zum Beispiel
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten, mit Ausnahme von Ångström (Å) und °C, wurden nach SI-Konventionen verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden entsprechend den IUPAC-Richtlinien zur Nomenklatur benannt. Eine Fragment-Summenformelschreibweise kam zum Einsatz, wenn die nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierungen nicht eindeutig waren. Strukturformeln, welche verwendet wurden, wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen, Strukturformeln mit nicht definierten Resten mit Buchstaben. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den *CIP*-Regeln (*R*, *S*) wurden ihnen in Klammern vorangestellt.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hinführung zum Thema .....	1
2	Kenntnisstand.....	5
2.1	Struktur motive von Organolithiumverbindungen.....	5
2.1.1	Allgemeine Struktur motive .....	5
2.1.2	Deaggregation durch Lewis-Basen.....	8
2.1.3	Reaktionsmechanismen von Lithiumorganylen .....	15
2.2	Metallierungsreagenzien aus gemischten Organometallverbindungen.....	17
2.2.1	Monometallische Metallierungsreagenzien.....	18
2.2.2	Bimetallische Metallierungsreagenzien.....	23
3	Zielsetzung .....	29
4	Diskussion und Ergebnisse.....	33
4.1	Auswertung der Testreaktionen.....	35
4.2	Reaktionen von <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin mit bekannten Systemen .....	37
4.3	Trimethylsilanolate in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganylen als Metallierungsreagenzien.....	40
4.3.1	Lithiumtrimethylsilanolat (65) .....	41
4.3.2	Natriumtrimethylsilanolat (66) .....	41
4.3.3	Kaliumtrimethylsilanolat (67) .....	44
4.3.4	Zwischenfazit I.....	61
4.4	Dimethylaminoethanolate in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganylen als Metallierungsreagenzien.....	62
4.4.1	Lithiumdimethylaminoethanolat (29) .....	63
4.4.2	Natriumdimethylaminoethanolat (83) .....	75
4.4.3	Kaliumdimethylaminoethanolat (84).....	77
4.4.4	Kristallographische Studien zu DMAE (85).....	79
4.4.5	Zwischenfazit II.....	92

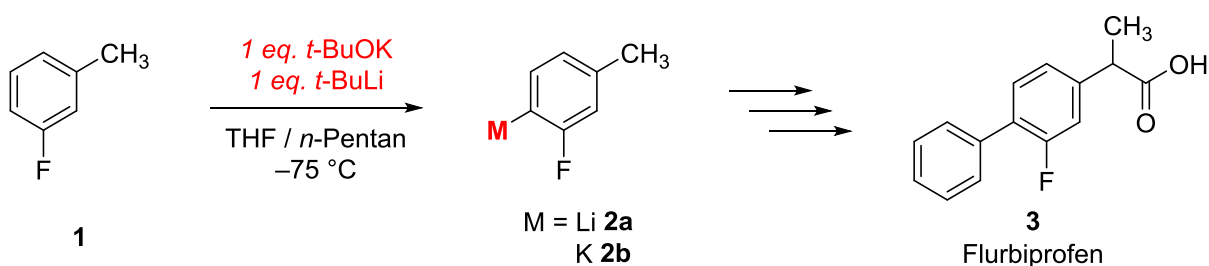
4.5	Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren DMAE-Analogons in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien.....	93
4.5.1	Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (100).....	98
4.5.2	Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (103).....	104
4.5.3	Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (104) .....	106
4.5.4	Zwischenfazit III.....	108
4.5.5	Die Zersetzung von Diethylether in Anwesenheit einer superbasischen Spezies .....	110
4.6	Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren DMAE-Analogons mit zusätzlicher koordinierender Gruppe in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien .....	124
4.6.1	Lithium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (144) .....	124
4.6.2	Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (146) .....	129
4.6.3	Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (148) .....	134
4.6.4	Zwischenfazit IV .....	137
4.7	Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren DMAE-Analogons mit zwei zusätzlichen koordinierenden Gruppen in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien .....	139
4.7.1	Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (151).....	139
4.7.2	Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (161).....	157
4.7.3	Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (162) .....	160
4.7.4	Zwischenfazit V .....	163
4.8	Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Piperidin-Analogons des DMAEs in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien .....	164
4.8.1	Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (166) .....	168
4.8.2	Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (167) .....	169
4.8.3	Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (168) .....	171
4.8.4	Zwischenfazit VI .....	173

4.9	Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Morpholin-Analogons des DMAEs in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien .....	174
4.9.1	Lithium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (171) .....	175
4.9.2	Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (173) .....	179
4.9.3	Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (174).....	181
4.9.4	Zwischenfazit VII .....	182
4.10	Vergleich der Reaktivitäten der neuartigen Superbasen .....	184
4.11	Die Anwendung der neuartigen Superbasen auf bekannte, funktionalisierte Moleküle .....	191
4.11.1	Die Umsetzung von Ferrocen (175) mit neuartigen Superbasen .....	191
4.11.2	Die Umsetzung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (176) mit neuartigen Superbasen.....	195
4.11.3	Die Umsetzung von 2-Methylanisol (53) mit neuartigen Superbasen.....	198
5	Zusammenfassung.....	201
6	Experimentalteil.....	213
6.1	Arbeits- und Messtechnik .....	213
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen .....	213
6.1.2	Analystische Methoden und Messtechnik.....	214
6.2	Synthesevorschriften .....	219
6.2.1	Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin (26) in <i>ortho</i> -Position.....	219
6.2.2	Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin (26) in benzyli-scher Position mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base .....	221
6.2.3	Trimethylsilanolate in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	226
6.2.4	Bildung von Silanolat-Clustern aus superbasischen Gemischen.....	237
6.2.5	Dimethylaminoethanol (85) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	240
6.2.6	1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (97) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	272

6.2.7	1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (143) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	305
6.2.8	1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (150) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	329
6.2.9	2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (164) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	362
6.2.10	2-Methyl-1-morpholinpropan-2-olat (170) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz.....	385
6.2.11	Metallierung von Ferrocen (175).....	408
6.2.12	Metallierung von 3- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenboran (176).....	412
6.2.13	Metallierung von 2-Methoxyanisol (53).....	417
7	Literaturverzeichnis.....	423

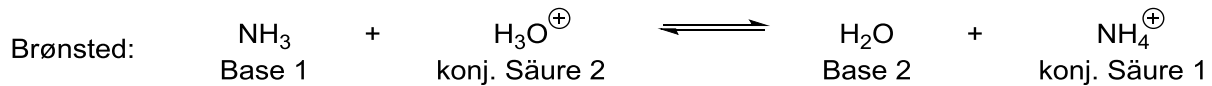
## 1 Einleitung und Hinführung zum Thema

Die Synthese neuartiger Wirkstoffe ist für die Bevölkerung von beträchtlichem Nutzen. Viele namenhafte Firmen und auch Universitäten forschen unter hohem Aufwand an der Bekämpfung und Linderung diverser Krankheiten. Hierbei ist eine einfache und somit kostengünstige Synthese der Wirkstoffe für die Produzenten sehr wichtig. Dabei sollen möglichst wenige Syntheseschritte und eine einfache Aufarbeitung und Isolierung der Moleküle erfolgen. Bei der Synthese von Flurbiprofen (**3**, Froben®, Cebutid®), welches ein entzündungshemmendes Schmerzmittel ist und häufig zur Linderung der Schmerzen bei rheumatischen Erkrankungen eingesetzt wird, wurde mit Hilfe von kleinen Änderungen der Schlüsselreaktionen eine einfachere Herstellung des Puders erreicht. Im ersten Syntheseschritt konnte durch eine kleine Variation der eingesetzten Superbase ein Schritt in der Aufarbeitung und Isolierung des Produkts gespart werden. An Stelle von *n*-Butyllithium wurde *tert*-Butyllithium in Kombination mit Kalium-*tert*-butanolat verwendet, wodurch zu 100% 4-Methyl-2-fluorbiphenyl erhalten werden konnte. Bei der Verwendung von *n*-Butyllithium in Kombination mit dem Kaliumalkoholat wurden zuvor als unerwünschtes Nebenprodukt 10% des in 2-Position substituierten Nebenprodukts gewonnen. Aus diesem Grund ist es von großem Interesse auch für analoge Reaktionen, sei es von Arzneistoffen, oder anderen wichtigen Molekülen, die im alltäglichen Leben Verwendung finden, bessere Reaktionsbedingungen zu finden.<sup>[1,2]</sup>

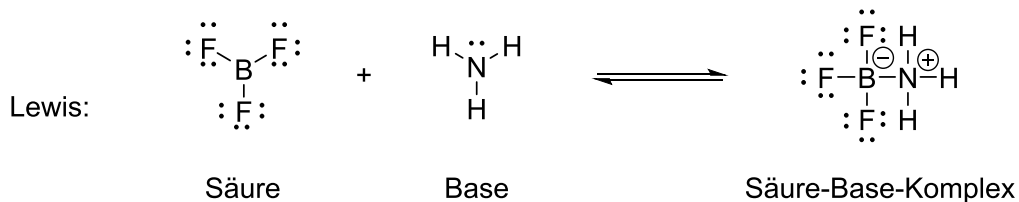


Diese Arbeit konzentriert sich auf den Einsatz von neuartigen superbasischen Gemischen um Reaktionen weiter zu verbessern und die Aufarbeitung, sowie Isolierung der gewünschten Produkte zu erleichtern. Die meisten „nicht-Chemiker“ können mit dem Begriff Superbase erst einmal wenig anfangen. Fragen sie Wikipedia danach, was Superbasen sind, erhalten sie als Antwort: „In der Chemie ist eine Superbase eine extrem starke Base.“<sup>[3]</sup> Doch was sagt uns das und wozu sind diese extrem starken Basen gut? Dem Begriff „Base“ unterliegen verschiedene Vorstellungen, wie etwa das Konzept nach ARRHENIUS und OSTWALD, BRØNSTED und LOWRY, LEWIS oder PEARSON. Nach ARRHENIUS und OSTWALD sind Basen seifig schmeckende Stoffe,

die in Anwesenheit von Wasser unter Bildung von  $\text{H}^+$ -Ionen dissoziieren. Analog dazu sind Säuren sauer schmeckende Stoffe, die in wässriger Lösung unter Bildung von  $\text{OH}^-$ -Ionen dissoziieren. BRØNSTED und LOWRY haben die Begriffe noch erweitert, wonach es sich bei Basen um Stoffe handelt, die Protonen, also  $\text{H}^+$ -Ionen, aufnehmen können. Dazu existiert immer eine konjugierte Säure, welche  $\text{H}^+$ -Ionen aufnehmen kann, wobei bei der Übertragung von Protonen immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt sind.<sup>[4-7]</sup>



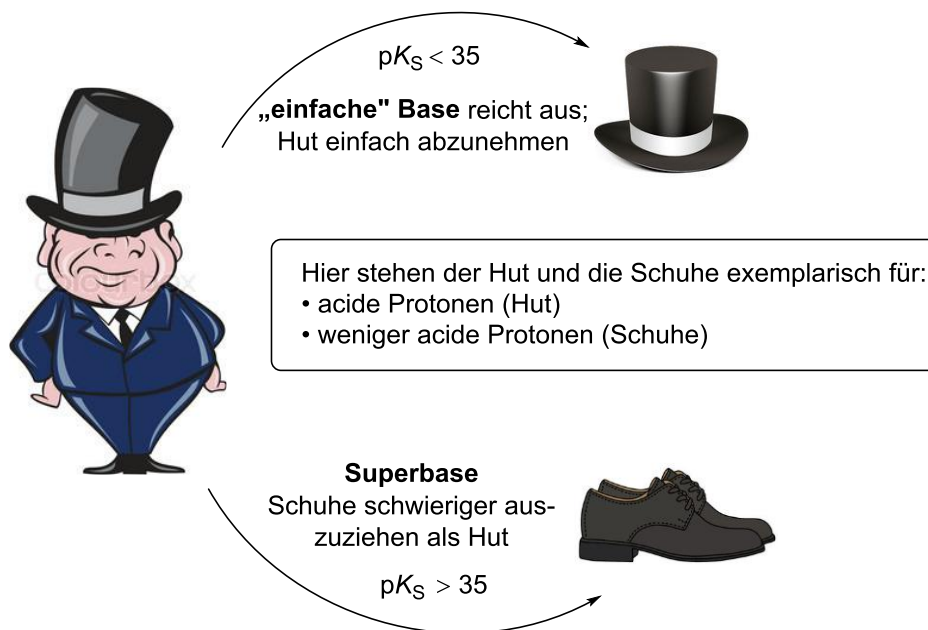
Wie oben gezeigt, muss immer ein wasserstoffhaltiger Reaktionspartner an der Gleichgewichtsreaktion beteiligt sein, damit es sich um eine Säure-Base-Reaktion nach BRØNSTED handelt. LEWIS hat den Begriff der Säuren und Basen noch weiter entwickelt und ihn unabhängig von  $\text{H}^+$ -Ionen gemacht. Seiner Definition nach sind Lewis-Basen Elektronenpaardonoren, da sie ein freies Elektronenpaar besitzen, welches eine kovalente Bindung mit einem anderen Teilchen eingehen kann. Gleichzeitig handelt es sich bei Lewis-Säuren um Elektronenpaarakzeptoren. Durch Ausbildung einer kovalenten Bindung sind sie in der Lage ein Elektron aufzunehmen.<sup>[4-7]</sup>



Um noch einmal die Anfangsfrage aufzugreifen, kann nun der Begriff einer Base wie folgt definiert werden: Eine Base besitzt einen negativen Charakter, der abnimmt, wenn sie mit einer Säure reagiert. Die Stärke einer Base hängt davon ab, auf welcher Seite das Gleichgewicht der Reaktion liegt, welches mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_B$  beschrieben wird. Der  $\text{p}K_B$ -Wert beschreibt den negativen dekadischen Logarithmus der Basenkonstante. Daraus folgt, dass je kleiner der  $\text{p}K_B$ -Wert ist, desto stärker ist die Base. Das Methylanion stellt mit einem  $\text{p}K_B$ -Wert von  $-34$  die stärkste Base dar.<sup>[5,7,8]</sup> Viele Verbindungen weisen jedoch wenig acide Protonen auf, die einen  $\text{p}K_S$ -Wert von über  $34$  besitzen.<sup>[9]</sup> Für genau solche Fälle werden Superbasen benötigt, da sie in der Lage sind, diese zu deprotonieren.

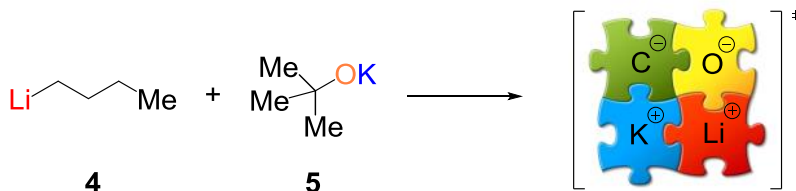
Schema 1-1 zeigt das oben Beschriebene in einfacher Form. Angenommen der Herr im blauen Anzug ist eine chemische Verbindung. Dann handelt es sich bei seinem Hut um ein acides

Proton, da er einfach zu entfernen ist. Seine Schuhe stellen ein weniger acids Proton dar, da sich hier das Ausziehen aufgrund der Schnürsenkel etwas schwieriger gestaltet. Die Abnahme des Hutes kann demnach von einer „einfachen“ Base erfolgen, für die Schuhe ist eine Superbase von Nöten.



**Schema 1-1:** Vereinfachte Erklärung einer „einfachen“ Base und einer Superbase.

Die Superbasen können in drei Klassen unterteilt werden: die organischen, anorganischen und metallorganischen Superbasen. Zu letzteren zählt die Lochmann-Schlosser-Base, welche aus einer Kombination aus *n*-Butyllithium (**4**) und Kalium-*tert*-butanolat (**5**) besteht (s. Schema 1-2) und anfangs in Verbindung mit dem Arzneistoff Flurbiprofen (**3**) schon einmal erwähnt wurde. Nur ein Gemisch aus beiden Verbindungen besitzt superbasische Eigenschaften. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist bis heute nicht geklärt und Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[10,11]</sup>



**Schema 1-2:** Komponenten der Lochmann-Schlosser-Base und die Optimierung der Superbase.

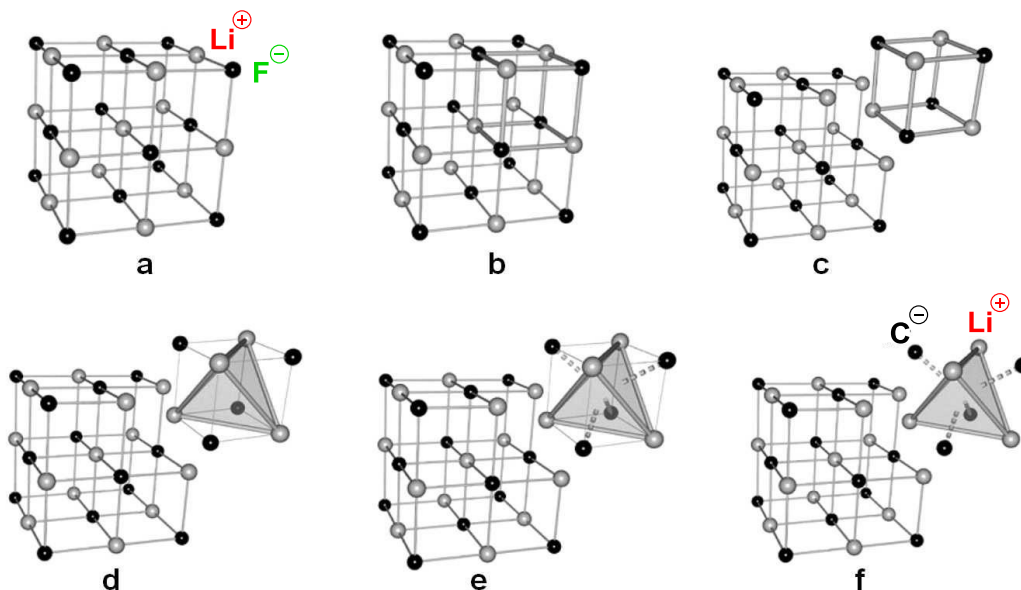
Um ein besseres Verständnis für die Reaktion und den zugrunde liegenden Mechanismus zu entwickeln, können verschiedene Parameter in der Reaktion verändert werden. Beispielsweise kann die Größe des Lithiumalkyls variiert, oder das Kaliumalkoholat durch andere Alkalimetallalkoholate ausgetauscht werden. Diese Alkalimetallalkoholate können unterschiedlich große Reste und weitere koordinierende Gruppen besitzen. Informationen über die Reaktivität dieser neuen Mischungen können über verschiedene Wege gewonnen werden. Die Fähigkeit der Mischungen mit wenig aciden Protonen zu reagieren kann im Labor anhand von Testreaktionen überprüft werden. Des Weiteren können durch die Isolierung von Molekülstrukturen im Festkörper Aussagen über angenommene Mechanismen getroffen werden. Mit Hilfe von Quantenchemie kann dann die entsprechende Kinetik oder Thermodynamik berechnet werden. Fügt der Chemiker die aus diesen drei Methoden gewonnen Erkenntnisse zusammen, kann oft schon eine schlüssige Aussage zu den getesteten Reaktionen gemacht werden.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Struktur motive von Organolithiumverbindungen

Organolithiumverbindungen werden in der organischen Synthese häufig als Reagenzien eingesetzt.<sup>[12]</sup> Sie werden unter anderem für Substitutions- und Deprotonierungsreaktionen, in anionischen Polymerisationen und asymmetrischen Synthesen sowie für Carbolithierungen verwendet.<sup>[13,14]</sup> Oft werden Lithiumorganyle vereinfacht als Monomere beschrieben. Sie bestehen jedoch aus viel komplexeren Strukturen, die maßgeblich Aufschluss über die zugrundeliegende Reaktivität geben. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser stellten die Synthese und Handhabung von Organolithiumverbindungen lange Zeit eine große Herausforderung dar. Die ersten Grundlagen zur Synthese von Organolithiumverbindungen setzte SCHLENK mit seiner Erfindung der Schlenk-Technik im Jahre 1913.<sup>[15]</sup> Vier Jahre später publizierte er die erste Synthese von Methyllithium, Ethyllithium und Phenyllithium.<sup>[16]</sup> SCHLENK und weitere namenhafte Chemiker wie ZIEGLER, GILMAN und WITTIG, die Jahre später die Organolithiumchemie neu aufleben ließen, waren die Pioniere auf dem Gebiet der Organolithiumforschung.<sup>[17]</sup> Erst kürzlich erschien ein historischer Rückblick über „200 Jahre Lithiumchemie und 100 Jahre Organolithiumchemie“, der den Werdegang der Forschung auf diesem Gebiet noch einmal in seinen Grundzügen zusammenfasst.<sup>[18]</sup>

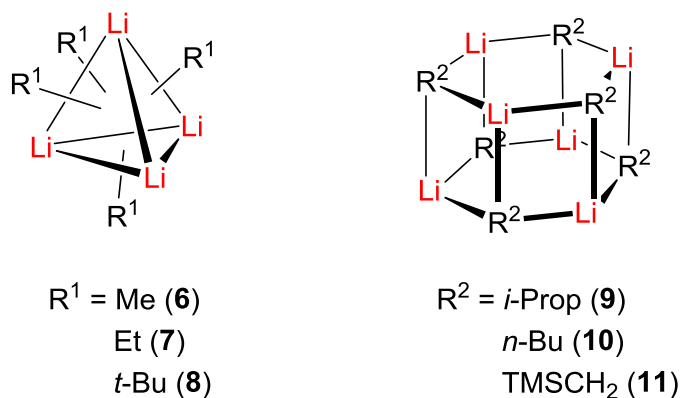
#### 2.1.1 Allgemeine Struktur motive



**Abb. 2-1:** Veranschaulichung der gedanklichen Umwandlung eines  $[\text{LiF}]_{\infty}$ -Salzes in ein Organolithiumtetramer.<sup>[19]</sup>

Lithiumorganyle besitzen komplexe Strukturen, welche sich jedoch von der Struktur des Lithiumfluorid-Salzes ableiten lassen. Das vorliegende Kristallsystem ist kubisch wie in Abb. 2-1 (a) gezeigt. Wird ein  $\text{Li}_4\text{F}_4$ -Würfel aus dem Oligomer gedanklich herausgelöst, wie in (b) und (c) zu sehen ist, werden jeweils ein Lithium- und ein Fluoridtetraeder erhalten (d). Werden die Fluoridionen nun nicht mehr als eigenständiger Tetraeder betrachtet, dann überkappt jeweils ein Ion eine  $\text{Li}_3$ -Fläche (e). Durch abschließendes Ersetzen der Fluoridionen durch Carbanionen wird eine tetramere Organolithiumverbindung  $[\text{RLi}]_4$  erhalten (f). Dabei ist jeweils eine  $\text{Li}_3$ -Dreiecksfläche von einem Carbanion  $\mu_3$ -überkappt, welches somit mit drei Lithiumzentren wechselwirkt. Auch ein  $[\text{RLi}]_6$ -Hexamer kann analog aus dem LiF-Gitter abgeleitet werden.<sup>[19]</sup>

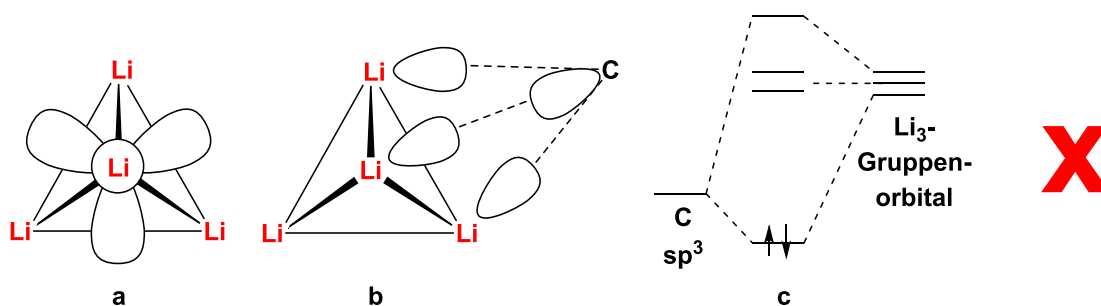
In den 1960er Jahren wurden erste kristallographische Untersuchungen von Ethyllithium und Methyllithium durchgeführt.<sup>[20–24]</sup> Dabei fanden DIETRICH *et al.* und WEISS *et al.* heraus, dass beide Lithiumalkyle lösungsmittelfrei als eben solche Tetramere vorliegen, welche dreidimensionale polymere Strukturen ausbilden. Auch lösungsmittelfreies *tert*-Butyllithium liegt als Tetramer vor.<sup>[14,25]</sup> Es werden jedoch auch hexamere Strukturen von Alkylolithiumverbindungen ausgebildet. Dazu zählen *iso*-Propyllithium und *n*-Butyllithium sowie Trimethylsilylmethyllithium.<sup>[14,26,27]</sup>



**Abb. 2-2:** Strukturmotive lösungsmittelfreier Lithiumalkyle.

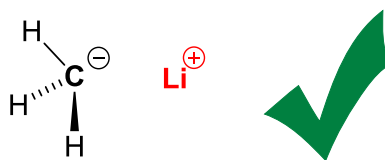
Über die genaue Bindungssituation von Lithiumorganylen waren sich die Forscher lange Zeit uneinig.<sup>[28]</sup> Einige sprachen der Lithium-Kohlenstoffbindung einen kovalenten Charakter zu, was sie durch quantenchemische Berechnungen und NMR-Studien zeigten.<sup>[29]</sup> Sie postulierten, dass der Grund, warum Lithiumorganyle oligomere Strukturen sowohl in Lösung wie auch im Festkörper ausbilden, auf der Tatsache beruhe, dass die Zahl der Valenzelektronen in einem einzelnen Molekül ( $\text{LiR}$ ) zu gering ist. So können durch eine

Zweielektronen-Zweizentrenbindung nicht alle verfügbaren Lithium-Valenzorbitale besetzt werden. Durch Mehrzentrenbindungen soll dieser Elektronenmangel ausgeglichen werden, weshalb sich oligomere Strukturen  $[\text{LiR}]_n$  ausbilden. Abb. 2-3 veranschaulicht diese Annahme noch einmal. (a) zeigt die Lithium- $(\text{sp}^3)$ -Hybridorbitale des Lithium-Tetraeders. Dabei ist ein Orbital axial ausgerichtet, sodass es auf der dreizähligen Achse des Tetraeders liegt. Drei weitere tangentielle Orbitale deuten jeweils auf eine  $\text{Li}_3$ -Dreiecksfläche. Über diese tangentialen Hybridorbitale bilden die  $\text{Li}_3$ -Gruppenorbitale eine Bindung zu einem  $\text{sp}^3$ -Hybridorbital des Kohlenstoff-Ions aus (b, c).<sup>[30]</sup>



**Abb. 2-3:** Veraltetes Modell einer kovalenten Lithium-Kohlenstoff-Bindung; (a) Lithiumhybridorbitale ( $\text{sp}^3$ ) eines  $\text{Li}_4$ -Tetraeders mit der Orientierung axial (1x) und tangential (3x); (b) Bindendes Vierzentren-Molekülorbital; (c) Molekülorbital-Diagramm der Zweielektronen-Vierzentren-Bindung von  $\text{R}_4\text{Li}_4$ .<sup>[30]</sup>

Heutzutage wird jedoch von einem ionischen Bindungscharakter ausgegangen, was durch röntgenkristallographische Untersuchungen, experimentelle Elektronendichteuntersuchungen und quantenchemische Studien untermauert wird.<sup>[31,32]</sup> Bei den Ergebnissen früherer NMR-spektroskopischer Studien, die einen kovalenten Charakter postulierten, handelte es sich um Fehlinterpretationen.<sup>[32]</sup> STREITWIESER *et al.* waren die Ersten, die die Kohlenstoff-Lithium-Bindung als ionisch beschrieben.<sup>[33]</sup> Mittlerweile gehen die Wissenschaftler von einem ionischen Anteil zwischen 80–90% aus.<sup>[28,32]</sup>

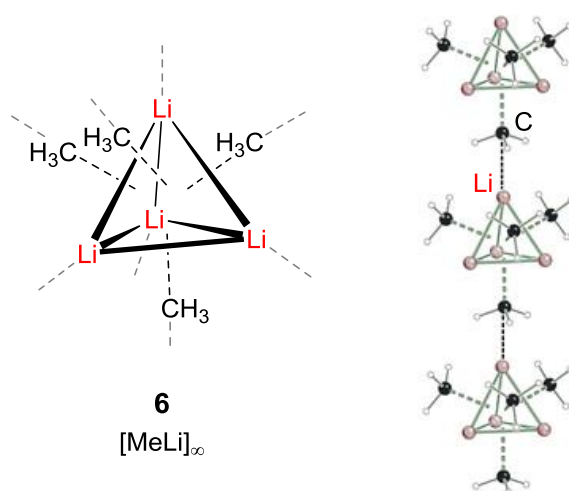


ionischer Bindungscharakter

**Abb. 2-4:** Ionischer Bindungscharakter der Organolithiumverbindungen.

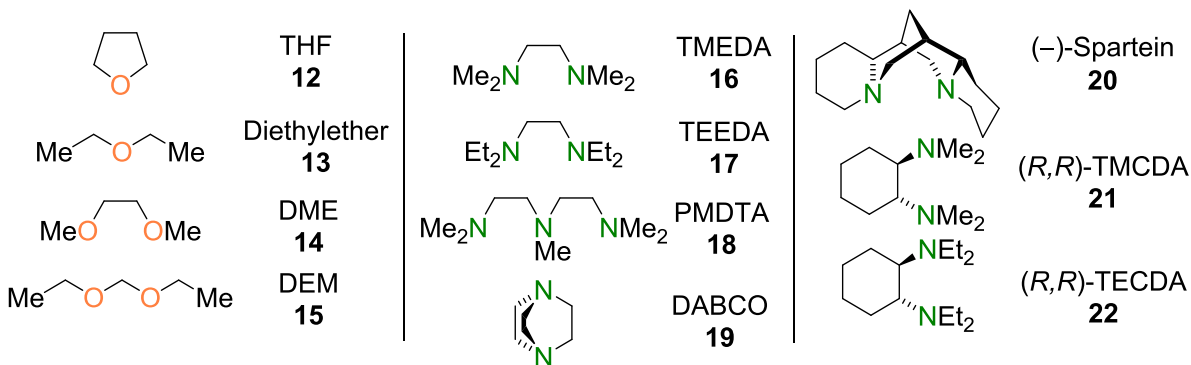
### 2.1.2 Deaggregation durch Lewis-Basen

Organolithiumverbindungen treten, wie schon erwähnt, als oligomere Strukturen auf. Je größer die Aggregate sind, desto unreaktiver sind sie.<sup>[13]</sup> Methyllithium bildet polymere Tetraederstrukturen aus, wodurch die Reaktivität der Verbindung stark herabgesetzt ist. Dabei sind die Methyllithium-Tetraeder miteinander über  $\text{Li}_3\text{-C}\cdots\text{Li}$ -Wechselwirkungen verknüpft, wie in Abb. 2-5 angedeutet. Ein Tetraeder geht somit mit acht benachbarten Tetrameren Wechselwirkungen ein. Aufgrund dieser zusätzlichen  $\text{Li-C}$ -Kontakte ist Methyllithium relativ stabil und somit unreaktiv. Auch die schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan lässt sich über die polymere Struktur des Lithiumorganyls erklären.<sup>[13]</sup>



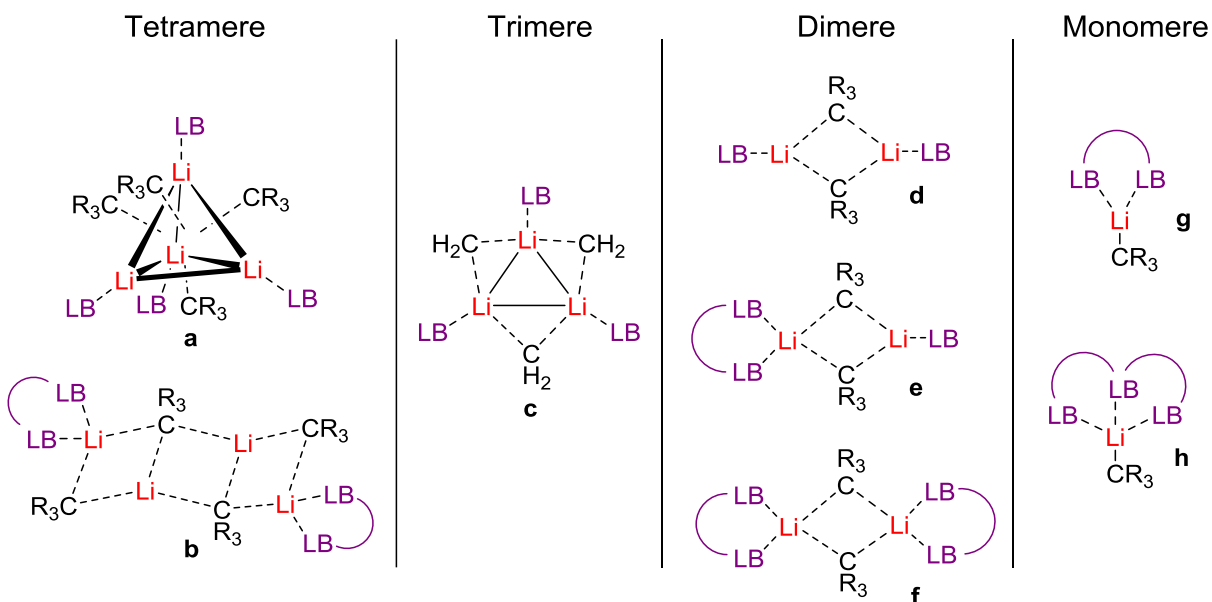
**Abb. 2-5:** Methyllithium-Oligomer bestehend aus  $[\text{Li}_4\text{Me}_4]_\infty$ .

Ziel ist es, die Aggregate mit Hilfe von Lewis-Basen aufzubrechen um so die Reaktivität zu steigern und die Löslichkeit zu erhöhen. Beispiele für solche Lewis-Basen sind in Abb. 2-6 gezeigt. Es kann zwischen Sauerstoffliganden, wie den Lösungsmittelmolekülen THF (**12**) und Diethylether (**13**), und Stickstoffliganden unterschieden werden. Bei TMEDA (**16**), TEEDA (**17**), PMDTA (**18**) und DABCO (**19**) handelt es sich um zwei- bzw. dreizählige achirale Stickstoffliganden, wohingegen (–)-Sparteïn (**20**), (*R,R*)-TMEDA (**21**) und (*R,R*)-TEEDA (**22**) zweizählige chirale Liganden darstellen.



**Abb. 2-6** Lewis-Basen, welche zur Deaggregation von Lithiumorganylen eingesetzt werden.<sup>[12]</sup>

Abb. 2-7 zeigt die verschiedenen Strukturtypen der Lithiumorganyle im Festkörper in Anwesenheit von Lewis-Basen. Im Nachfolgenden werden die einzelnen Lithiumorganyle und ihr Aggregationsverhalten im Festkörper in Anwesenheit von verschiedenen Lewis-Basen diskutiert.



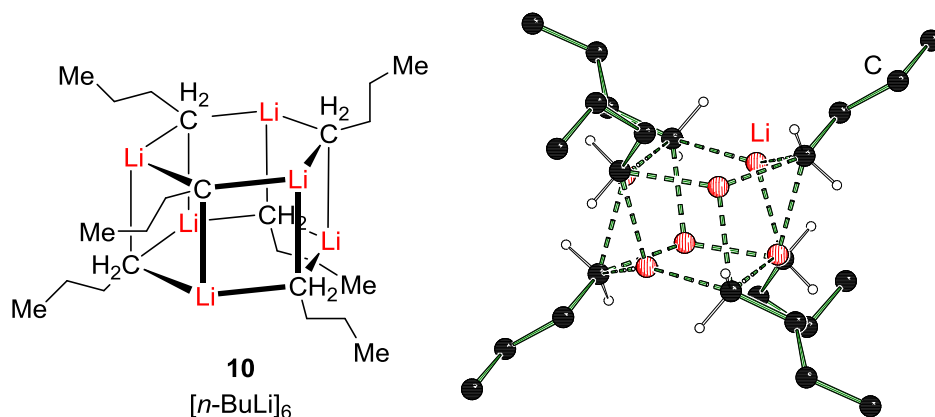
**Abb. 2-7:** Strukturtypen der Lithiumorganyle im Festkörper in Anwesenheit von Lewis-Basen (LB).

Methylithium wurde bereits 1957 von BROWN *et al.* pulverdiffraktometrisch untersucht.<sup>[34]</sup> Jedoch gelang es der Arbeitsgruppe um WEISS erst acht Jahre später, die Struktur in unpolarem Lösungsmittel aufzuklären.<sup>[22,23]</sup> Wie zuvor bereits erwähnt, handelt es sich um eine polymere Struktur aus Lithiumtetraedern, die über Methylanionen miteinander verbrückt sind. In Anwesenheit von THF (**12**) bilden sich nicht, wie in unpolaren Lösungsmitteln, polymere Strukturen aus, sondern es liegen Tetraeder vor, deren Ecken aus Lithiumzentren bestehen, welche jeweils von einem Sauerstoffliganden koordiniert werden (a).<sup>[35]</sup> Auch der

Stickstoffligand TMEDA (**16**) koordiniert mit einem seiner zwei Stickstoffzentren jeweils ein Lithiumzentrum des Tetraeders. Das andere Stickstoffzentrum wechselwirkt dabei mit den Lithiumkationen des nächsten Tetramers, wodurch wiederum ein Koordinationspolymer entsteht.<sup>[36]</sup> Durch Zugabe der chiralen zweizähligen Stickstoffliganden (–)-Spartein (**20**) bzw. (+)-Spartein-Derivat oder (*R,R*)-TMEDA (**21**) konnte im eigenen Arbeitskreis dimeres Methyllithium erhalten werden (**f**).<sup>[37,38]</sup> Dabei bildete sich ein zentrosymmetrischer viergliedriger Ring aus zwei MeLi-Einheiten aus, dessen Lithiumzentren jeweils von einem zweizähligen Stickstoffliganden koordiniert wurden. Somit besitzen die Lithiumkationen jeweils vier Koordinationspartner. Bis heute ist es noch nicht gelungen, Methyllithium als Monomer zu erhalten, was auf den sehr geringen sterischen Anspruch und die somit einhergehende schwierige Stabilisierung des Moleküls zurückzuführen ist.<sup>[13]</sup>

Bei dem nächstgrößeren Lithiumalkyl mit einem primären Carbanion handelt es sich um Ethyllithium. Es liegt genau wie Methyllithium als Polymer aus Tetrameren vor.<sup>[21,24]</sup> Im eigenen Arbeitskreis konnte eine tetramere Chinucidin-Struktur von Ethyllithium erhalten werden.

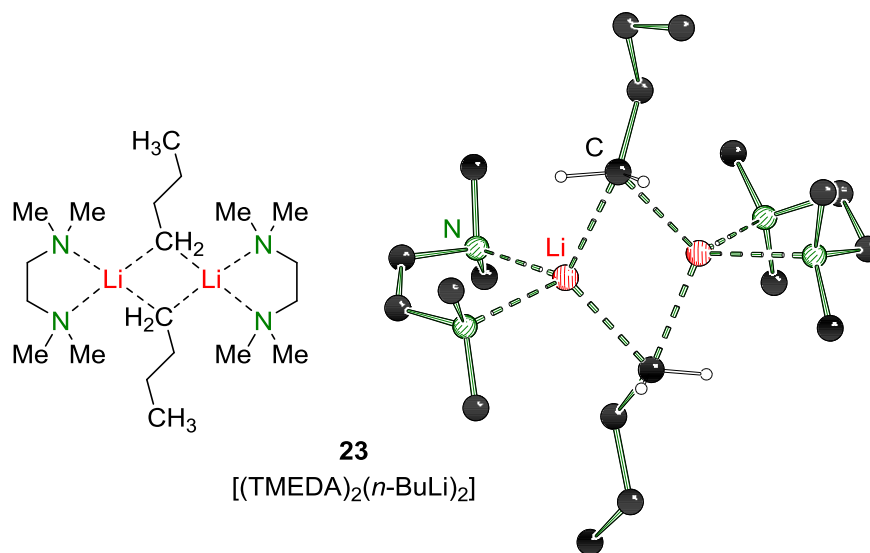
Im Gegensatz dazu ist *n*-Butyllithium eine der meist- und best-erforschten Organolithiumverbindungen, da es in der Synthese am Häufigsten eingesetzt wird.<sup>[39]</sup> In nicht-koordinierenden Verbindungen liegt es als Hexamer **10** vor.<sup>[14]</sup>



**Abb. 2-8:** Molekülstruktur im Festkörper von [*n*-BuLi]<sub>6</sub> (**10**). Die nicht-carbanionischen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

In Anwesenheit der Lewis-Base THF bildet sich ein Tetraeder aus vier *n*-Butyllithiummolekülen und vier Sauerstoffliganden aus (**a**).<sup>[40]</sup> Auch hier wurden Studien zur Deaggregation durchgeführt, bei denen *n*-Butyllithium in Kombination mit TMEDA (**16**) untersucht wurde. Unabhängig voneinander fanden BARNETT *et al.* und NICHOLS *et al.* heraus, dass bei Zugabe

von bis zu äquimolaren Mengen des zweizähligen Stickstoffliganden ein Polymer entsteht. Dieses besteht aus Lithiumtetraedern, deren Seitenflächen von *n*-Butylanionen überkappt sind. Ein TMEDA-Molekül (**16**) koordiniert dabei mit seinen zwei Stickstoffatomen die Lithiumzentren zweier Tetraeder, sodass ein Koordinationspolymer entsteht.<sup>[40,41]</sup> Bei Zugabe von 1.5 Äquivalenten TMEDA (**16**) wird das Dimer **23** gebildet, welches wieder den typischen zentrosymmetrischen Li–C–Li–C-Ring im Zentrum der Struktur aufweist (**f**).<sup>[40]</sup>

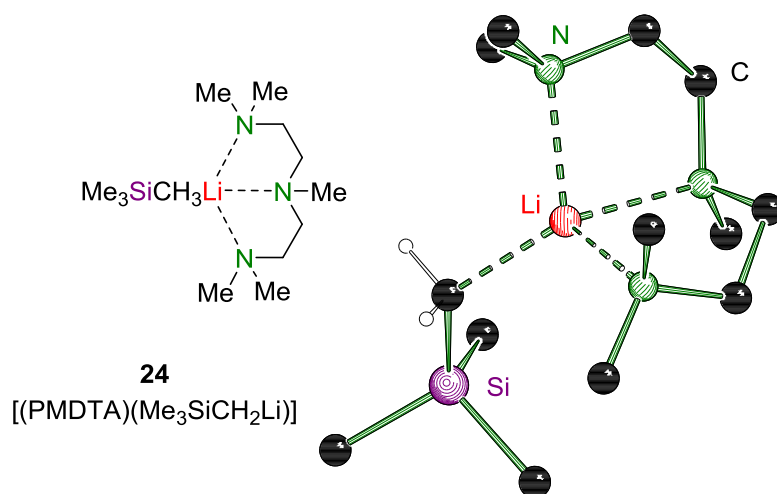


**Abb. 2-9:** Molekülstruktur im Festkörper von [(TMEDA)<sub>2</sub>(*n*-BuLi)<sub>2</sub>] (**23**). Die nicht-carbanionischen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Auch in Anwesenheit von (–)-Sparteïn (**20**) wird ein solcher Vierring gebildet.<sup>[42]</sup> Eine komplexere Vierringstruktur entsteht bei der Komplexbildung durch den dreizähligen Stickstoffliganden PMDTA (**18**). Hier koordiniert jeweils eine monomere *n*-Butyllithium-PMDTA-Einheit an die Lithiumzentren des Rings, sodass eine zentrosymmetrische tetramere Struktur entsteht.<sup>[43]</sup> Eine weitere tetramere Strukturbildung lässt sich bei Zugabe des chiralen zweizähligen Stickstoffliganden (*R,R*)-TMCDA (**21**) zu zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium beobachten. Hier wird eine sogenannte Leiterstruktur ausgebildet (**b**). Das primäre Carbanion wechselwirkt in der Struktur jeweils mit zwei bzw. drei Lithiumzentren. Bei Zugabe von äquimolaren Mengen des Liganden entsteht auch hier ein zentrosymmetrisches Dimer mit dem typischen Li–C–Li–C-Ring (**f**).<sup>[44]</sup> In der Literatur sind bis heute keine monomeren Strukturen des *n*-Butyllithiums bekannt, was, wie auch bei Methylithium, auf die schwierige Stabilisierung aufgrund seines geringen sterischen Anspruchs zurückzuführen ist.

(Trimethylsilyl)methylithium stellt ein weiteres Lithiumalkyl mit primärem Carbanion dar. Jedoch ist es durch seine Trimethylsilylgruppe sterisch wesentlich anspruchsvoller als

*n*-Butyllithium. In unpolaren Lösungsmitteln liegt (Trimethylsilyl)methylolithium als Hexamer vor, wohingegen es in dem polaren Lösungsmittel Diethylether als Tetramer in Form eines Tetraeders vorliegt. Hier wechselwirken jedoch nur zwei der vier Lithiumzentren mit jeweils einem Sauerstoffliganden. Bei der erhaltenen Molekülstruktur im Festkörper handelt es sich um den ersten nicht-symmetrischen Organolithiumtetraeder mit einfachen Ether-Lewis-Basen.<sup>[45]</sup> In Anwesenheit der zweizähligen Sauerstoff- oder Stickstoffliganden DME (**14**), TMEDA (**16**) oder (-)-Sparteïn (**20**) deaggregiert es zum zentrosymmetrischen Dimer (**f**).<sup>[45,46]</sup> Wird der dreizählige Ligand PMDTA (**18**) zugegeben, wird das monomeres Lithiumorganyl **24** erhalten (**h**).<sup>[46]</sup> Im eigenen Arbeitskreis konnte KNAUER *et al.* zeigen, dass auch der Stickstoffligand Chinuklidin monomeres (Trimethylsilyl)methylolithium liefert. Aufgrund der sterischen Abschirmung des reaktiven Carbanions ist dieses Aggregat jedoch sehr unreaktiv. Dies zeigt, dass es sich bei der monomeren Spezies einer Organolithiumverbindung nicht immer um die reaktivste Form handeln muss.



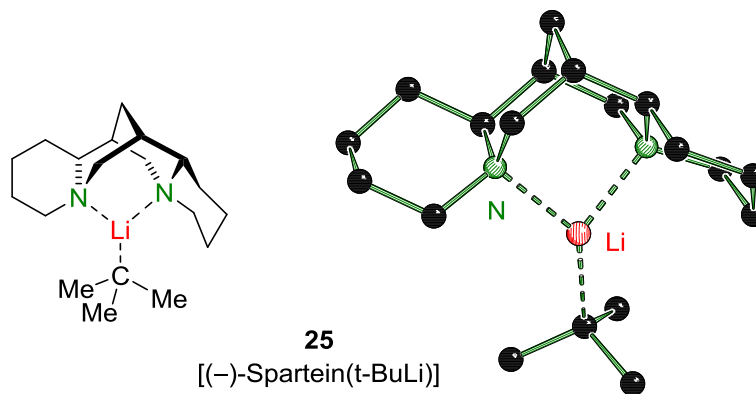
**Abb. 2-10:** Molekülstruktur im Festkörper von [(PMDTA)(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Li)] (**24**). Die nicht-carbanionischen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Neben den primären Lithiumalkylen werden auch sekundäre Lithiumorganyle eingesetzt, wie *sec*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium. Eine Festkörperstruktur von *sec*-Butyllithium in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln ist bis heute nicht bekannt. Im eigenen Arbeitskreis gelang es jedoch, die Molekülstruktur im Festkörper des monomeren Lithiumalkyls in Anwesenheit des chiralen zweizähligen Stickstoffliganden (*R,R*)-TMCDa (**21**) aufzuklären (**g**).<sup>[38]</sup>

*iso*-Propyllithium liegt in unpolarem Lösungsmittel als Hexamer vor.<sup>[26]</sup> Bei Zugabe der Lewis-Basen TMEDA (**16**) oder (*R,R*)-TMCDa (**21**) deaggregiert es zum Dimer (**f**).<sup>[38,47]</sup> Dabei wird der typische viergliedrige zentrosymmetrische Ring ausgebildet. Dieser entsteht auch bei

Zugabe des Stickstoffliganden TEEDA (**17**). Jedoch koordiniert hier eine zusätzliche *iso*-Propyllithium-Einheit, sodass ein Trimer entsteht. Dieses Trimer kann als Übergang zwischen der dimeren und der monomeren Form gesehen werden.<sup>[47]</sup> Als reines Monomer konnte das Lithiumalkyl in Wechselwirkung mit (–)-Sparteïn (**20**) oder (*R,R*)-TECDA (**22**) erhalten werden.<sup>[42,47]</sup> Somit konnten sowohl *sec*-Butyllithium als auch *iso*-Propyllithium in ihrer monomeren Form im Festkörper isoliert und analysiert werden. Aufgrund der Tatsache, dass es sich hierbei um sekundäre Anionen handelt und die Reste sterisch anspruchsvoller als beispielsweise die des *n*-Butyllithiums sind, lassen sich die kleineren Aggregate gut stabilisieren.

Das tertiäre Lithiumalkyl *tert*-Butyllithium liegt in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln als Tetramer in Form eines Tetraeders vor.<sup>[14]</sup> In Anwesenheit der Lewis-Base Diethylether bilden sich Dimere (**d**) mit dem viergliedrigen zentrosymmetrischen Li–C–Li–C-Ring aus. Die Aggregate deaggregieren bereits bei Zugabe der zweizähligen Stickstoffliganden (–)-Sparteïn (**20**), TEEDA (**17**), (*R,R*)-TMCDA (**21**) oder (*R,R*)-TECDA (**22**).<sup>[48]</sup> Dies ist auf den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe und den starken carbanionischen Charakter zurückzuführen. Aus diesem Grund bilden sich im Vergleich zu den anderen vorgestellten Lithiumalkylen relativ einfach Monomere aus.



**Abb. 2-11:** Molekülstruktur im Festkörper von [(–)-Sparteïn(*t*-BuLi)] (**25**). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

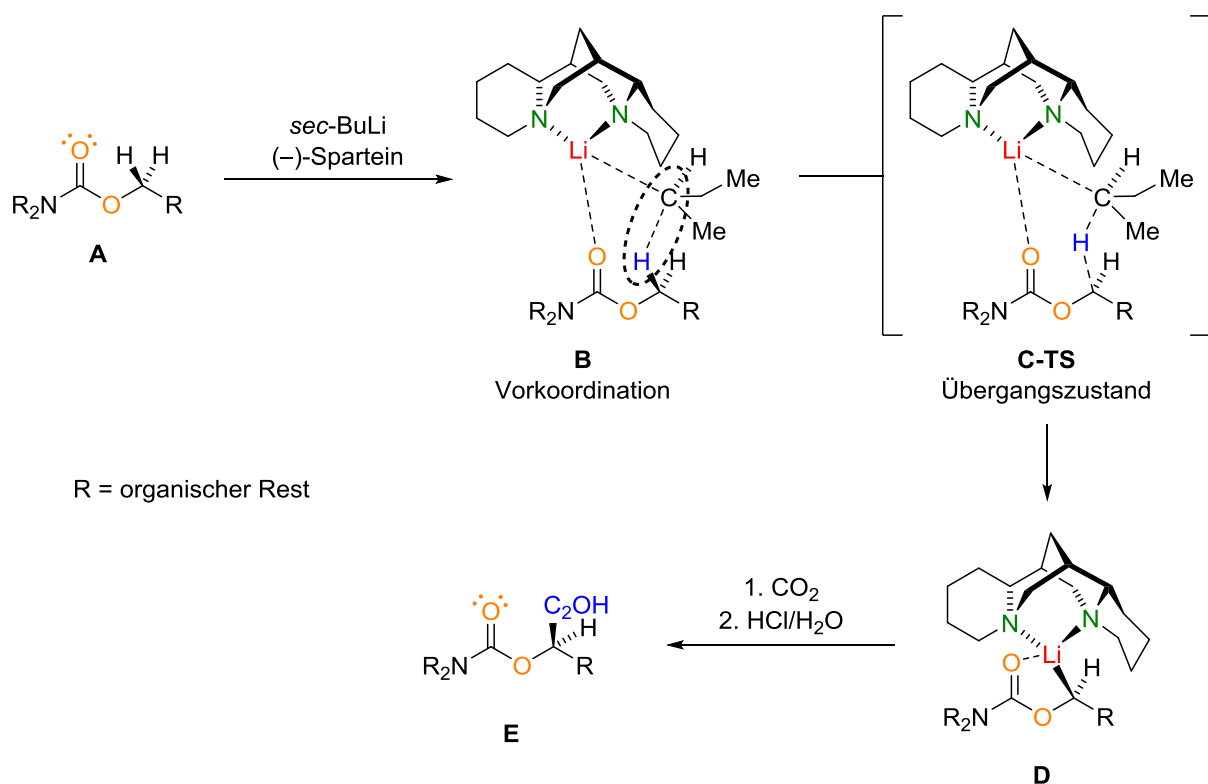
Bei den obigen Beispielen handelt es sich um Alkyllithiumverbindungen. Ein prominentes Beispiel für eine Aryllithiumspezies ist das Phenyllithium. In lösungsmittelfreier Umgebung bilden sich polymere Strukturen aus Dimeren aus, die aufgrund der Elektronendichte des  $\pi$ -Systems miteinander wechselwirken.<sup>[49]</sup> Diese werden in Anwesenheit des Sauerstoffliganden Diethylether aufgebrochen und es formen sich Tetramere in Form von Tetraedern (**a**).<sup>[50]</sup> Eine weitere Deaggregation kann durch die Zugabe von TMEDA (**16**) erreicht

werden. Es bilden sich viergliedrige Ringe aus **(f)**.<sup>[51]</sup> Bei der Kristallisation von Phenyllithium mit der chiralen Lewis-Base (–)-Spartein **(20)** konnten zwei verschiedene Kristallsorten isoliert und untersucht werden. Zum einen wurden Dimere mit der viergliedrigen zentrosymmetrischen Ringstruktur erhalten, zum anderen hatte sich eine viersprossige Leiterstruktur gebildet **(b)**.<sup>[52]</sup>

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass große Aggregate von Organolithiumverbindungen zur Steigerung der Reaktivität in möglichst kleine Aggregate – im Idealfall Monomere – heruntergebrochen werden müssen. Zur Deaggregation können Lewis-Basen eingesetzt werden. Dabei ist es von Vorteil, wenn sie sterisch anspruchsvoll sind und die Fähigkeit besitzen, starke koordinative Wechselwirkungen einzugehen. Denn je stabiler das Carbanion ist, desto einfacher ist es, monomere Strukturen zu erhalten. Dafür müssen geeignete Liganden gefunden werden, die in der Lage sind, instabilere Carbanionen zu stabilisieren. Bis heute sind keine monomeren Spezies von Methyllithium und *n*-Butyllithium literaturbekannt.

### 2.1.3 Reaktionsmechanismen von Lithiumorganylen

Organolithiumverbindungen finden in vielen Gebieten der organischen und anorganischen Synthese Einsatz. Wasserstoff–Kohlenstoff-Bindungen werden gespalten und neue Bindungen geknüpft. Dabei entsteht bei einer Vielzahl von Reaktionen ein Carbanion als Intermediat. Die Deprotonierung ist dabei häufig ein zweistufiger Prozess, bei dem sich zuerst die reaktiven Gruppen in räumlicher Nähe zueinander anordnen und so einen Präliithierungskomplex bilden. Dieser Vorgang wird als „complex-induced proximity effect“, kurz CIPE beschrieben.<sup>[53]</sup> Ein Beispiel für diesen Mechanismus ist in Schema 2-1 gezeigt. Es handelt sich hierbei um die asymmetrische Deprotonierung eines Carbamats, die HOPPE *et al.* im Jahre 1990 durchführten.<sup>[54]</sup>

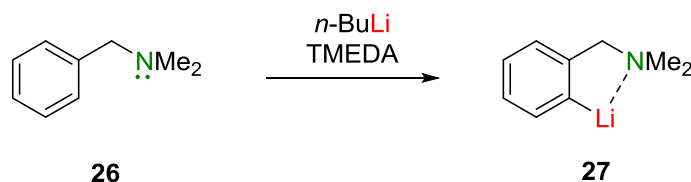


**Schema 2-1:** Asymmetrische Deprotonierung über die Präkoordination gemäß dem CIPE.

Der erste Schritt der asymmetrischen Deprotonierung besteht in der Koordination des freien Elektronenpaares des Sauerstoffzentrums an das Lithiumzentrum des vorkoordinierten (-)-Sparteine-*sec*-Butyllithium-Komplexes. Durch diese Vorkoordination befindet sich das Carbanion in räumlicher Nähe zu einem der Methyleneprotonen, was eine Herabsetzung der Reaktionsbarriere zur Folge hat. Damit ist die Abstraktion des Protons kinetisch favorisiert. Die resultierende Lithium-Spezies (D) wird durch die Koordination des freien Elektronenpaares des

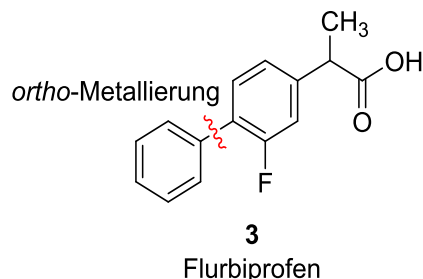
Carboxylsauerstoffs an das Lithiumzentrum stabilisiert. Somit kommt es bei niedrigen Temperaturen nicht zur Epimerisierung und durch abschließende Zugabe eines Elektrophils kann **E** mit guter Enantioselektivität erhalten werden.

Mit Hilfe des CIPE-Konzepts können jedoch nicht nur Stereoselektivitäten in der asymmetrischen Synthese, sondern auch andere Phänomene beschrieben werden, wie beispielsweise der DoM-Effekt (directed *ortho* metallation). Über den CIPE kann die Regioselektivität der direkten *ortho*-Metallierung gesteuert werden. Ein Beispiel aus dem Jahr 1963 zeigt die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in Anwesenheit von *n*-Butyllithium und dem zweizähligen Stickstoffliganden TMEDA (**16**).<sup>[55]</sup> Durch die Vorkoordination des TMEDA-*n*-Butyllithium-Komplexes wird der Aromat in *ortho*-Position zur dirigierenden Gruppe lithiiert (Schema 2-2).



**Schema 2-2:** Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin durch *n*-Butyllithium und TMEDA.

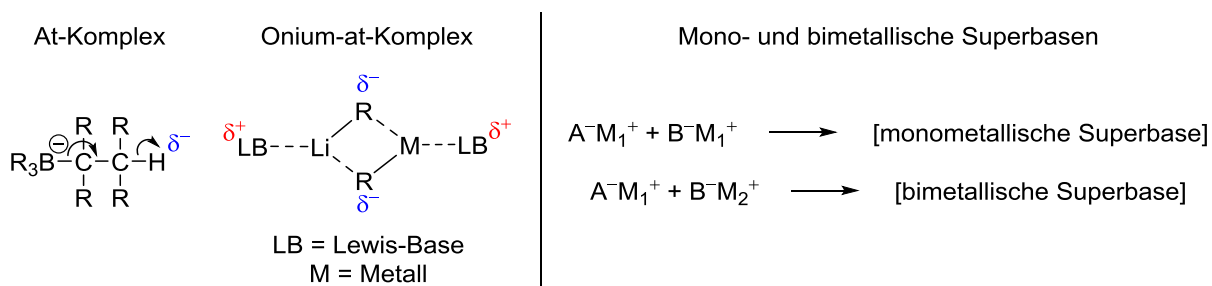
Die dirigierenden Gruppen (directed metalation group, DMG) müssen gleichzeitig gute Koordinationsstellen für die eingesetzten Lithiumalkyle besitzen und eine geringe Elektrophilie besitzen, um nicht selber von der Base angegriffen zu werden. Amine, Amide, Methoxy-Gruppen oder auch Alkohole werden häufig als DMG eingesetzt. Auch Fluor-Gruppen können als schwach dirigierende Gruppen eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese des Flurbiprofens (**3**), welches bereits in der Einleitung als entzündungshemmendes Schmerzmittel vorgestellt wurde.<sup>[2]</sup>



**Abb. 2-12:** Flurbiprofen, welches mit Hilfe des DoM-Effektes synthetisiert wird, indem Fluor als schwach dirigierende Gruppe wirkt.

## 2.2 Metallierungsreagenzien aus gemischten Organometallverbindungen

Um relativ inerte Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen in weniger stabile Kohlenstoff–Metall-Bindungen umzuwandeln, werden in der Synthese eine Vielzahl an Metallierungsreagenzien eingesetzt. Häufig bestehen diese aus Lithiumorganylanen. Um jedoch bestimmte Reaktionen gezielt durchführen zu können, werden häufig zwei Organometallverbindungen gemischt, um eine neue Spezies zu erhalten, die durch das Zusammenwirken der einzelnen eingesetzten Komponenten ein bestimmtes Reaktionsverhalten aufweist. Wichtig ist dabei, dass die neuen Mischungen eine hohe Reaktivität sowie Selektivität aufweisen und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen. Die bekanntesten Vertreter solcher gemischter Organometallverbindungen sind onium-at-Komplexe (häufig auch nur als at-Komplexe beschrieben), gemischte Aggregate oder komplexe und mono- bzw. bimetallische Superbasen.<sup>[12,56]</sup> Bei at-Komplexen handelt es sich nach WITTIG um Moleküle mit der Struktur  $M_{n-z}[ZR_n]$ . Sie besitzen ein Anion  $[ZR_n]^{(n-z)-}$ , welches mit einem Kation wechselwirkt.<sup>[57]</sup> Die negative Ladung in dem Komplex ist dafür verantwortlich, dass durch induktive Effekte die Ablösung des Liganden als Anion vereinfacht wird. Auch Wasserstoffzentren in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position können leichter als Hydrid abgespalten werden. Dem at-Komplex steht der onium-Komplex entgegen. Hier wird die kationische Lockerung durch einen induktiven Effekt bewirkt, welcher durch das positiv geladene Zentrum des Komplexes hervorgerufen wird. Wechselwirkt nun eine Lewis-Säure mit einer Lewis-Base, entsteht ein sogenannter onium-at-Komplex.<sup>[58]</sup> Dies ist beispielsweise bei  $[(\text{TMEDA})_2(n\text{-BuLi})_2]$  (**23**) der Fall, welches somit eine erhöhte Reaktivität aufweist.<sup>[40,41,59]</sup> Aber auch die Lochmann-Schlosser-Base, eine bimetallische Superbase, die in Kapitel 2.2.2.1 detailliert beschrieben wird, liegt vermutlich als onium-at-Komplex mit dianionischem und dikationischem Charakter vor. Sie ist dabei reaktiver als *n*-Butyllithium, aber unreaktiver als *n*-Butylkalium, wodurch die Reaktion kinetisch kontrollierbarer wird.<sup>[56]</sup>



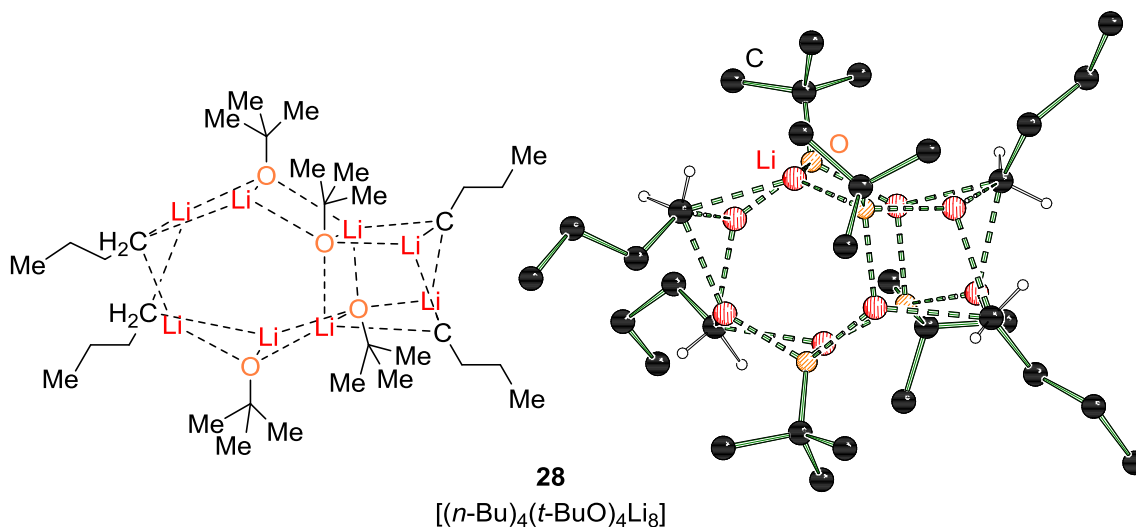
**Schema 2-3:** Darstellung eines at-Komplexes und eines onium-at-Komplexes sowie mono- und bimetallischer Superbasen.

Im Folgenden werden mono- und bimetallische Superbasen näher beschrieben. Der Begriff der Superbase wird in der Literatur nicht eindeutig definiert. LOCHMANN beschreibt eine Superbase als eine extrem starke Base, die in ihrer Reaktivität die der Alkyllithiumverbindungen übersteigt.<sup>[60]</sup> CAUBÉRE hingegen definierte 1993 eine Superbase als eine Mischung aus zwei oder mehr Basen, die zu einer neuen basischen Spezies führen, welche neue Eigenschaften besitzt. Dabei muss sie nicht thermodynamisch oder kinetisch stärker sein, sondern nur die Eigenschaften der einzelnen Basen vereinigen.<sup>[61]</sup>

### 2.2.1 Monometallische Metallierungsreagenzien

In diesem Kapitel werden lithiumhaltige monometallische Metallierungsreagenzien beschrieben. Die Reaktionen weiterer Reagenzien mit anderen Metallen werden hier nicht diskutiert, auch wenn es diverse Beispiele gibt.<sup>[62]</sup>

BROWN *et al.* befassten sich 1965 mit der Problematik, dass Lithiumalkoholate als Verunreinigungen in Lithiumalkyl-Lösungen zu finden waren. Sie wollten wissen, inwiefern diese miteinander interagieren und mischten Ethyllithium mit Lithiummethanolat. Dabei fanden sie heraus, dass jeweils zwei Ethylanionen in den vorliegenden Hexamer durch Ethanolat-Gruppen ausgetauscht werden.<sup>[63]</sup> Auch LOCHMANN *et al.* befassten sich mit der Aggregation verschiedener Lithiumalkyle mit ihren korrespondierenden Alkoholaten in Lösung und führten thermometrische Titrations durch.<sup>[64]</sup>

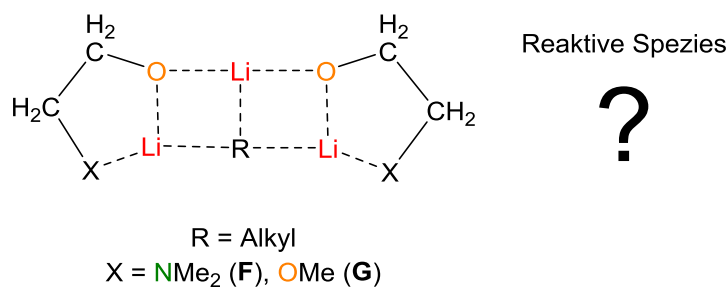


**Abb. 2-13:** Molekülstruktur im Festkörper von  $[(n\text{-Bu})_4(t\text{-BuO})_4\text{Li}]_8$ . Die nicht-carbanionischen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

1990 gelang es, röntgenkristallographisch die Struktur einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat zu untersuchen. MARSCH *et al.* fanden heraus, dass es sich bei dem

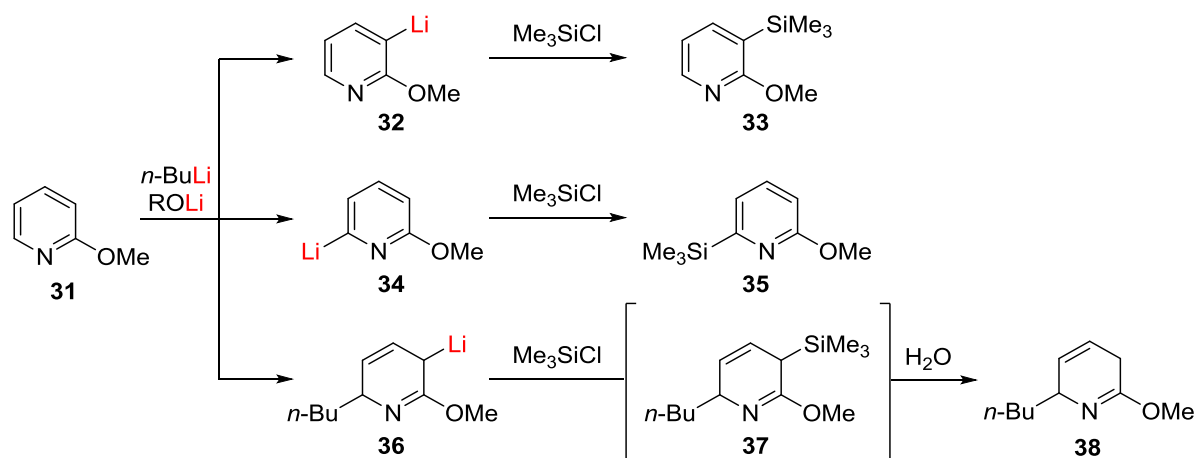
donorfreenen Aggregat  $[(n\text{-Bu})_4(t\text{-BuO})_4\text{Li}_8]$  (**28**) um ein nicht-symmetrisches Oktamer handelt, welches aus einem verzerrten Li–O–Li–C–Li–O–Hexamer mit zwei Li–C-Sprossen zusammengesetzt ist (Abb. 2-13).<sup>[65]</sup> Einige Jahre zuvor war die Reaktion von 1,1-Diphenylethylen mit *n*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat bezüglich ihrer Reaktionsrate untersucht worden. Dabei verglichen die Autoren diese mit der der Addition von *n*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethylen ohne die Anwesenheit eines Alkoholates. Sie fanden heraus, dass die Reaktionsrate in Anwesenheit von Lithium-*tert*-butanolat erhöht ist. Der genaue Faktor hing dabei von der Konzentration der eingesetzten Reagenzien ab.<sup>[66]</sup>

NARITA *et al.* befassten sich bei ihrer Suche nach einem neuen Katalysatorsystem für die Produktion von Co-Polymeren aus den Edukten Styrol und 1,3-Butadien auch mit monometallischen Mischungen. Sie testeten dazu Kombinationen aus *n*-Butyllithium und Lithiumdimethylaminoethanolat (LiDMAE, **29**) sowie Lithium-2-methoxyethanolat (LiOEM, **30**). Dabei stellte sich heraus, dass die neuen Systeme in der Lage waren, längere Styroleinheiten zu erstellen. Sie postulierten eine aktive Spezies aus einem Äquivalent Lithiumalkyl und zwei Äquivalenten Alkoholat.<sup>[67]</sup>



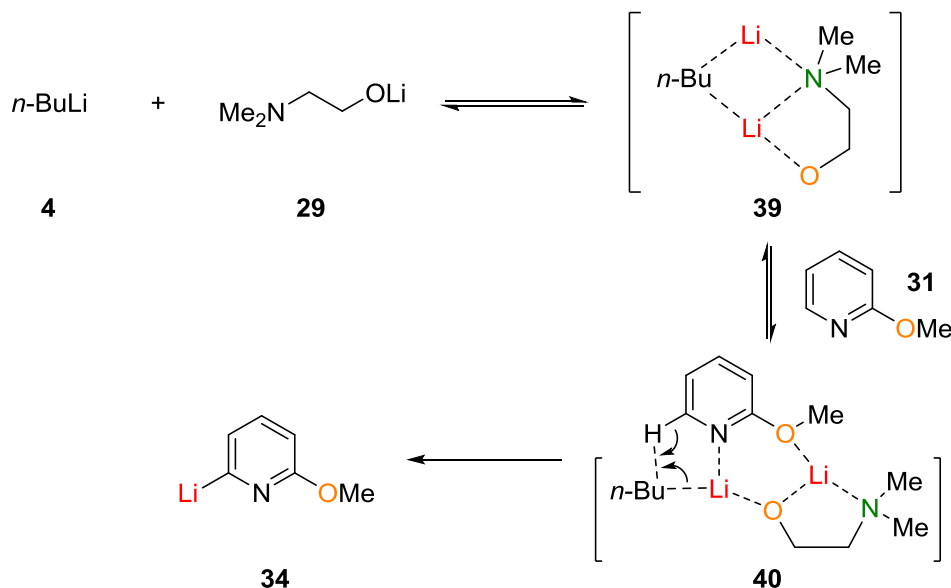
**Abb. 2-14:** Postulierte reaktive Spezies aus einem Äquivalent Lithiumalkyl und zwei Äquivalenten Alkoholat.<sup>[67]</sup>

1997 veröffentlichten GROS, FORT und CAUBÈRE eine Studie zur Metallierung von 2-Methoxypyridin (**31**), bei der sie elf monometallische Reaktionsmischungen auf deren Basizität und Nucleophilie testeten, nachdem sie zwei Jahre zuvor erste Ergebnisse der monometallischen Superbase aus einem Gemisch aus *n*-Butyllithium und LiDMAE vorgestellt hatten.<sup>[68,69]</sup> Das Testmolekül 2-Methoxypyridin (**31**) reagiert in Anwesenheit von *n*-Butyllithium zu **38** (Schema 2-4). SCF-MO-Rechnungen zeigten, dass ein nucleophiler Angriff an C-6 favorisiert ist.<sup>[70]</sup> Auch durch zusätzliche Zugabe von Lithium-*tert*-butanolat oder einigen monometallischen Reaktionsmischungen konnte nur **38** isoliert werden. Wird das Testmolekül mit einer Mischung aus *n*-Butyllithium und TMEDA (**16**) umgesetzt, wird ein Produktgemisch bei nicht vollständigem Umsatz erhalten. Das Hauptprodukt ist das in C-3 substituierte 2-Methoxypyridin (**35**). Die Methoxygruppe wirkt als dirigierende Gruppe, wodurch eine *ortho*-Metallierung aufgrund des DoM-Effekts stattfindet. Dem DoM-Effekt entgegenwirken konnten einige der von der Arbeitsgruppe getesteten Reaktionsmischungen. Als Vielversprechendste zeigte sich dabei eine Kombination aus *n*-Butyllithium und LiDMAE. Es wurden Produktgemische aus **38** und **33** unter unvollständigem Umsatz erhalten. Das Verhältnis der Produkte war dabei abhängig von der Menge der eingesetzten Metallierungsreagenzien. Bei Zugabe von vier Äquivalenten *n*-Butyllithium und vier Äquivalenten LiDMAE bestand das isolierte Produktgemisch aus 1% reisolierbarem Edukt, 5% **38** und 94% **33**. Die Reaktionen wurden jeweils für eine Stunde in Hexan bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführt.<sup>[69]</sup>



**Schema 2-4:** Mögliche Reaktionsprodukte von 2-Methoxypyridin bei der Umsetzung mit verschiedenen Lithiumalkoholaten und *n*-Butyllithium.

Die Autoren postulierten in ihrer ersten Veröffentlichung zum Thema „monometallische Superbasen“ bereits einen Vorschlag zum ablaufenden Reaktionsmechanismus wie in Schema 2-5 gezeigt.<sup>[68]</sup>

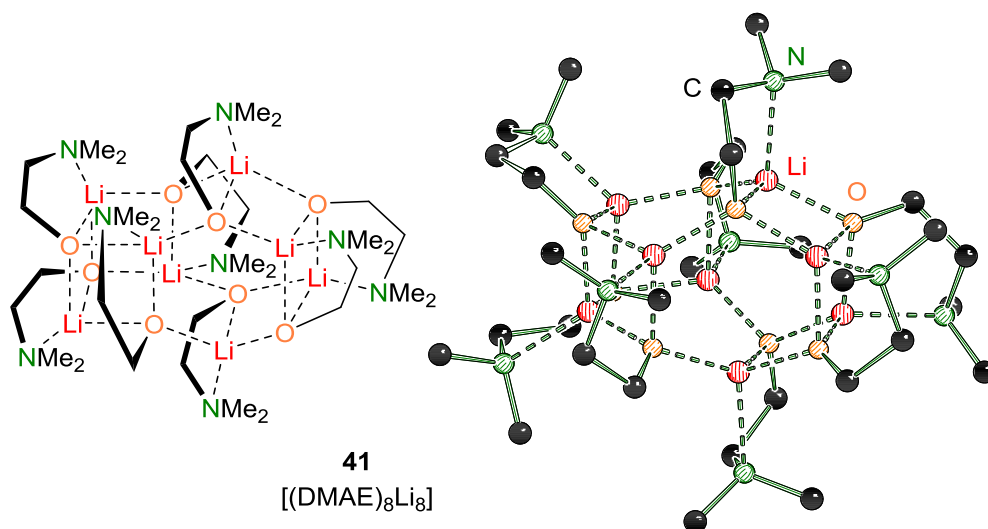


**Schema 2-5:** Postulierter Mechanismus der Metallierung von 2-Methoxypyridin (**31**) durch *n*-Butyllithium (**4**) und LiDMAE (**29**).

GROS, FORT und CAUBÈRE zeigten außerdem, dass die Mischung aus *n*-Butyllithium (**4**) und LiDMAE (**29**) hilfreich für die Metallierung von heterozyklischen  $\pi$ -Mangelverbindungen ist. Mit Hilfe der superbasischen Mischung gelang es ihnen, Pyridin in C-2-Position zu metallieren. In Gegenwart von *n*-Butyllithium (**4**) oder *n*-Butyllithium (**4**) und TMEDA (**16**) findet dahingegen nur eine nucleophile Addition statt. Dasselbe Phänomen konnte bei der Metallierung von Quinolin beobachtet werden.<sup>[71]</sup> Die Forscher konnten die Superbasizität der Mischung aus *n*-Butyllithium (**4**) und LiDMAE (**29**) auch an weiteren Molekülen zeigen, auf welche hier nicht weiter eingegangen wird.<sup>[72,73,74,75]</sup>

ANDREWS *et al.* befassten sich mit der Fragestellung, wie die reaktive Spezies aus *n*-Butyllithium (**4**) und LiDMAE (**29**) strukturell aufgebaut ist und versuchten, diese zu kristallisieren. Es gelang ihnen, das Oktamer [(DMAE)<sub>8</sub>Li<sub>8</sub>] (**41**) aus LiDMAE (**29**) zu isolieren und röntgenkristallographisch zu analysieren (Abb. 2-15). *n*-Butylanionen sind in der Struktur nicht zu finden, wodurch es sich nicht um die gesuchte reaktive Spezies handeln kann. Der Aufbau des Aggregats ist ähnlich der des Oktamers [(*n*-Bu)<sub>4</sub>(*t*-BuO)<sub>4</sub>Li<sub>8</sub>] (**28**). Auch hier besteht die Struktur aus einem verzerrten Hexamer mit zwei Sprossen, wobei an den Positionen, an

denen bei **28** Carbanionen zu finden waren, nun die Sauerstoffzentren des DMAE-Anions sitzen.<sup>[76]</sup>



**Abb. 2-15:** Molekülstruktur im Festkörper von [(DMAE)<sub>8</sub>Li<sub>8</sub>] (**41**). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Auch NUGAY *et al.* befassten sich mit dem Thema der monometallischen Superbasen. Sie testeten verschiedene Systeme bezüglich ihrer Fähigkeit, Toluol zu deprotonieren. Dabei fanden sie heraus, dass die Kombination von *n*-Butyllithium (**4**) und LiOEM (**30**) hier besser geeignet ist als das System bestehend aus *n*-Butyllithium (**4**) und LiDMAE (**29**). Sie war sowohl in der Reaktivität als auch in der Selektivität überlegen.<sup>[77]</sup> Dies zeigt, dass die Reaktionsbedingungen dem jeweilig zu deprotonierenden Molekül angepasst werden müssen und keine pauschalen Aussagen getroffen werden können, welches System am besten für die Deprotonierung geeignet ist.

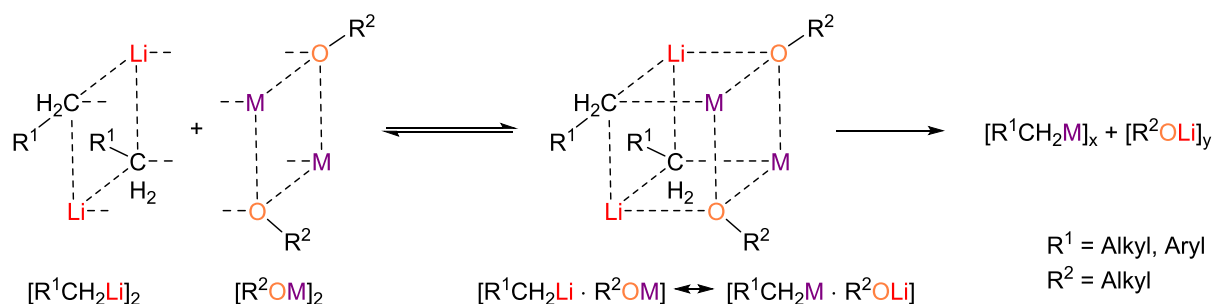
Bei den oben beschriebenen Lithiumalkoholaten handelt es sich um achirale Verbindungen. FORT *et al.* beschäftigten sich unter anderem mit der Frage, ob Pyridine mit Hilfe eines chiralen Lithiumalkoholats in Kombination mit *n*-Butyllithium chemo-, regio- und enantioselektiv funktionalisiert werden können. Sie testeten hierzu verschiedene Systeme. Jedoch zeigte nur eine Kombination aus *n*-Butyllithium und Lithium-(S)-(-)-*N*-Methyl-2-pyrrolidinmethanolat (LiPM) zu der erwarteten Regioselektivität auch eine Enantioselektivität.<sup>[78]</sup> KHARTABIL *et al.* führten dazu quantenchemische Berechnungen durch, um die zugrunde liegenden Mechanismen der *n*-Butyllithium-LiPM-Mischung aufzuklären. Sie postulierten, dass im Einklang mit den bekannten Trends die Reaktivität von Dimeren die der Tetramere übersteigt und Dimere dabei eine nucleophile Addition bevorzugen, wohingegen Tetramere eher zu

$\alpha$ -Metallierungen führen. Aufgrund der Entropie wird in THF das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Aggregaten auf die Seite des Tetramers verschoben. Die Superbasizität des Systems führen die Forscher auf die stabilisierenden intramolekularen Li–N-Wechselwirkungen zurück.<sup>[79]</sup>

## 2.2.2 Bimetallische Metallierungsreagenzien

Bimetallische Metallierungsreagenzien treten als Kombinationen von vielen verschiedenen Metallen auf. Dieses Kapitel wird sich ausschließlich auf Systeme beziehen, in denen Lithiumzentren Verwendung finden. Die Vielfalt dieser Systeme ist dennoch sehr groß. WITTIG *et al.* befassten sich schon früh mit verschiedenen at-Komplexen wie  $\text{Ph}_3\text{ZnLi}$  oder  $\text{Ph}_3\text{MgLi}$ , welches die erste Magnesiumverbindung dieser Art war. Sie kombinierten dabei die jeweils monometallischen Verbindungen und fanden heraus, dass je kleiner das zweite Metallzentrum neben dem Lithiumkation ist, desto stabiler der Komplex ist: Diese gebildeten Komplexe zeigten eine neue Art der Reaktivität, die der der einzelnen Komponenten nicht entsprach.<sup>[80]</sup>

Auch der Einsatz von Organolithiumverbindungen in Kombination mit schwereren Alkalimetallalkoholaten zeigte andere Eigenschaften, beispielsweise bei der Polymerisation von Dienen wie in einem Patent von 1963 sowie in Fachzeitschriften beschrieben.<sup>[81]</sup> Wenn Organolithiumverbindungen ( $\text{RLi}$ ) zusammen mit schwereren Alkalimetallalkoholaten ( $\text{R}'\text{OM}$ , mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) in aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen gegeben werden, findet ein Metallaustausch statt.<sup>[10,82]</sup> Dieser Vorgang ist in Schema 2-6 dargestellt, wobei der Einfachheit halber Dimere als Ausgangsverbindungen verwendet werden, wobei vermutet wird, dass sich größere Aggregate ähnlich verhalten.<sup>[13]</sup>



**Schema 2-6:** Schematische Darstellung des Metallaustauschs zwischen Organolithiumverbindung und schwereren Alkalimetallalkoholaten.<sup>[60]</sup>

Bei dem Metallaustausch wird ein gemischtes Aggregat gebildet, wodurch die Lithiumzentren sich in räumlicher Nähe zu den Sauerstoffzentren der Alkoholate befinden. Dies steht im

Einklang mit dem HSAB-Konzept, nach dem kleine und somit harte Kationen, beispielsweise Lithiumionen, lieber mit harten Anionen wie Sauerstoffionen wechselwirken. In einer gemischten Struktur können dann auch die weicheren, schwereren Alkalimetalle mit den weicheren Carbanionen wechselwirken.<sup>[83]</sup> Diese gemischten Strukturen brechen dann in Lithiumalkoholate und Organometallverbindungen (M = Na, K, Rb, Cs) auf, welche dann auch wiederum als Aggregate vorliegen. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist vermutlich die Bildung sehr stabiler Lithiumalkoholat-Strukturen aufgrund des HSAB-Konzepts. Einige dieser Aggregate konnten bereits röntgenkristallographisch untersucht werden.<sup>[84]</sup> Da die schwereren Alkalimetalle in Verbindung mit Organylen dazu tendieren, Polymere auszubilden, ist die Isolierung und röntgenkristallographische Untersuchung nur schwer möglich. WEISS *et al.* gelang es, die Struktur entsprechender Methylmetallverbindungen aufzuklären.<sup>[85]</sup> Auch die Kristallisation der Intermediate, welche die reaktive Spezies bei einer Reaktion mit einem Molekül darstellen, stellt sich als schwierig dar.

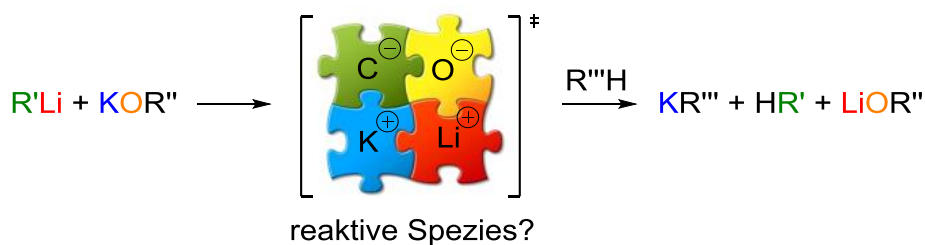
Die wohl bekannteste Mischung aus Organolithiumverbindung und Alkalimetallalkoholat ist die Lochmann-Schlosser-Base. Sie wird auch oft als LiCKOR-Base bezeichnet und besteht aus Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat. Im folgenden Kapitel wird die Lochmann-Schlosser-Base näher beschrieben.

#### 2.2.2.1 Lochmann-Schlosser-Base

Mitte der 1960er Jahre fanden LOCHMANN und SCHLOSSER unabhängig voneinander heraus, dass eine Mischung aus Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat (**5**) superbasisch reagierten.<sup>[10,11]</sup> SCHLOSSER suchte nach einer Möglichkeit, die Reaktivität von Lithiumorganylen zu erhöhen, da Additionen, Metallierungen und Isomerisierungen lithiumorganischer Reagenzien häufig sehr langsam verlaufen. Es zeigte sich, dass durch Zugabe eines polaren Lösungsmittels wie zum Beispiel THF, oder besser 1,2-Dimethoxyethan, die Reaktivität der Organolithiumverbindungen deutlich gesteigert wird. Dabei scheint die Koordination des Sauerstoffzentrums an das Lithiumion von großer Bedeutung zu sein. Die daraus folgende gute Solvation sollte umso besser sein, je basischer das solvat-bildende Sauerstoffzentrum und je kleiner die Lewis-Base ist. Aus diesem Grund sollten durch Zugabe von Alkoholaten die lithiumorganischen Reaktionen beschleunigt werden. Wegen ihrer schlechten Dissoziation und daraus folgender schlechter Reaktivität erwiesen sich Lithiumalkoholate aber als nicht geeignet. Wurden Alkoholate mit größeren Gegenionen, wie beispielsweise Natrium oder Kalium, eingesetzt, konnte eine erhebliche Aktivitätssteigerung festgestellt werden. Natrium- und Kaliumalkoholate bilden aufgrund ihrer größeren

Koordinationsphäre und ihres weicheren Charakters eine schwächere Metall–Sauerstoff-Bindung aus und dissoziieren folglich besser. Bei der Metallierung von Arenen wie Toluol oder Benzol konnten die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute um ein Vielfaches mit der Mischung aus *tert*-Butyllithium (**42**) und Kalium-*tert*-butanolat (**5**) gesteigert werden im Vergleich zum Einsatz von einfachem *n*-Butyllithium (**4**).<sup>[11]</sup> Auch LOCHMANN kam zu dem Ergebnis, dass sich eine Mischung dieses Kaliumalkoholates **5** und in seinem Fall *n*-Butyllithium (**4**) als Superbase eignet.<sup>[10]</sup> Nach ihren Begründern wird die Superbase häufig Lochmann-Schlosser-Base genannt.

Sie ist in der Lage, bei Olefinen einen hoch regioselektiven Wasserstoff–Metall-Austausch durchzuführen, wohingegen die Reaktion von Alkenen mit *tert*-Butyllithium oder *iso*-Propyllithium eine Addition an die Doppelbindung aufweist.<sup>[86]</sup> Auch viele weitere Reaktionen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erläutert werden, können mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base gezielt durchgeführt werden.<sup>[87]</sup> Im eigenen Arbeitskreis gelang es, Allylpiperidin, welches in Anwesenheit eines Lithiumalkyls carbolithiiert wird, wodurch es folglich zur Eliminierung kommt, mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base selektiv zu deprotonieren.<sup>[88]</sup>

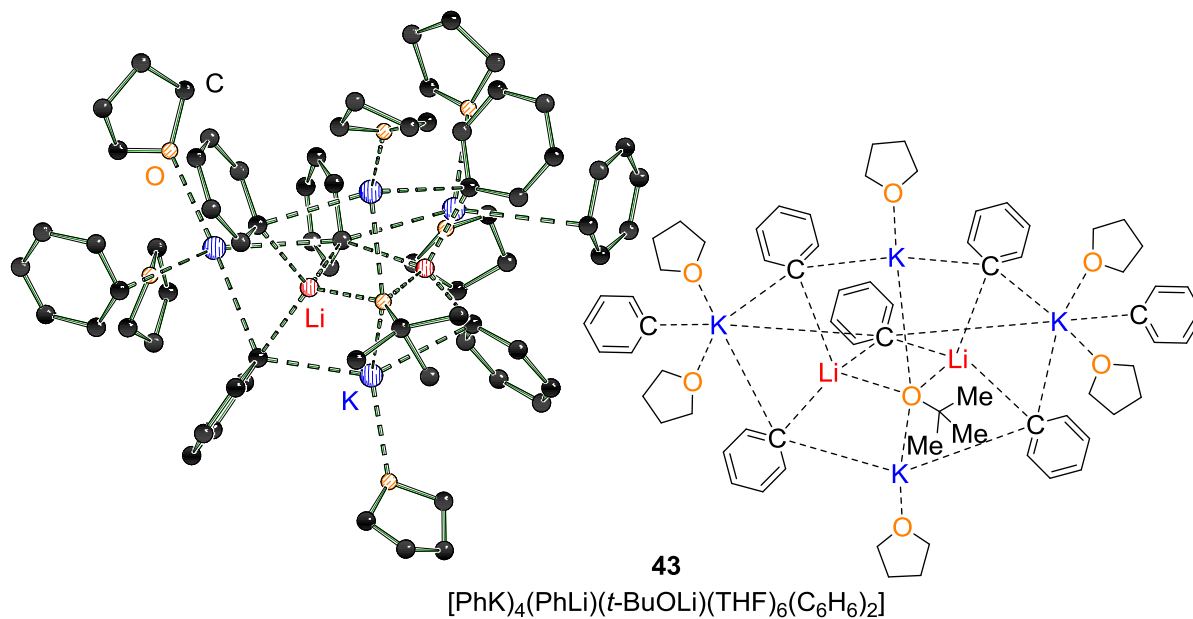


**Schema 2-7:** Darstellung der Reaktion einer Lochmann-Schlosser-Base mit einem Molekül.

Wie genau der Mechanismus dieser Reaktionen abläuft ist nicht genau geklärt, da nur wenige Informationen über die reaktive Spezies aus Lithiumalkyl und Kaliumalkoholat bekannt sind.

Wie zuvor schon erläutert, wird vermutlich ein gemischtes Aggregat gebildet, da die einzelnen Komponenten der Mischung andere Reaktivitäten aufweisen, wenn sie nicht kombiniert werden. 2014 konnte erstmals die vermutlich reaktive Spezies **43** von UNKELBACH *et al.* isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden (Abb. 2-16). Sie wurde aus einer Mischung aus *tert*-Butyllithium, Kalium-*tert*-butanolat, Benzol und THF gebildet, wobei alle eingesetzten Reagenzien Teil der Festkörperstruktur sind. Die Struktur bestand aus einem viergliedrigem Li–O–Li–C-System, welches sich aus dem *in situ* gebildeten Phenyllithium und Lithium-*tert*-butanolat zusammensetzt. Der Vierring ist von einem Achtring, bestehend aus vier Phenylkalium-Einheiten, umgeben. Dabei wird jedes Kaliumzentrum von mindestens einem Sauerstoff des

THF-Lösungsmittelmoleküls koordiniert.<sup>[89]</sup> Die Struktur zeigt, dass die schon früher vermuteten gemischten Aggregate gebildet werden, wobei die Natur der gesamten Spezies aber deutlich komplexer zu sein scheint als ursprünglich angenommen.



**Abb. 2-16:** Molekülstrukturen im Festkörper von  $[(\text{PhK})_4(\text{PhLi})(t\text{-BuOLi})(\text{THF})_6(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  (**43**) und  $[(\text{Li}_4\text{K}_4\text{Np}_3(t\text{-BuO})_5]$  (**44**). Die nicht-carbanionischen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Auch BENRATH *et al.* gelang es, die vermutlich reaktive Spezies **44** zu isolieren (Abb. 2-16). Sie kristallisierten eine Mischung aus Neopentyllithium und Kalium-*tert*-butanolat und untersuchten

---

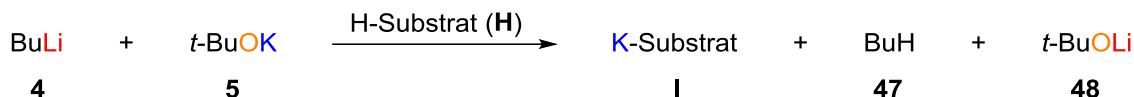
sie röntgenkristallographisch.<sup>[90]</sup> Bei dem Grundmotiv handelt es sich um einen unregelmäßig verdrehten Doppelkeil. Ein solches Strukturmotiv wurde erstmals von CLEGG bei seiner röntgenkristallographischen Untersuchung von  $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4]$  (**45**) erhalten und als „Brustharnisch“ bezeichnet.<sup>[91]</sup> Auch UNKELBACH konnte eine Struktur mit besagtem Motiv als  $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4(\text{THF})_4]$  (**46**) isolieren.<sup>[92]</sup>

Somit sind bis heute nur zwei Molekülstrukturen im Festkörper bekannt, in denen alle vier eingesetzten Komponenten (LiCKOR) als Aggregat auftreten und bei denen es sich somit um mögliche reaktive Spezies handelt. Die hohe Reaktivität solcher Verbindungen stellt ein großes Problem für die Isolierung reaktiver Aggregate dar. Dabei wäre das daraus gewonnene Wissen hilfreich bei der Aufklärung der genauen Reaktionsmechanismen.



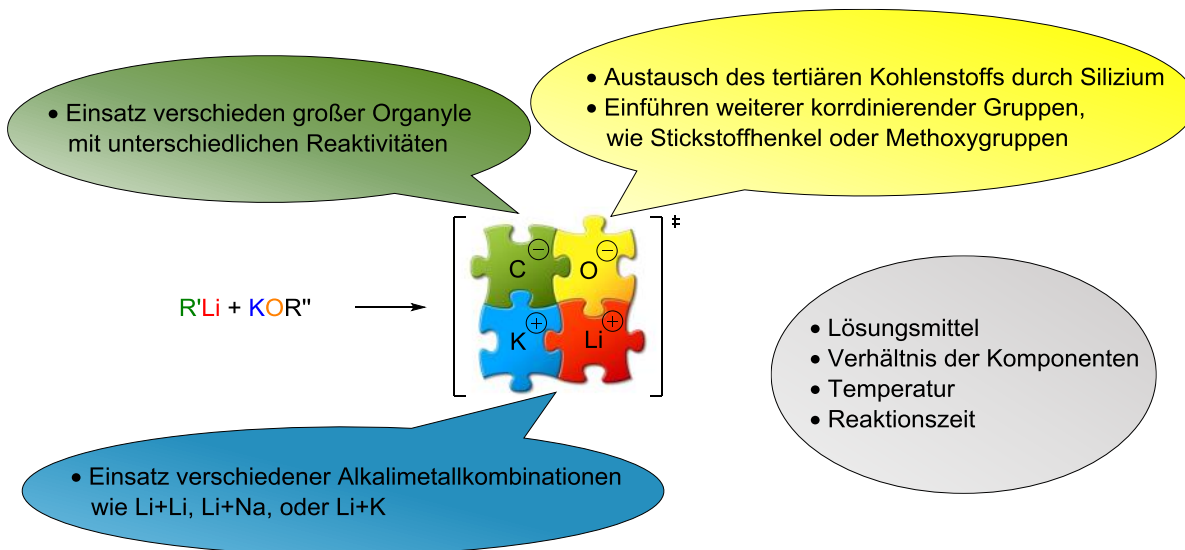
### 3 Zielsetzung

Die superbasischen Eigenschaften der Kombination aus Butyllithium (**4**) und Kalium-*tert*-butolat (**5**) wurden vor etwas mehr als 50 Jahren von LOCHMANN und SCHLOSSER entdeckt. Ihr genauer Reaktionsmechanismus ist jedoch bis heute nicht geklärt. Viele Versuche wurden bereits unternommen, um ein besseres Verständnis über die Lochmann-Schlosser-Base zu erlangen.



**Schema 3-1:** Reaktion der Lochmann-Schlosser-Base mit einem Substrat (H).

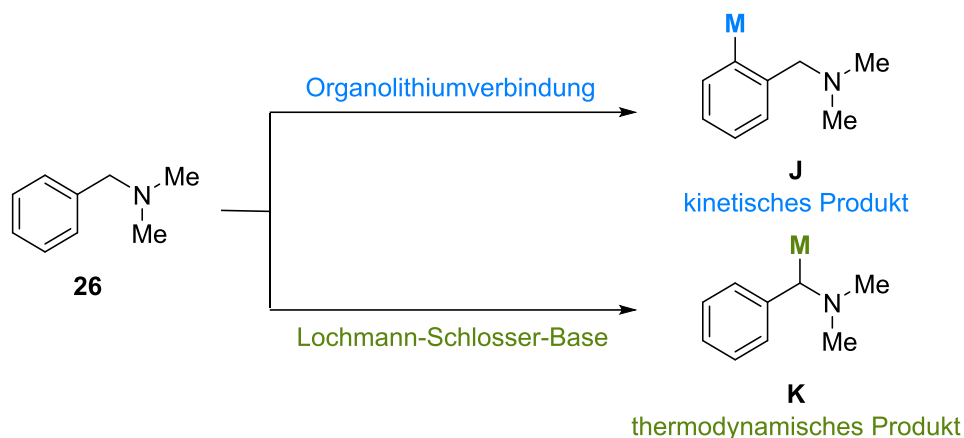
Um die Reaktivität der superbasischen Mischung tiefgründiger erforschen zu können, ist der Austausch einzelner Komponenten und die gezielte Veränderung bestimmter Parameter unabdingbar. Diese Veränderungen können einhergehen mit der Optimierung der ursprünglichen Lochmann-Schlosser-Base. Es gibt eine Vielzahl an Parametern, die als „Stellschrauben“ dienen und variiert werden können (Schema 3-2), sodass neuartige Gemische entstehen, welche möglicherweise superbasische Eigenschaften besitzen.



**Schema 3-2:** „Stellschrauben“ zur tiefgründigen Erforschung und Optimierung der Lochmann-Schlosser-Base.

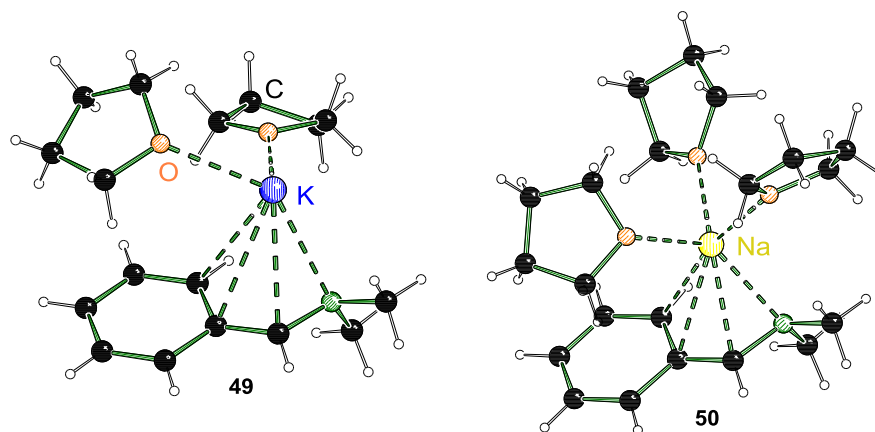
So kann beispielsweise Butyllithium, wie es in der Lochmann-Schlosser-Base verwendet wird, gegen andere Lithiumorganyle ausgetauscht werden. Dabei kann es sich um kleinere und weniger reaktive Verbindungen wie Methyllithium handeln, oder auch um siliciumhaltige

Organyle wie (Trimethylsilyl)methylolithium. Auch Kalium-*tert*-butanolat kann ersetzt werden. Zum einen kann Kalium gegen andere Metalle wie Lithium oder Natrium ausgetauscht werden, zum anderen kann *tert*-Butanolat gegen ein anderes Alkoholat oder Silanolat ausgewechselt werden. Dabei können weitere koordinierende Gruppen eingeführt werden wie beispielsweise Amin- oder Methoxygruppen. So könnte die Koordination von polaren Lösungsmittelmolekülen verhindert werden. Auch andere Parameter, wie die Art des Lösungsmittels, das Verhältnis der Komponenten, die Reaktionstemperatur sowie -zeit können variiert werden.



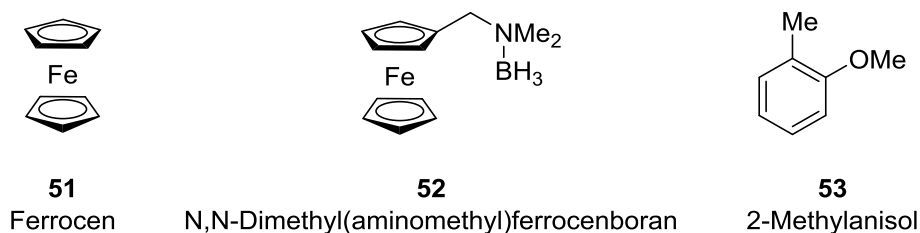
**Schema 3-3:** Reaktionsverhalten von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in Anwesenheit von Organolithiumverbindungen oder der Lochmann-Schlosser-Base.

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit ist es, die Reaktivitäten der verschiedenen neuartigen Gemische auf ihre superbasischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Dazu werden systematische Studien durchgeführt, um ein besseres Verständnis für die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten. Um festzustellen, ob die neuen Systeme superbasische Eigenschaften aufweisen, wird *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) als Testmolekül verwendet (Schema 3-3). JONES *et al.* zeigten 1962, dass bei Zugabe von *n*-Butyllithium zu diesem Substrat **26** in Diethylether bei 25 °C das *ortho*-metallierte Produkt **J** entsteht.<sup>[93]</sup> Aufgrund des *ortho*-dirigierenden Effekts des Aminhenkels wird das kinetisch begünstigte Produkt gebildet. Das thermodynamische Produkt **K**, bei dem es sich um das in benzylicher Position metallierte *N,N*-Dimethylbenzylamin handelt, wird durch Zugabe der Lochmann-Schlosser-Base erhalten.<sup>[94]</sup> UNKELBACH gelang es, Molekülstrukturen im Festkörper der metallierten Spezies mit Natrium und Kalium zu isolieren und charakterisieren.<sup>[92]</sup> Abfangreaktionen liefern hier eindeutige Produkte, sodass das System als Testmolekül für die vorliegende Arbeit gewählt wird.



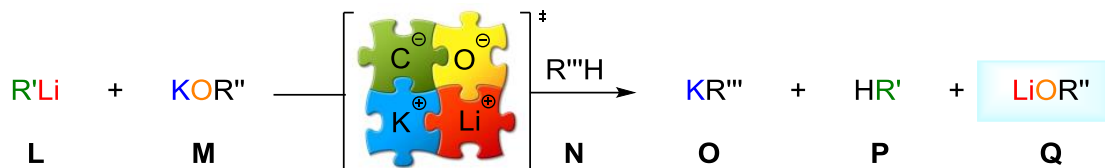
**Abb. 3-1:** Molekülstrukturen im Festkörper der metallierten Spezies von *N,N*-Dimethylbenzylamin mit Natrium (**49**) und Kalium (**50**).

Können die superbasischen Eigenschaften der neuartigen Mischungen anhand von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) nachgewiesen werden, werden sie an drei weiteren Modellsystemen auf ihre Reaktivitätseigenschaften getestet: Ferrocen (**51**), *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**52**) und 2-Methylanisol (**53**).



**Abb. 3-2:** Weitere Testsysteme, um die neuartigen Systeme auf ihre superbasischen Eigenschaften zu testen.

Des Weiteren sollen röntgenkristallographische Studien durchgeführt werden, um ein besseres Verständnis der Reaktionen mit Hilfe der gebildeten Aggregate zu erhalten, bei denen es sich entweder um reaktive Spezies oder Nebenprodukte der Komponenten handeln kann. So isolierten UNKELBACH *et al.* und KLETT *et al.* bereits zwei verschiedene mögliche reaktive Spezies.<sup>[90,92]</sup> Als Nebenprodukte der superbasischen Reaktion können Lithiumalkoholate (**Q**) entstehen, wie Schema 3-4 zeigt. Die Bildung solcher definierten Nebenprodukte ist erwünscht, denn die Entstehung von bimetallicen Alkoholaten würde dafür sorgen, dass beispielsweise nicht mehr genügend Kalium zur Verfügung steht, um das eingesetzte Substrat zu metallieren. Somit stellt die Strukturaufklärung solcher Aggregate einen zentralen Bestandteil dieser Arbeit dar, um die zugrundeliegenden Mechanismen solch superbasischer Systeme besser verstehen zu können.



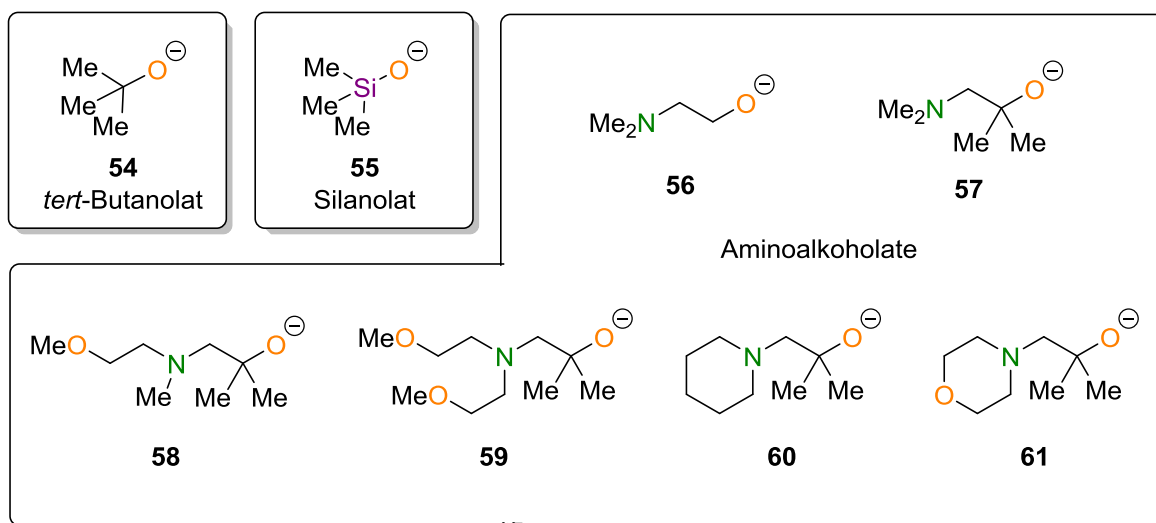
**Schema 3-4:** Allgemeine superbasische Reaktion unter Ausbildung eines Lithium-Alkoholats als Nebenprodukt.

Aufbauend auf vorangegangenen Erkenntnissen werden neben Reaktivitätsstudien und der Isolierung gebildeter Aggregate quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Mit ihrer Hilfe könnte ein besseres Verständnis über ablaufende Reaktionen, vorliegende Molekülstrukturen im Festkörper und mögliche Reaktionsmechanismen erlangt werden. Diese stellen einen wichtigen Bestandteil dieser Arbeit dar.

## 4 Diskussion und Ergebnisse

Ausgehend von der Lochmann-Schlosser-Base wurden im Rahmen dieser Arbeit neuartige Gemische auf ihre Reaktivität und ihre Struktur hin untersucht. Die Lochmann-Schlosser Base besteht aus Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und einem Lithiumalkyl, bei dem es sich um *tert*-Butyllithium oder das sterisch weniger anspruchsvolle *n*-Butyllithium handeln kann. Dabei wurden Bausteine der ursprünglichen Superbase variiert: das Metall des Alkoholats, das Alkoholat selber und die Organolithiumverbindung.

Die Arbeit ist im Folgenden so aufgebaut, dass jedes Unterkapitel ein Alkoholat bzw. Silanolat behandelt. Eine Übersicht der verwendeten Moleküle ist in Abb. 4-1 gezeigt. Zunächst wurde ein Trimethylsilanolat (**55**) eingesetzt, welches bis auf das Siliciumzentrum eine identische Struktur zu dem *tert*-Butanolat (**54**) der Lochmann-Schlosser-Base aufweist. Im weiteren Verlauf wurden Aminoalkoholate eingesetzt, um eine weitere koordinierende Gruppe in das Molekül einzubauen. Der sterisch weniger anspruchsvolle DMAE (**56**) stellte das erste getestete Aminoalkoholat dar. Das zweite untersuchte Aminoalkoholat **57** besaß zusätzliche Methylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoffzentrum der Alkoholfunktion, um deren Einfluss auf die Reaktivität und Aggregatbildung zu beleuchten. Die nächsten zwei Aminoalkoholate **58** und **59** besaßen eine bzw. zwei zusätzliche Methoxygruppen, um die Zahl der koordinierenden Gruppen im Molekül zu erhöhen. Danach wurden diese Methoxygruppen durch einen Sechsring am Stickstoffzentrum getauscht (**60**) und zuletzt wurde der Piperidinrest durch einen Morpholinrest ersetzt (**61**), welcher wiederum ein zusätzliches Sauerstoffzentrum besaß.

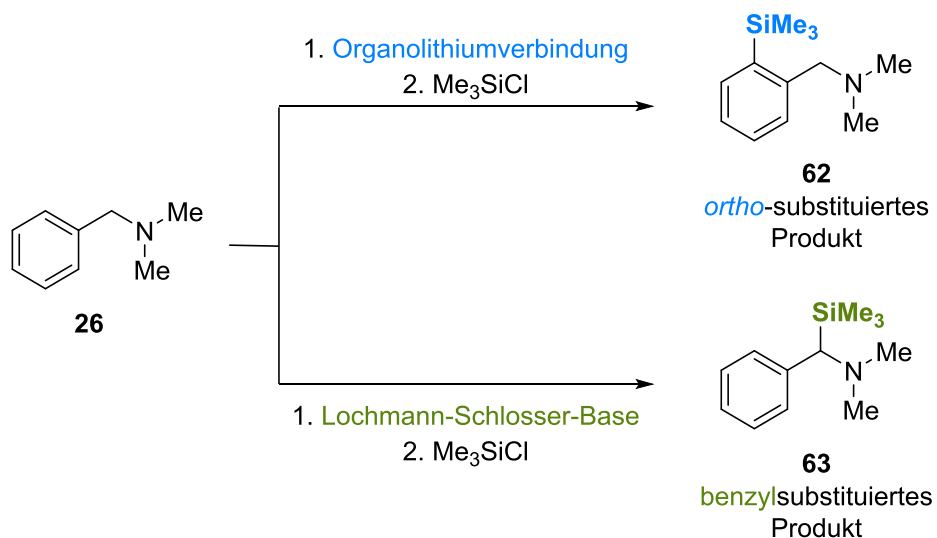


**Abb. 4-1:** In dieser Arbeit eingesetzte Alkoholate bzw. Silanolate als Teil möglicher superbasischer Mischungen, darunter auch das in der Lochmann-Schlosser-Base verwendete *tert*-Butanolat (**54**).

In den einzelnen Unterkapiteln wurden die Alkoholate mit verschiedenen Metallen als Gegenionen eingesetzt. Dabei wurde jeweils das Lithium-, Natrium- und Kaliumalkoholat zusammen mit Lithiumalkylen verwendet, um deren Reaktivität zu testen. Zum Teil konnten diese Mischungen erstmalig röntgenkristallographisch untersucht werden. Als Lithiumalkyle wurden nicht nur *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium verwendet, welche Bestandteil der Lochmann-Schlosser-Base sind, sondern auch *sec*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, (Trimethylsilyl)methylolithium, Methylolithium und das aromatische Phenyllithium.

Die verwendeten Lithiumaminoalkoholate werden in den einzelnen Reaktionen *in situ* aus den jeweiligen Aminoalkoholen und einem Lithiumalkyl gebildet. Die abgebildeten Schemata zeigen der Anschaulichkeit halber jedoch die bereits gebildeten Lithiumalkoholate anstelle der ursprünglichen Alkohole.

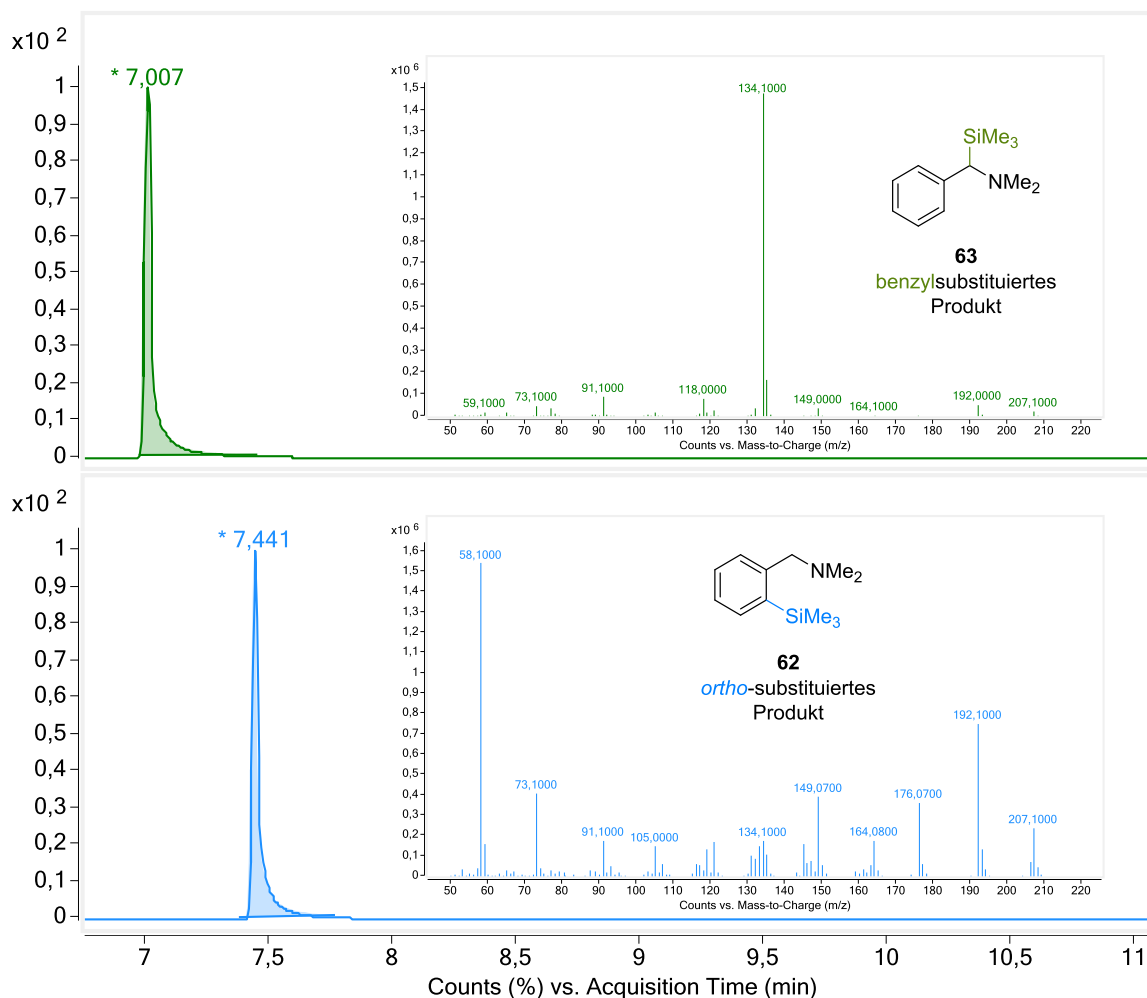
Als Testsystem wurde *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) gewählt (siehe Schema 4-1). Die Zugabe einer Organolithiumverbindung führt aufgrund des DoM-Effekts zur Ausbildung des *ortho*-substituierten Produkts **62**. Erfolgt die Deprotonierung des Testmoleküls **26** durch eine Superbase, wie die Lochmann-Schlosser-Base, entsteht das benzylsubstituierte Produkt **63**. Die Ausbildung dieses thermodynamischen Produkts **63** ist in den nachfolgenden Kapiteln ein Indiz dafür, dass die verwendeten Mischungen aus Organolithiumverbindung und Alkalimetallalkoholat bzw. -silanolat superbasische Eigenschaften besitzen.



**Schema 4-1:** Reaktionsverhalten von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in Anwesenheit von Organolithiumverbindungen oder der Lochmann-Schlosser-Base mit anschließender Zugabe von Trimethylchlorsilan.

## 4.1 Auswertung der Testreaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine große Anzahl von Testreaktionen durchgeführt, um anhand des ausgewählten Testmoleküls *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) festzustellen, ob die neuartigen Mischungen aus Organolithiumverbindungen und Alkalimetallalkoholaten bzw. -silanolaten superbasische Eigenschaften besitzen. Würden die nach der Silylierung isolierten Produkte allesamt mittels NMR-Spektroskopie ausgewertet werden, würde dies sehr viel Messzeit in Anspruch nehmen. Aus diesem Grund wird die Auswertung der Reaktionen mit Hilfe von GC-MS-Messungen erfolgen.



**Abb. 4-2:** GC-MS-Auswertung: TIC-Chromatogramme und Massenspektren des benzyl- bzw. *ortho*-substituierten Produkts.

Da die Massen des benzyl- (**63**) und *ortho*-substituierten Produkts (**62**) identisch sind, können die Signale zunächst nicht eindeutig den einzelnen Produkten zugeordnet werden. Die Retentionszeiten der Verbindungen betragen 7.00 min und 7.44 min und das Massenspektrum

zeigt, dass das Fragmentierungsmuster sich für beide Verbindungen unterscheidet, sodass im späteren Verlauf sowohl anhand der Retentionszeit als auch an der Fragmentierung Aussage darüber gemacht werden kann, um welches Produkt es sich handelt. Um die Signale eindeutig zuordnen zu können, wurden zunächst das benzyl- (**63**) sowie *ortho*-substituierte Produkt (**62**) gezielt synthetisiert. Nach eindeutiger Identifizierung der Derivate mittels NMR-Spektroskopie konnten die Retentionszeiten und Massenspektren der GC-MS-Messungen dem jeweiligen Produkt zugeordnet werden (siehe Abb. 4-2)

Durch die Integration des durch die GC-MS-Messung erhaltenen TIC-Chromatogramms kann jedoch keine Aussage über die Quantität der einzelnen Komponenten getroffen werden, da die jeweilige Ionisierbarkeit der Probe zu dem Flächeninhalt der einzelnen Signale beiträgt. Mit Hilfe von Umrechnungsfaktoren kann der Flächeninhalt, der durch die Integration der GC-MS-Chromatogramme erhalten wurde, in eine quantitative Größe umgerechnet werden. So wurden auf zwei Wegen Umrechnungsfaktoren für das Edukt **26** und die beiden möglichen monosubstituierten Produkte **62** und **63** erstellt: Zum einen wurde das <sup>1</sup>H-Spektrum eines Reaktionsgemisches integriert und ein Faktor berechnet, mit dem die Fläche des integrierten TIC-Chromatogramms multipliziert das genaue und damit „wahre“ Ergebnis widerspiegelt. Zum anderen wurde ein GC-FID-Chromatogramm aufgenommen, mit welchem quantitative Aussagen über das Produktverhältnis getroffen werden können. Auch hier wurde wiederum ein Umrechnungsfaktor bestimmt, mit dem sich die Werte der Integration des GC-MS-Chromatogramms in die tatsächlichen Werte umrechnen lassen. Beim Vergleich der Faktoren, die über diese beiden unterschiedlichen analytischen Methoden erhalten wurden, traten nur Abweichungen der Werte im niedrigen Prozentanteil auf. Folgende Rechnungen wurden für die spätere Auswertung der Testreaktionen verwendet:

Edukt (**26**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0975 = „wahre“ Fläche

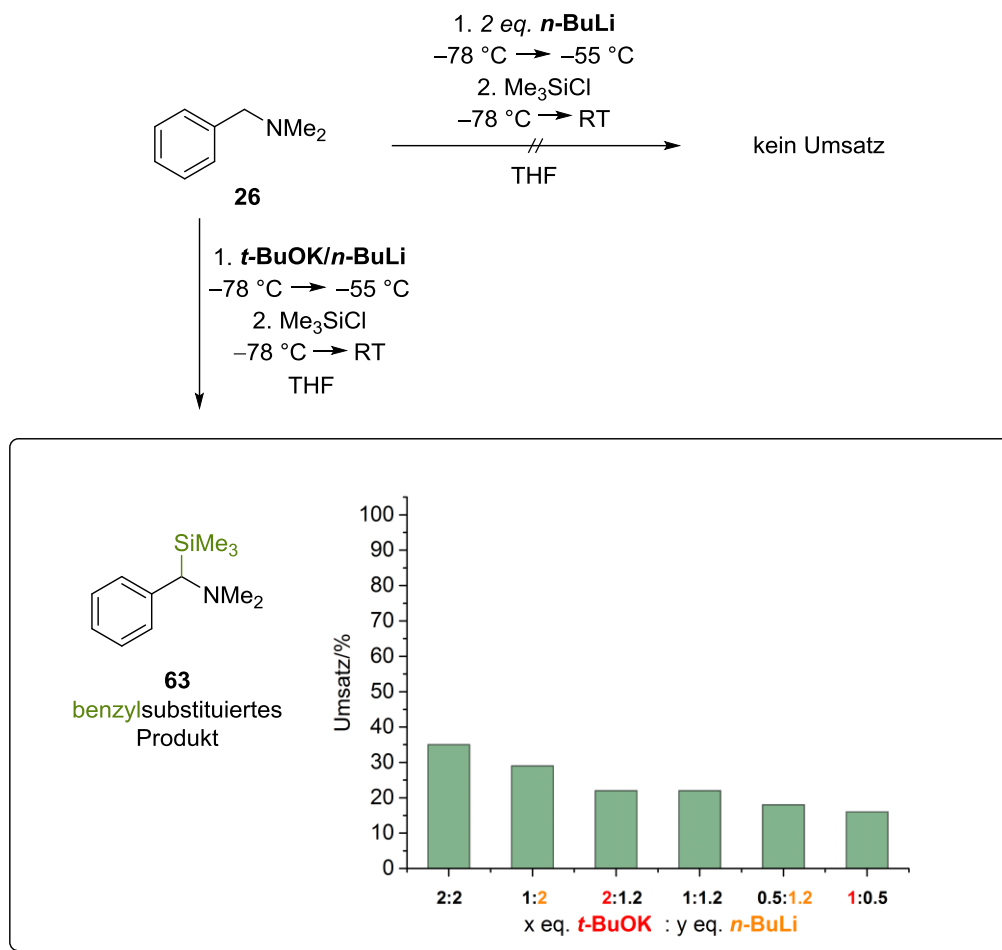
Benzylsubst. Prod. (**63**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0436 = „wahre“ Fläche

*Ortho*-subst. Prod. (**62**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0569 = „wahre“ Fläche

Aus den berechneten Werten wurde anschließend sowohl der Umsatz der Reaktion als auch das Verhältnis von benzyl- (**63**) zu *ortho*-substituiertem Produkt (**62**) ermittelt.

## 4.2 Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin mit bekannten Systemen

Bevor mögliche neuartige superbasische Systeme getestet wurden, wurden Reaktionen mit dem Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Butyllithium bzw. der Lochmann-Schlosser-Base durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen gewählt, unter denen später auch die neuartigen Mischungen getestet werden sollen.

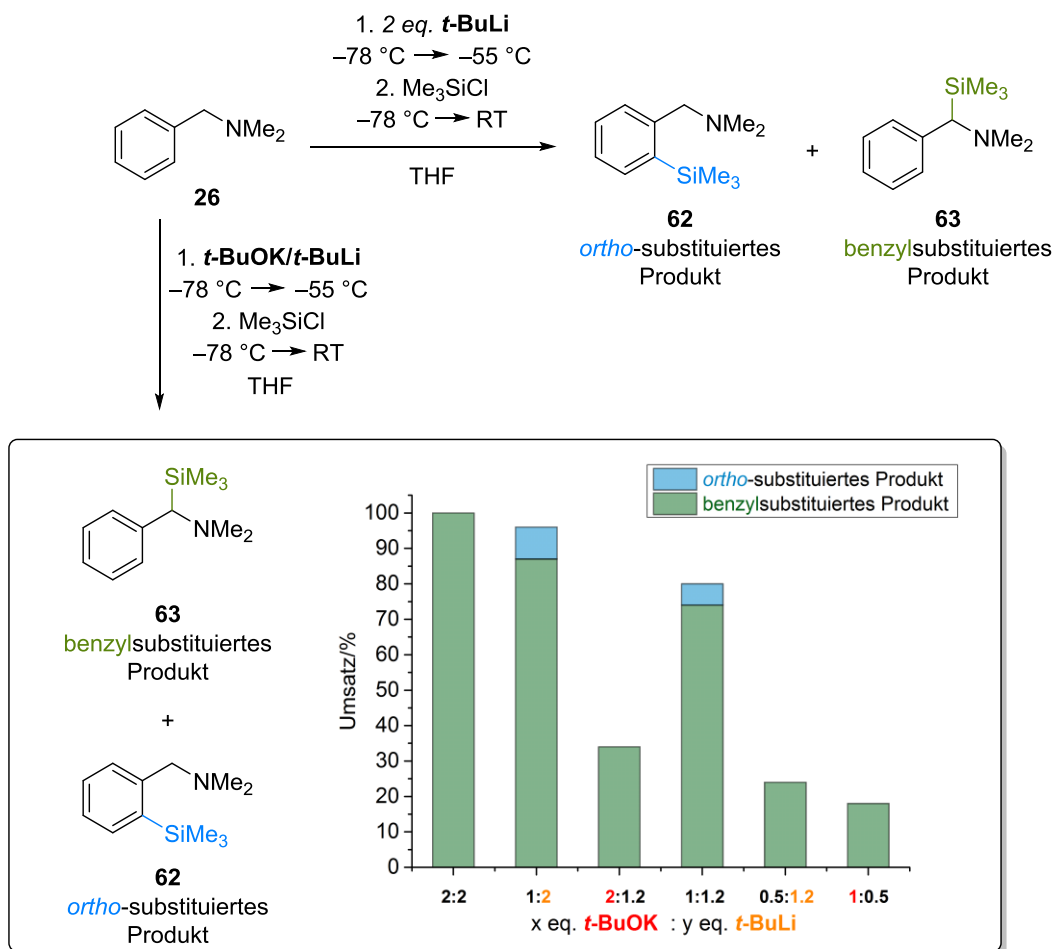


**Schema 4-2:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *n*-Butyllithium oder der *n*-butyllithiumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base unter Angabe der erzielten Umsätze bei Einsatz unterschiedlicher Äquivalente der Komponenten. Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Wurde in THF bei Temperaturen von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) die Alkylolithiumverbindung *n*-Butyllithium gegeben, konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Es wurde lediglich reisoliertes Edukt erhalten. Die erwartete Metallierung in *ortho*-Position, die in Diethylether von JONES *et al* bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet wurde, blieb somit aus.<sup>[93]</sup> Dies ist vermutlich auf die hier wesentlich niedrigere Reaktionstemperatur von  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  zurückzuführen. Wird die Lochmann-Schlosser-Base bestehend aus Kalium-*tert*-butanolat (**5**)

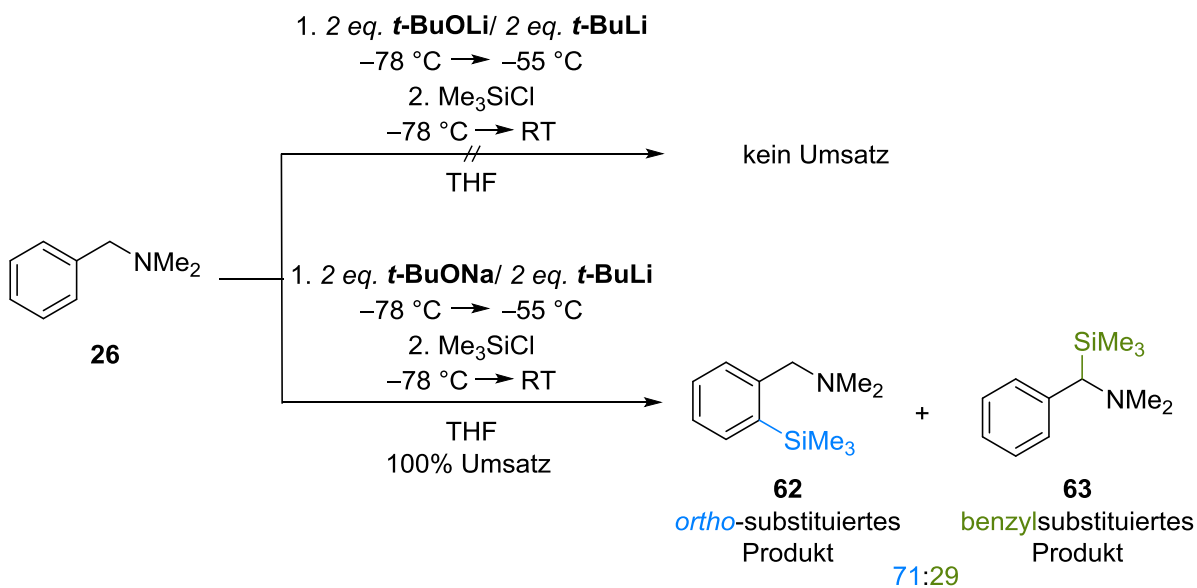
und *n*-Butyllithium (**4**) zur Deprotonierung des Testmoleküls **26** eingesetzt, wird wie erwartet selektiv benzylsubstituiertes Produkt **63** erhalten – jedoch nicht unter vollständigem Umsatz (siehe Schema 4-2).

Als nächstes wurden unterschiedliche Verhältnisse der superbasischen Komponenten *n*-Butyllithium (**4**) und Kalium-*tert*-butanolat (**5**) auf jeweils ein Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Schema 4-2 anhand eines Balkendiagramms gezeigt. Bei jeweils zwei Äquivalenten Kaliumalkoholat **5** und Lithiumalkyl **4** bezogen auf ein Äquivalent Testmolekül **26** konnte ein Umsatz von 35% erzielt werden. Mit abnehmender Konzentration der superbasischen Komponenten nahm auch wie erwartet der Umsatz des Amins **26** weiter ab, wobei weiterhin selektiv benzylsubstituiertes Produkt **63** erhalten wurde.



**Schema 4-3:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium oder der *tert*-butyllithiumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base unter Angabe der erzielten Umsätze bei Einsatz unterschiedlicher Äquivalente der Komponenten. Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Wird anstelle des *n*-Butyllithiums das tertiäre und reaktivere *tert*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen zu dem Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in dem polaren Lösungsmittel THF gegeben, wird ein Produktgemisch erhalten, wobei es sich bei dem gebildeten Hauptprodukt um das *ortho*-substituierte *N,N*-Dimethylbenzylamin (**62**) handelt (siehe Schema 4-3). Bei Zugabe der *tert*-butyllithiumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base wird auch hier hauptsächlich das benzylsubstituierte thermodynamische Produkt **63** gebildet. Der Umsatz ist allerdings wesentlich höher als bei der superbasischen Mischung aus Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *n*-Butyllithium. Dagegen nimmt hier die Selektivität der Reaktion ab, wenn das Verhältnis Kalium-*tert*-butanolat (**5**) zu *tert*-Butyllithium 1:2 bzw. 1:1.2 beträgt, da jeweils bis zu 10% *ortho*-substituiertes Produkt **62** nachgewiesen wurden. Ein Trend, ob äquimolare Mengen der einzelnen Komponenten oder ein Überschuss eines Reaktionspartners zielführend sind, ist nicht zu erkennen. Der höchste Umsatz (100%) mit sehr guter Selektivität konnte bei einem Verhältnis der Komponenten von 2:2 erhalten werden, wobei ein Äquivalent des Amins **26** eingesetzt wurde.



**Schema 4-4:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit einer Mischung aus *tert*-Butyllithium und Lithium- (**48**) bzw. Natrium-*tert*-butanolat (**64**).

Im weiteren Verlauf soll das in der Lochmann-Schlosser-Base verwendete *tert*-Butanolat **54** gegen verschiedene Alkoholate bzw. Silanolate ausgetauscht werden. Auch das Metall Kalium wird durch die kleineren und somit nach dem HSAB-Konzept härteren Alkalimetalle Lithium oder Natrium ersetzt, um die Auswirkungen auf die Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) zu beobachten und festzustellen, ob die neuartigen

Mischungen weiterhin superbasische Eigenschaften besitzen. Zur Vergleichbarkeit mit den späteren Ergebnissen wurde jeweils die Reaktivität der Mischungen aus *tert*-Butyllithium und Lithium- (**48**) bzw. Natrium-*tert*-butanolat (**64**) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF getestet.

Wie in Schema 4-4 gezeigt, ist ein Reaktionsgemisch aus *tert*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat (**48**) – eine monometallische Mischung – nicht in der Lage, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei tiefen Temperaturen zu metallieren (siehe Schema 4-4). In Anwesenheit von Natrium-*tert*-butanolat (**64**) und *tert*-Butyllithium findet eine vollständige Metallierung statt, welche jedoch nicht selektiv abläuft. Es werden 71% *ortho*- und 29% benzylsubstituiertes Produkt gebildet. Somit kann die natriumhaltige Spezies nicht mit der guten Selektivität der originalen, kaliumhaltigen Lochmann-Schlosser-Base konkurrieren.

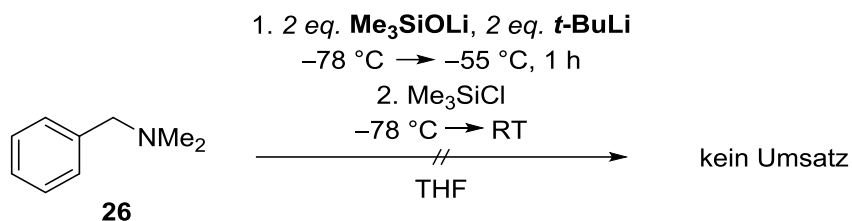
### 4.3 Trimethylsilanolate in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganylen als Metallierungsreagenzien

Kalium-*tert*-butanolat (**5**) ist ein fester Bestandteil der Lochmann-Schlosser-Base. Um festzustellen, ob das zentrale Kohlenstoffzentrum eine bedeutende Rolle für die Reaktivität spielt, wird im Folgenden der tertiäre Kohlenstoff gegen Silicium ausgetauscht. Aber nicht nur die Rolle des Alkoholats soll beleuchtet werden, sondern auch die Wahl des Metalls. Die daraus erhaltenen Ergebnisse können anschließend mit den zuvor diskutierten Resultaten aus den Reaktionen der *tert*-butanolathaltigen Mischungen verglichen werden.

Silicium befindet sich im Periodensystem der Elemente in derselben Hauptgruppe wie Kohlenstoff. Dabei besitzt es eine Valenzschale mehr als der leichtere homologe Kohlenstoff, welcher eine Periode höher angesiedelt ist. Ein Merkmal, welches beide Elemente bezüglich ihrer Bindungseigenschaften unterscheidet, ist der Hybridisierungsdefekt des Siliciums. Aufgrund der Tatsache, dass die Maxima der Radialfunktionen sowie die Knoten der Wellenfunktionen nicht zueinander passen, kommt es zu dem Defekt. Das im Folgenden eingesetzte Silanolat weist aufgrund der geringeren Elektronegativität des Siliciums eine höhere Polarisierung auf als das Alkoholat. Des Weiteren besitzt das Silicium einen größeren Atomradius als Kohlenstoff, was es nach dem HSAB-Konzept „weicher“ macht als Kohlenstoff.<sup>[4,5,95]</sup> Ob diese Eigenschaften eine Änderung der Reaktivität und des Aggregationsverhaltens herbeiführen, ist Teil dieses Unterkapitels.

### 4.3.1 Lithiumtrimethylsilanolat (65)

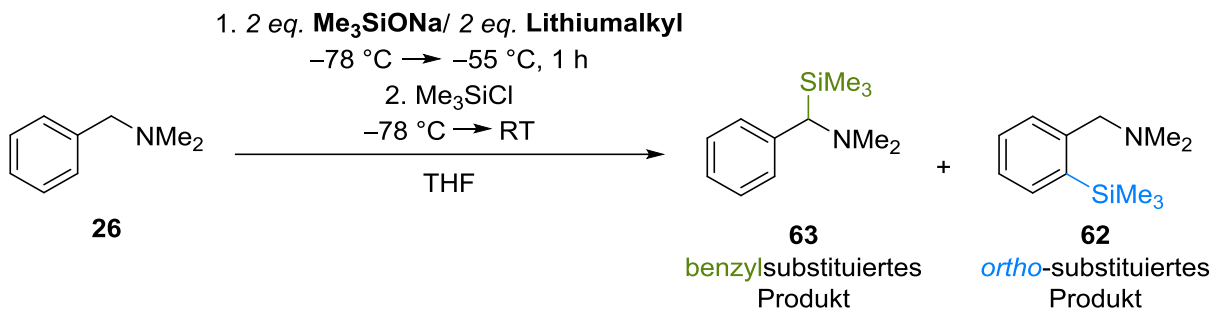
Wie auch schon bei der Reaktion von Lithium-*tert*-butanolat (48) und *tert*-Butyllithium mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), bei der nur reisoliertes Edukt erhalten werden konnte, blieb die Metallierung desamins durch das Reaktionsgemisch aus Lithiumtrimethylsilanolat (65) und *tert*-Butyllithium aus. Die Reaktivität und Basizität der Mischung war bei den hier eingesetzten tiefen Temperaturen nicht ausreichend, um das thermodynamische (63) oder das kinetische Produkt (62) zu bilden.



**Schema 4-5:** Ausbleibende Reaktion einer Mischung aus *tert*-Butyllithium und Lithiumtrimethylsilanolat (65) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26).

### 4.3.2 Natriumtrimethylsilanolat (66)

Die Reaktion von Natrium-*tert*-butanolat (64) und *tert*-Butyllithium führte zu einer vollständigen Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), wobei das Verhältnis des benzylsubstituierten Produkts 63 zu dem *ortho*-substituierten Produkt 62 71:29 betrug. Wird nun anstatt des Alkoholats das entsprechende Silanolat eingesetzt, kann das gleiche Produktverhältnis beobachtet werden, wobei der Umsatz des Edukts geringfügig niedriger ist (siehe Eintrag 1, Tab. 4.1). Somit scheint es in diesem Fall keinen Unterschied bezüglich der Reaktivität zu geben, wenn das tertiäre Kohlenstoffzentrum gegen ein Siliciumzentrum ausgetauscht wird.



**Schema 4-6:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natriumtrimethylsilanolat (66) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26).

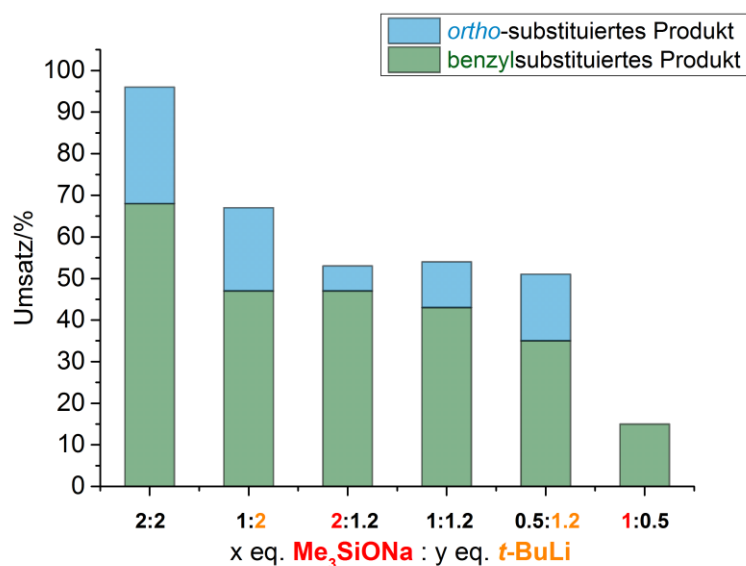
**Tab. 4.1:** Übersicht der Ergebnisse (Umsatz und Produktverhältnis) der Reaktion einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natriumtrimethylsilanolat (**66**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF.

Nr.	Lithiumalkyl	Umsatz/%	Produktverhältnis benzyl: <i>ortho</i>
1	<i>t</i> -BuLi	96	71:29
2	<i>sec</i> -BuLi	100	85:15
3	<i>i</i> -PrLi	100	92:8
4	TMSCH <sub>2</sub> Li	1	100:0
5	<i>n</i> -BuLi	100	92:8
6	MeLi	2	38:62
7	PhLi	7	42:58

Durch Einsatz der Lithiumalkyle *iso*-Propyllithium und *n*-Butyllithium konnte die Selektivität bei vollständigem Umsatz bezüglich des gewünschten benzylsubstituierten Produkts **63** erhöht werden (benzyl:*ortho*, 92:8). Auch der Einsatz von *sec*-Butyllithium führte zu einer besseren Selektivität im Vergleich zu *tert*-Butyllithium (benzyl:*ortho*, 85:15). Diese eingesetzten Mischungen zeigen aufgrund ihrer Fähigkeit, bevorzugt das benzylsubstituierte Produkt **63** des Amins zu bilden, superbasische Eigenschaften. Geringe Umsätze konnten für die Kombinationen aus Natriumtrimethylsilanolat (**66**) und (Trimethylsilyl)methylolithium, Methylolithium, bzw. Phenyllithium beobachtet werden. Das Produktverhältnis wird bei den geringen Ausbeuten nicht weiter diskutiert, da die Werte aufgrund von Messungenauigkeiten und kleinen Differenzen bei der Integration nicht aussagekräftig sind. Diese auch sonst weniger reaktiven Organolithiumverbindungen zeigen somit keine Reaktivitätssteigerung in Verbindung mit Natriumtrimethylsilanolat. Das (Trimethylsilyl)methyl-Carbanion wird aufgrund des elektropositiveren, größeren Siliciums stabilisiert und ist somit verhältnismäßig unreaktiv. Sowohl Methylolithium als auch Phenyllithium liegen in unpolaren Lösungsmitteln als Polymere vor, was mit einer sehr geringen Reaktivität einhergeht. Zusätzlich wird das Phenylianion mesomeriestabilisiert, wodurch seine Reaktivität herabgesetzt wird.

Um zu testen, welche Auswirkungen unterschiedliche Verhältnisse der eingesetzten Komponenten auf den Umsatz und das Produktverhältnis der Reaktion haben, wurden unterschiedliche Äquivalente *tert*-Butyllithium und Natriumtrimethylsilanolat (**66**) zu jeweils

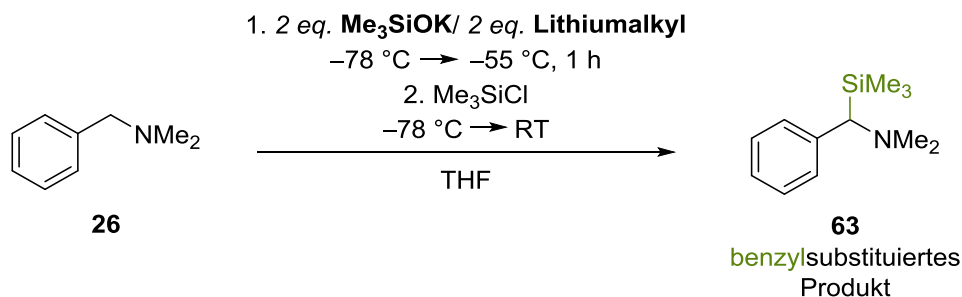
einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) gegeben. Abb. 4-3 zeigt die Umsätze der Reaktionen und das Verhältnis von thermodynamischem (**63**) zu kinetischem Produkt (**62**). Wird ein Überschuss von beiden Komponenten der superbasischen Mischung zugegeben, wie auch schon in dem Experiment zuvor, (2 eq. Me<sub>3</sub>SiONa, 2 eq. *t*-BuLi), ist der Umsatz mit 96% am höchsten, jedoch die Selektivität mäßig. Der Umsatz wird geringer, wenn weniger Natriumtrimethylsilanolat bzw. *tert*-Butyllithium zugegeben werden. Auffallend ist, dass wenn ein Überschuss des Silanolats eingesetzt wurde, die Selektivität zugunsten des benzylsubstituierten Produkts **63** zunimmt, auch wenn mit dem Einsatz von weniger als äquimolaren Mengen der Komponenten der Umsatz weiter abnimmt. Dies zeigt, dass Natriumtrimethylsilanolat eine entscheidende Rolle in der Reaktion spielt und die reaktive Spezies, welche die superbasischen Eigenschaften besitzt, möglicherweise zu einem größeren Anteil vorliegt. Eine Isolierung und röntgenkristallographische Untersuchung einer solchen Spezies war bis heute nicht möglich.



**Abb. 4-3:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten *tert*-Butyllithium und Natriumtrimethylsilanolat (**66**) mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

### 4.3.3 Kaliumtrimethylsilanolat (67)

Ähnlich wie bei Natriumtrimethylsilanolat (66) wurde auch die Reaktivität von Kaliumtrimethylsilanolat (67) in Kombination mit verschiedenen Organolithiumverbindungen an dem Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) untersucht.



**Schema 4-7:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kaliumtrimethylsilanolat (67) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26).

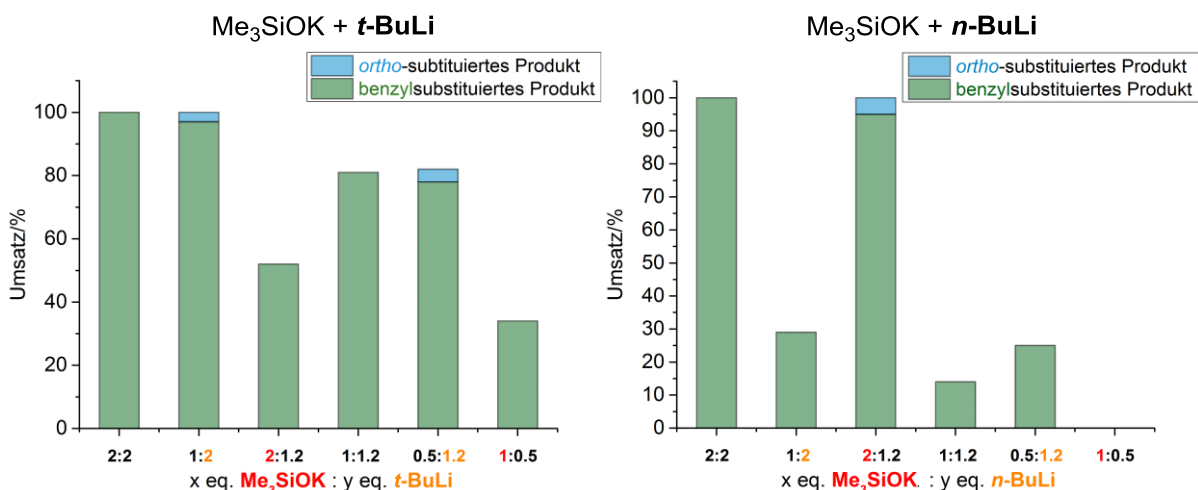
Es konnte mit allen eingesetzten Organolithiumverbindungen, ausgenommen (Trimethylsilyl)methylithium, ein vollständiger Umsatz bei ausschließlicher Metallierung in benzylicher Position erreicht werden (Tab. 4.2) Dies lässt auf die superbasischen Eigenschaften der neuartigen Mischung schließen. Bei dem Einsatz der siliciumhaltigen Organolithiumverbindung konnte nur ein Umsatz von 30% erzielt werden, jedoch wurde auch hier selektiv nur das benzylsubstituierte Produkt 63 gebildet.

**Tab. 4.2:** Übersicht der Ergebnisse (Umsatz und Produktverhältnis) der Reaktion einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kaliumtrimethylsilanolat (67) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  in THF.

Nr.	Lithiumalkyl	Umsatz/%	Produktverhältnis benzyl:ortho
1	<i>t</i> -BuLi	100	100:0
2	<i>sec</i> -BuLi	100	100:0
3	<i>i</i> -PrLi	100	100:0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li	30	100:0
5	<i>n</i> -BuLi	100	100:0
6	MeLi	100	100:0
7	PhLi	100	100:0

Auch mit der zuvor eingesetzten ursprünglichen Lochmann-Schlosser-Base konnte ein vollständiger Umsatz und eine sehr gute Selektivität beobachtet werden. Dieser Selektivität ist die neuartige Superbase ebenbürtig und auch bezüglich der Reaktivität lässt sich kein Unterschied feststellen, ob Kalium-*tert*-butanolat oder Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) als Bestandteil des Reaktionsgemischs verwendet wird.

Als nächstes wurde auch hier das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander variiert. Dazu wurden die superbasischen Mischungen aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *tert*-Butyllithium bzw. *n*-Butyllithium mit jeweils einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) versetzt. Die daraus resultierenden Umsätze des Amins **26** und das Produktverhältnis können Abb. 4-4 entnommen werden.



**Abb. 4-4:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten *tert*-Butyllithium bzw. *n*-Butyllithium und Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

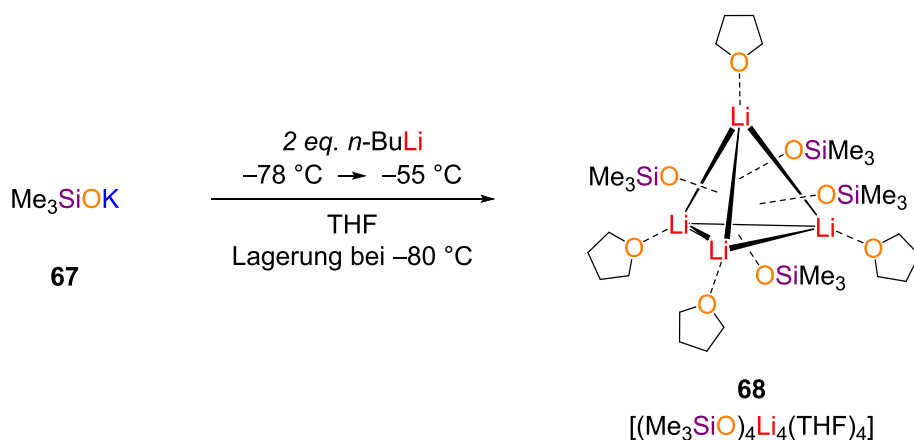
Die Umsätze der *tert*-butyllithiumhaltigen Mischungen sind im Durchschnitt höher als die der *n*-butyllithiumhaltigen Mischungen. Bei Ersterer wurde bei einem Überschuss des Lithiumalkyls ein kleiner Anteil des Amins **26** in *ortho*-Position metalliert. Sobald ein Überschuss des Kaliumsilanolats **67** eingesetzt wurde, sank der Umsatz. Demnach sind äquimolare Mengen an Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *tert*-Butyllithium vonnöten, um das benzylsubstituierte Produkt **63** gezielt und in guten Ausbeuten zu erhalten, wobei ein Verhältnis von 2:2 (Me<sub>3</sub>SiOK:*t*-BuLi) ein besseres Ergebnis liefert als das Verhältnis von 1:1.2.

Wird *n*-Butyllithium in Kombination mit dem Kaliumsilanolat (**67**) als superbasische Mischung in unterschiedlichen Mengen eingesetzt, sinkt die Selektivität bei einem Überschuss an

Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) geringfügig. Werden die Komponenten im Verhältnis 1:0.5 ( $\text{Me}_3\text{SiOK}:n\text{-BuLi}$ ) zugegeben, findet keine Metallierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) statt. Durch geringere Mengen der beiden Reagenzien verringert sich der Umsatz drastisch. So sind äquimolare Anteile des Lithiumalkyls und Kaliumsilanolats **67** im Überschuss einzusetzen, um neben sehr guten Selektivitäten auch sehr gute Umsätze zu erzielen.

Insgesamt verhält sich die neuartige superbasische Mischung aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und Lithiumalkyl in ihrer Reaktivität wie die ursprüngliche Lochmann-Schlosser-Base. UNKELBACH gelang es, diverse Molekülstrukturen im Festkörper aus einer Mischung von Kalium-*tert*-butanolat und dem entsprechenden Lithium-Analogon zu isolieren.<sup>[89,92]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit röntgenkristallographisch untersuchten Aggregate können im Folgenden mit den schon bekannten Strukturtypen verglichen werden, um eventuelle Unterschiede der Nebenprodukte oder reaktiver Spezies zu analysieren.

Es wurde versucht, die reaktive Spezies der neuartigen Superbase aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *n*-Butyllithium strukturell zu charakterisieren. Dazu wurden die beiden Komponenten bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zusammen gegeben und nach zehn-minütigem Erwärmen ( $-55\text{ }^\circ\text{C}$ ) bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es bildeten sich farblose, irregulär geformte Kristalle, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden.

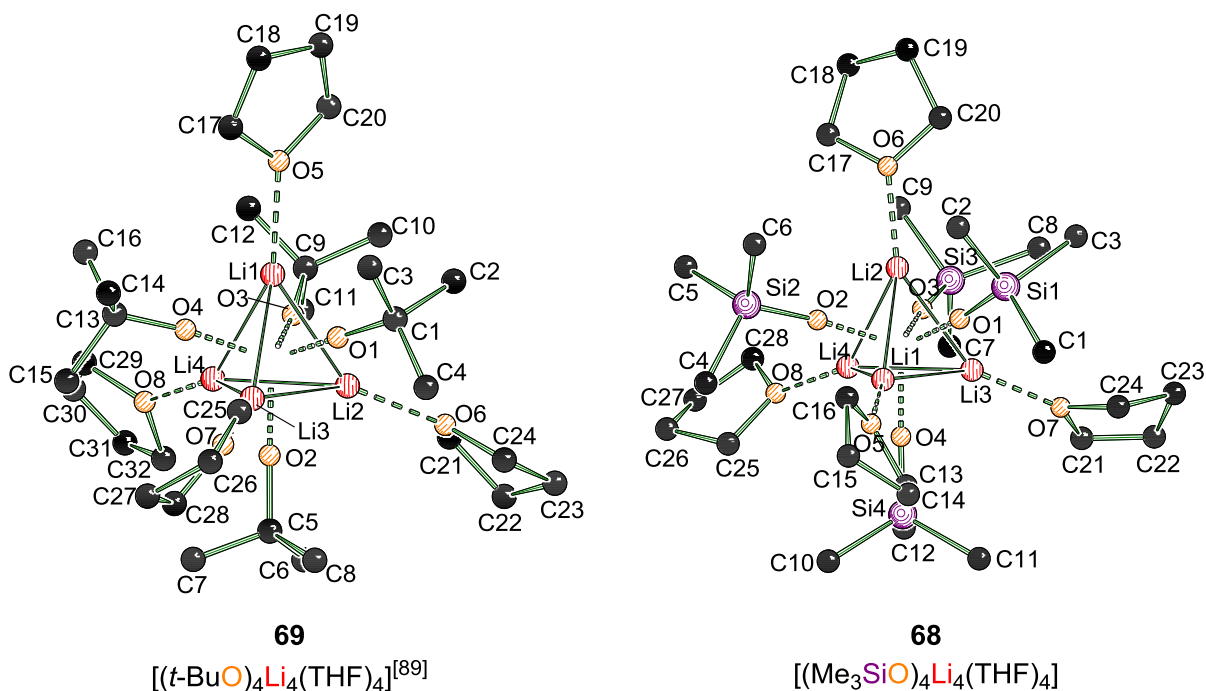


**Schema 4-8:** Darstellung von **68** aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *n*-Butyllithium.

Die Verbindung **68** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet den Lithiumtetraeder  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**68**, Abb. 4-5 rechts), dessen  $\text{Li}_3$ -Seitenflächen jeweils von einem Silanolat überkappt werden. Mit jeder der vier Li-Ecken des Tetramers wechselwirkt ein THF-Molekül. Der Strukturtyp gleicht dem des

von UNKELBACH erhaltenen  $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**69**, Abb. 4-5 links). Dieses konnte er in einer asymmetrischen Einheit zusammen mit  $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_3]$  isolieren.<sup>[89,92]</sup>

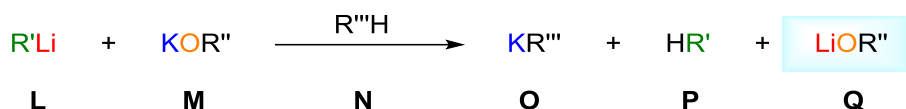
Die Bindungslängen sowie -winkel der beiden Tetraeder weisen große Gemeinsamkeiten auf. So beträgt die Bindungslänge zweier Lithiumzentren etwa 2.523 Å bis 2.585 Å und der Winkel dreier Lithiumzentren liegt zwischen 60.5° und 60.9°. Die Li–O-Bindung des Lithium-*tert*-Butanolat-Aggregats **69** sowie auch die des Lithiumtrimethylsilanolat-Tetraeders **68** beträgt um die 1.945 Å. Auch die O–Li–Li-Bindungswinkel von Verbindung **69** und Verbindung **68** besitzen ähnliche Werte. Beide Aggregate weisen jeweils vier THF-Lösungsmittelmoleküle auf, deren Sauerstoffzentren die Lithiumecken des Tetraeders koordinieren. Auch hier sind die Bindungswinkel der Lithium–Sauerstoff-Wechselwirkung ähnlich, wobei alle vier Li–O(THF)-Bindungen in Verbindung **69** geringfügig länger sind als die in Verbindung **68**.



**Abb. 4-5:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema links von Verbindung **69**  $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ <sup>[89]</sup> im Kristall und rechts von Verbindung **68**  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von **69**: Li1–Li2 2.585(6), Li1–O1 1.945(5), Li1–O5 2.098(6), Li3–Li1–Li2 60.9(2), O1–Li1–Li2 48.53(2), O5–Li1–Li2 140.0(3). Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von **68**: Li2–Li3 2.523(8), Li2–O1 1.945(6), Li2–O6 1.973(6), Li3–Li2–Li4 60.5(2), O4–Li3–Li4 48.2(2), O6–Li2–Li3 140.0(4). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

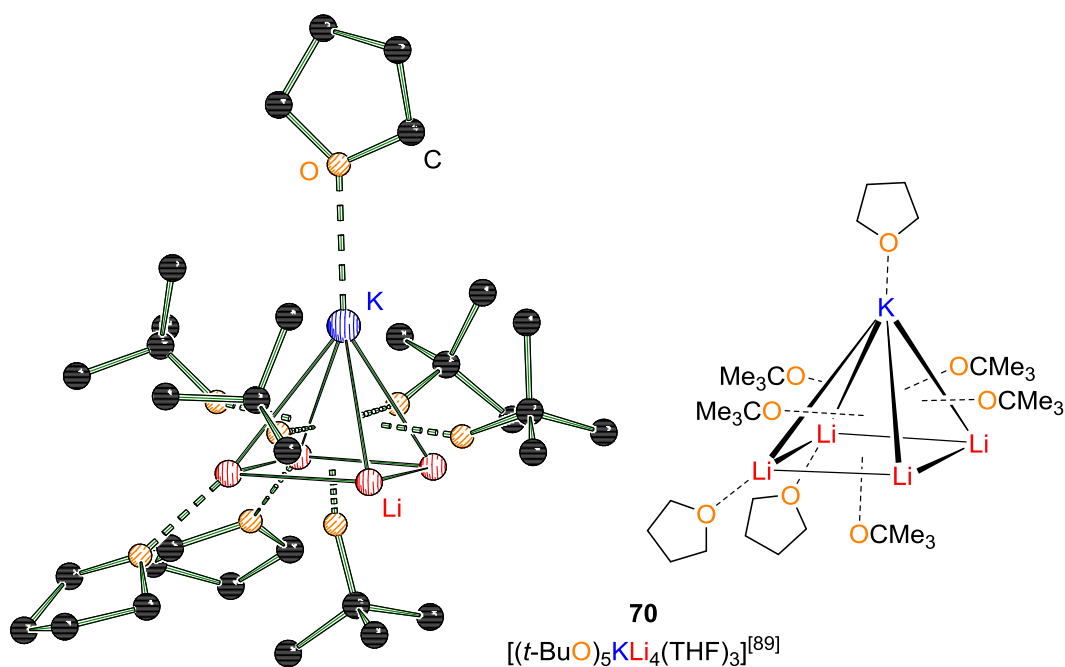
Bei beiden Verbindungen handelt es sich um definierte Lithium-Alkoholat bzw. -Silanolat Aggregate, da kein Kalium in der Struktur enthalten ist. Wie in Schema 4-9 gezeigt, entsteht bei der Reaktion einer Organolithiumverbindung (**L**) und eines Kaliumalkoholats (**M**) mit einem Molekül (**N**), welches ein CH-azides Proton besitzt, das mit Kalium metallierte Molekül (**O**) und

als Nebenprodukte die protonierte Form des Alkyls (**P**) sowie ein Lithiumalkoholat (**Q**). Die Ausbildung solcher definierter Lithiumalkoholatstrukturen ist erwünscht. Der Einbau von Kalium in solche Aggregate führt dazu, dass nicht mehr genug des größeren Alkalimetalls für die Metallierung des Edukts zur Verfügung steht. Kommt es zur Bildung solcher gemischten Lithium-Kalium-Nebenprodukte, ist die Stöchiometrie der gesamten Reaktion unklar.



**Schema 4-9:** Allgemeine superbasische Reaktion unter Ausbildung eines Lithium-Alkoholats als Nebenprodukt.

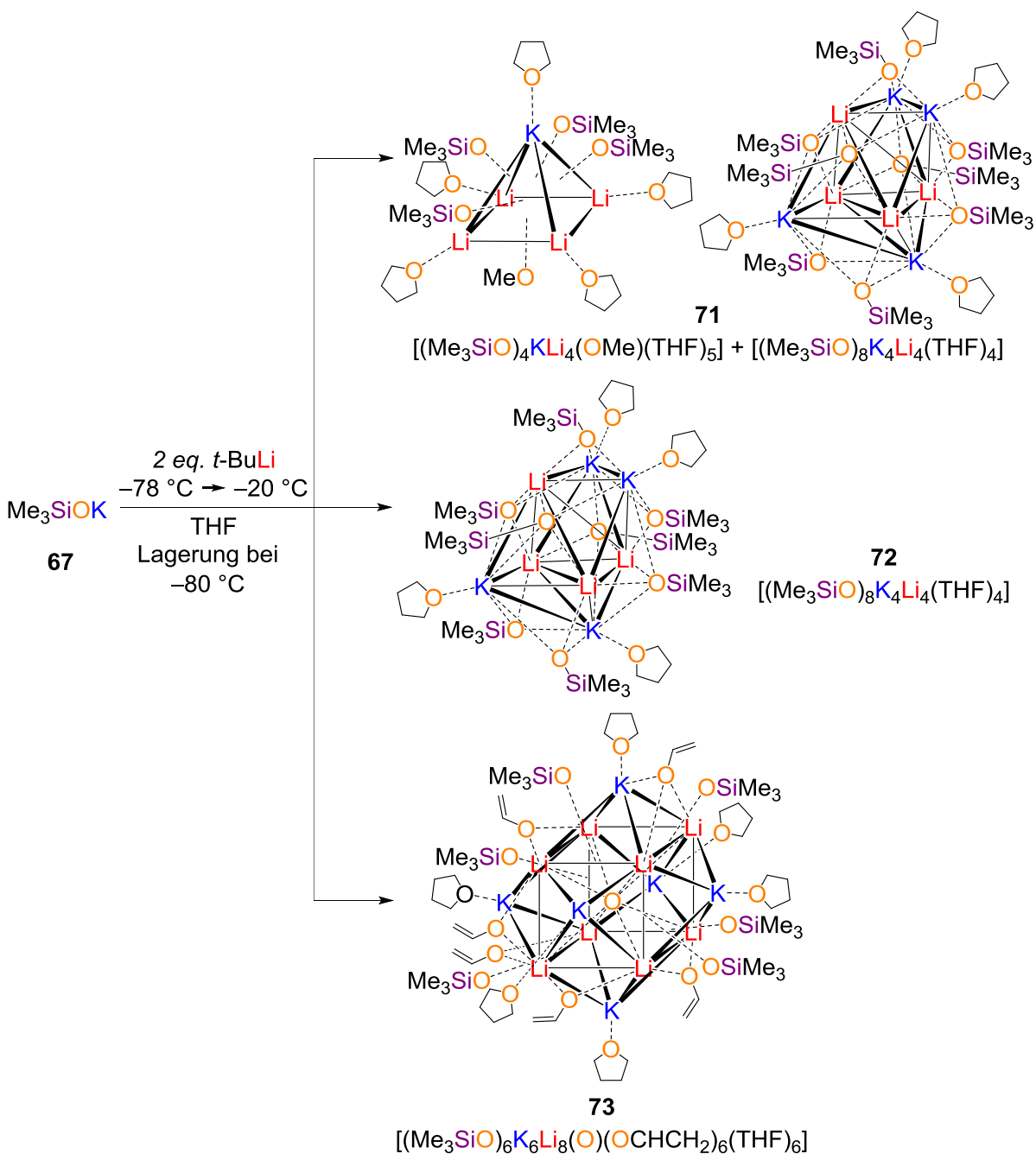
Ein solches gemischtes Nebenprodukt, im weiteren Verlauf oft auch als nicht definiertes Nebenprodukt bezeichnet, wurde von UNKELBACH aus einer Reaktionsmischung aus Dimethylphenethylamin mit der Lochmann-Schlosser-Base (Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *tert*-Butyllithium) isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert.<sup>[89,92]</sup>



**Abb. 4-6:** Molekülstruktur im Festkörper von  $[(t\text{-BuO})_5\text{KLi}_4(\text{THF})_3]$  (**70**).<sup>[89]</sup> Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Das gemischte Aggregat  $[(t\text{-BuO})_5\text{KLi}_4(\text{THF})_3]$  (**70**) besitzt das Strukturmotiv der quadratischen Pyramide, wobei vier Lithiumzentren die Grundfläche bilden und ein Kaliumzentrum die Spitze darstellt. Die  $\text{Li}_2\text{K}$ -Dreiecksflächen sowie die  $\text{Li}_4$ -Fläche werden jeweils von *tert*-Butanolat-Gruppen überkappt. Drei THF-Moleküle wechselwirken mit den Metallzentren, wobei zwei

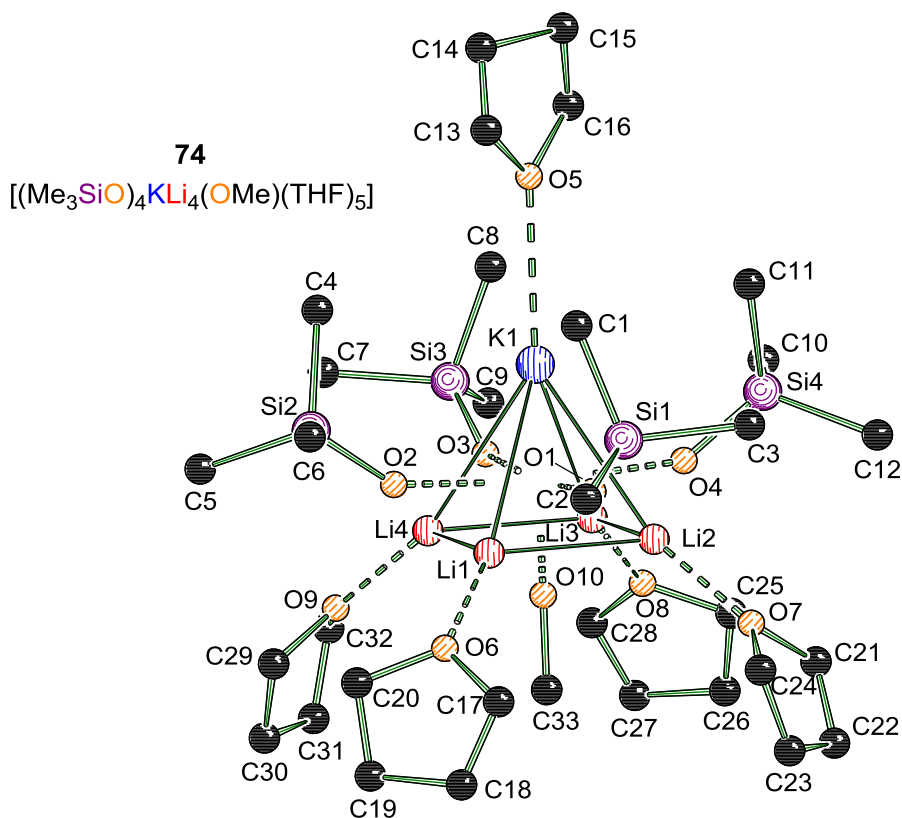
Lithiumzentren keine Koordinationspartner aufweisen. Aus diesem Grund ist die Struktur leicht verzerrt. Das Verhältnis von Lithium zu Kalium beträgt in diesem Aggregat 4:1, wobei fünf *tert*-Butanolat-Moleküle involviert sind. Äquimolare Mengen der Lochmann-Schlosser-Base sollten in diesem Fall nicht ausreichend sein, um das Edukt vollständig zu deprotonieren, da Kalium durch die Ausbildung von nicht definierten Nebenprodukten der Reaktion entzogen wird.



**Schema 4-10:** Darstellung von **71**, **72** und **73** aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *tert*-Butyllithium.

Aus einer Mischung von Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *tert*-Butyllithium konnten in der eigenen Arbeit drei verschiedene Kristallsorten isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden, wie in Schema 4-10 dargestellt.

Zum einen wurden blockförmige, farblose, monokline Kristalle von **71** röntgenkristallographisch charakterisiert, welche in der Raumgruppe  $P2_1/c$  auskristallisieren. Die asymmetrische Einheit des Kristalls besteht aus zwei Molekülen: der quadratischen Pyramide  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{KLi}_4(\text{OMe})(\text{THF})_5]$  (**74**) und einem weiteren gemischten Aggregat  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**72**), welches im nachfolgenden Abschnitt nähere Beachtung finden wird. In Abb. 4-7 ist zunächst einmal nur die  $\text{Li}_4\text{K}$ -Pyramide **74** gezeigt. Aufgrund der Fehlordnungen der THF-Lösungsmittelmoleküle, welche in Abb. 4-7 vernachlässigt wurden, besitzt die Verbindung einen *R*-Wert von über 10%.



**Abb. 4-7:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **74** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: K1–O1 2.808(5), Li1–O1 1.883(12), K1–O5 2.842(6), K1–Li1 3.169(12), K1–Li2 3.169(11), Li1–Li2 2.599(16), Li1–O6 1.972(13), Li1–O10 2.055(12), O5–K1–Li1 144.2(3), Li1–O1–K1 82.5(4), Li2–Li1–Li4 90.0(5), Li3–K1–Li1 70.8(3). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

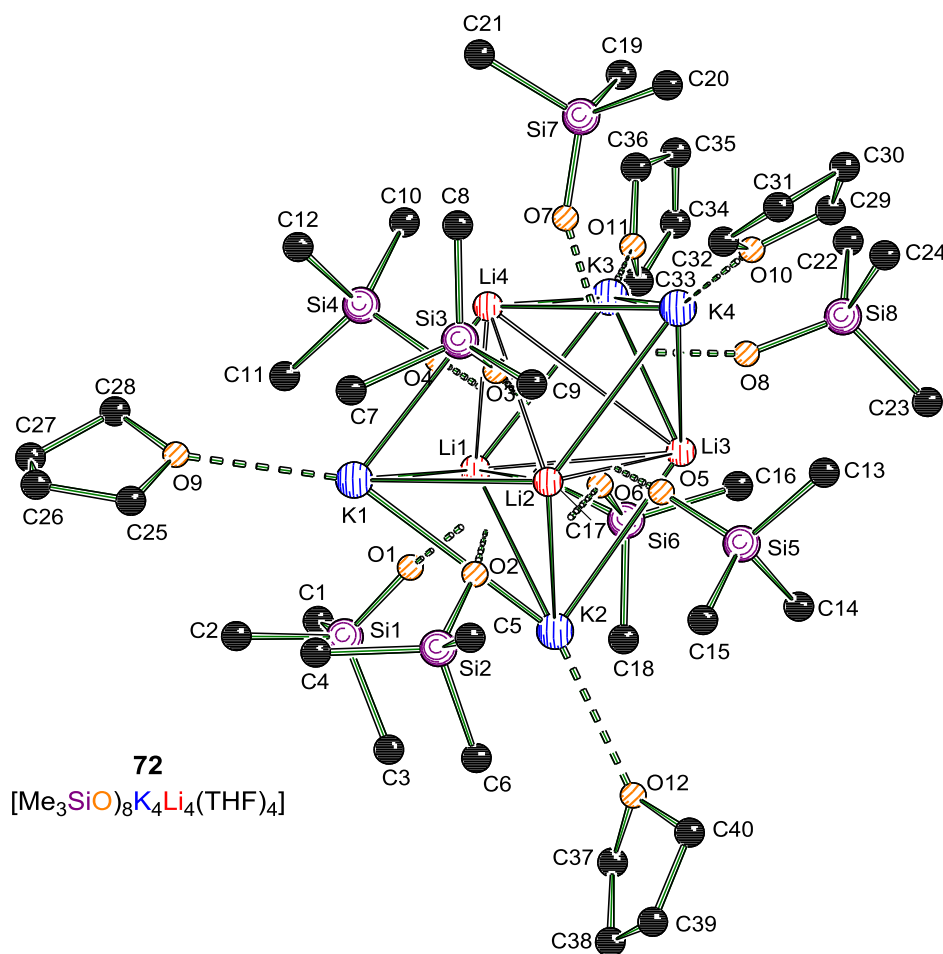
Die hier erhaltene Verbindung **47** ist dem von UNKELBACH isolierten Aggregat **70** strukturell ähnlich. Auch hier wird die Grundfläche von vier Lithiumzentren gebildet, wobei Kalium die

Spitze der Pyramide darstellt. Die vier  $\text{Li}_2\text{K}$ -Seitenflächen sind jeweils von einer Silanolat-Gruppe überkappt. Anders als bei Verbindung **70** sind hier alle Metallzentren von THF-Molekülen koordiniert, wodurch es sich hier nicht um eine verzerrte Pyramide handelt. Die Li–K-Bindungslängen weisen deshalb ähnliche Werte auf (K1–Li1 3.169 Å, K1–Li2 3.169 Å) und auch die Li–Li–Li-Winkel betragen  $90^\circ$ . Die quadratische  $\text{Li}_4$ -Fläche der Pyramide wird von einem Methanolat-Molekül überkappt. Aufgrund der hohen Reaktivität des Gemisches aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *tert*-Butyllithium wurden Bestandteile der Reaktionslösung zersetzt. Die Li1–O10-Bindungslänge beträgt 2.055 Å, wodurch die Bindung länger ist als die des Lithiums zum Silanolat-Sauerstoff (1.883 Å). Bei dieser Verbindung handelt es sich aus zwei Gründen um ein unerwünschtes Nebenprodukt: In die Struktur wurde Kalium eingebaut und die Zersetzungsprodukte beeinflussen die Bildung der Aggregate. Somit wird die Zusammensetzung der Strukturen noch einmal unkalkulierbarer.

Die Verbindung  $[\text{Me}_3\text{SiO}]_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4$  (**72**) konnte nicht nur als Teil der asymmetrischen Einheit des ersten Kristalls erhalten werden, sondern auch als „reine“ Verbindung in farblosen, irregulär geformten Kristallen. Diese kristallisierten im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* aus. Auch hier ist der *R*-Wert aufgrund der Fehlorderungen des THFs leicht erhöht und beträgt 8%.

Bei der Struktur **72** handelt es sich um einen verzerrten Lithiumtetraeder, dessen Seitenflächen jeweils von einem Kaliumzentrum überkappt sind. Die Metalle sind dabei zu gleichen Teilen in dem Aggregat vertreten. Die Silanolat-Sauerstoffe besitzen zwei unterschiedliche Koordinationssphären: Vier der Sauerstoffzentren koordinieren jeweils eine  $\text{LiK}_2$ -Seitenfläche, wohingegen die restlichen vier Trimethylsilanolate mit je einer  $\text{Li}_2\text{K}_2$ -Seitenfläche wechselwirken. Daraus resultieren für jedes Kaliumzentrum fünf Sauerstoffkontakte, einschließlich der Koordination der THF-Moleküle, und für jedes Lithiumzentrum drei Sauerstoffkontakte. Der Li1–Li3-, bzw. Li1–Li4-Abstand beträgt 3.288 Å bzw. 3.270 Å. Die Li3–Li4-Bindung besitzt dagegen eine Länge von 3.818 Å, wodurch die Verzerrung des Tetraeders noch einmal deutlich wird. Dieser Unterschied ist auch in den Bindungswinkeln wiederzufinden: Der Winkel Li4–Li1–Li3 beträgt  $71.2^\circ$ , wohingegen Li3–Li4–Li1 einen Winkel von  $54.6^\circ$  aufweist. Die Kaliumzentren befinden sich nicht genau zentral über den  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen. Die Bindungslängen zwischen K1 und den jeweiligen Lithiumzentren betragen: K1–Li1 3.155 Å, K1–Li2 3.096 Å und K1–Li4 3.404 Å. Die Sauerstoffzentren der Silanolate befinden sich fast mittig über den  $\text{Li}_2\text{K}_2$ -Seitenflächen, was sich in den

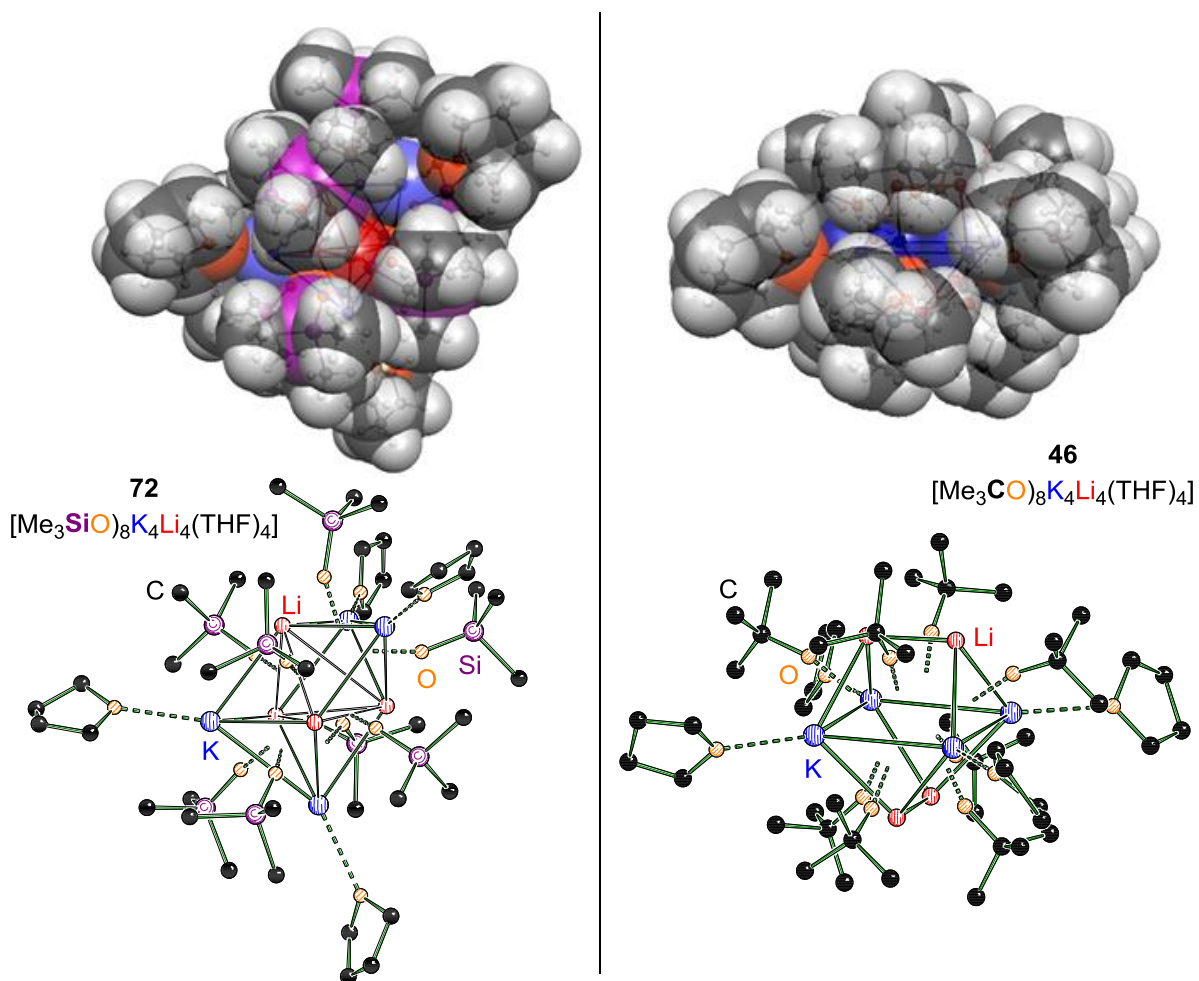
Bindungslängen widerspiegelt: Li2–O5 1.901 Å, Li3–O5 1.886 Å, K2–O5 2.898 Å, K4–O5 3.029 Å.



**Abb. 4-8:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **72** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: K1–O1 2.657, K1–O9 2.710(3), K2–O12 2.790(3), K3–O11 2.760(5), K4–O10 2.821(19), Li2–O5 1.901(8), Li3–O5 1.886(9), K2–O5 2.898(3), K4–O5 3.029(3), Li1–Li3 3.288(11), Li1–Li4 3.270(12), Li3–Li4 3.818(11), K1–Li1 3.155(9), K1–Li2 3.096(7), K1–Li4 3.404(8), K1–K2 3.960(2), O1–K1–O9 136.70(6), O7–K4–O10 127.40(9), K2–O5–K4 144.79(12), Li4–Li1–Li3 71.2(3), Li3–Li4–Li1 54.6(2). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Stöchiometrie des gemischten Aggregats **72** gleicht der von UNKELBACH charakterisierten Struktur von  $[t\text{-BuO}]_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4$  (**46**, siehe Abb. 4-9), welche er aus einer Mischung aus Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *n*-Butyllithium erhielt.<sup>[92]</sup> Sie besaß ein „Brustharnisch“ Strukturmotiv: Die vier Kaliumzentren sind dabei in einer Ebene angeordnet.<sup>[91]</sup> Die Lithiumzentren bilden zusammen mit dieser K<sub>4</sub>-Ebene einen sogenannten verdrehten Doppelkeil, da die zwei Li<sub>2</sub>-Kanten über der Ebene in einem 90° Winkel zueinander angeordnet sind. Die LiK<sub>2</sub>- bzw. Li<sub>2</sub>K<sub>2</sub>-Flächen werden jeweils von einer der acht *tert*-Butanolat-Gruppen überkappt. Auch hier wird jedes Kaliumzentrum von einem THF-Lösungsmittelmolekül

koordiniert. Somit ergibt sich dieselbe Anzahl von Sauerstoffkontakten der Metalle wie auch in Verbindung **72**.



**Abb. 4-9:** Molekülstrukturen und Kalottenmodelle von Verbindung **72** (links) und **46** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Da es keine Unterschiede bezüglich der Koordinationszahlen in den beiden Verbindungen gibt, wurde ein Kalottenmodell erstellt, um die räumliche Anordnung unter Einbezug der Van-der-Waals Radien vergleichen zu können (siehe Abb. 4-9). Die K–O-Bindungslängen in den Strukturen **46** und **72** sind beinahe identisch. In Verbindung **72** beträgt der Abstand zwischen dem Kaliumzentrum und dem Sauerstoffzentrum der Silanolat-Gruppe 2.657 Å und in Verbindung **46** weist die K–O-Bindung der *tert*-Butanolat-Gruppe eine Länge von 2.698 Å auf. Auch die THF-Moleküle befinden sich in fast identischem Abstand: 2.710 Å sind es in Verbindung **72** und 2.767 Å in Verbindung **46**. Verbindung **46** wirkt bei Betrachtung des Kalottenmodells an der Oberfläche sterisch sehr dicht gepackt, auch wenn einzelne Lücken

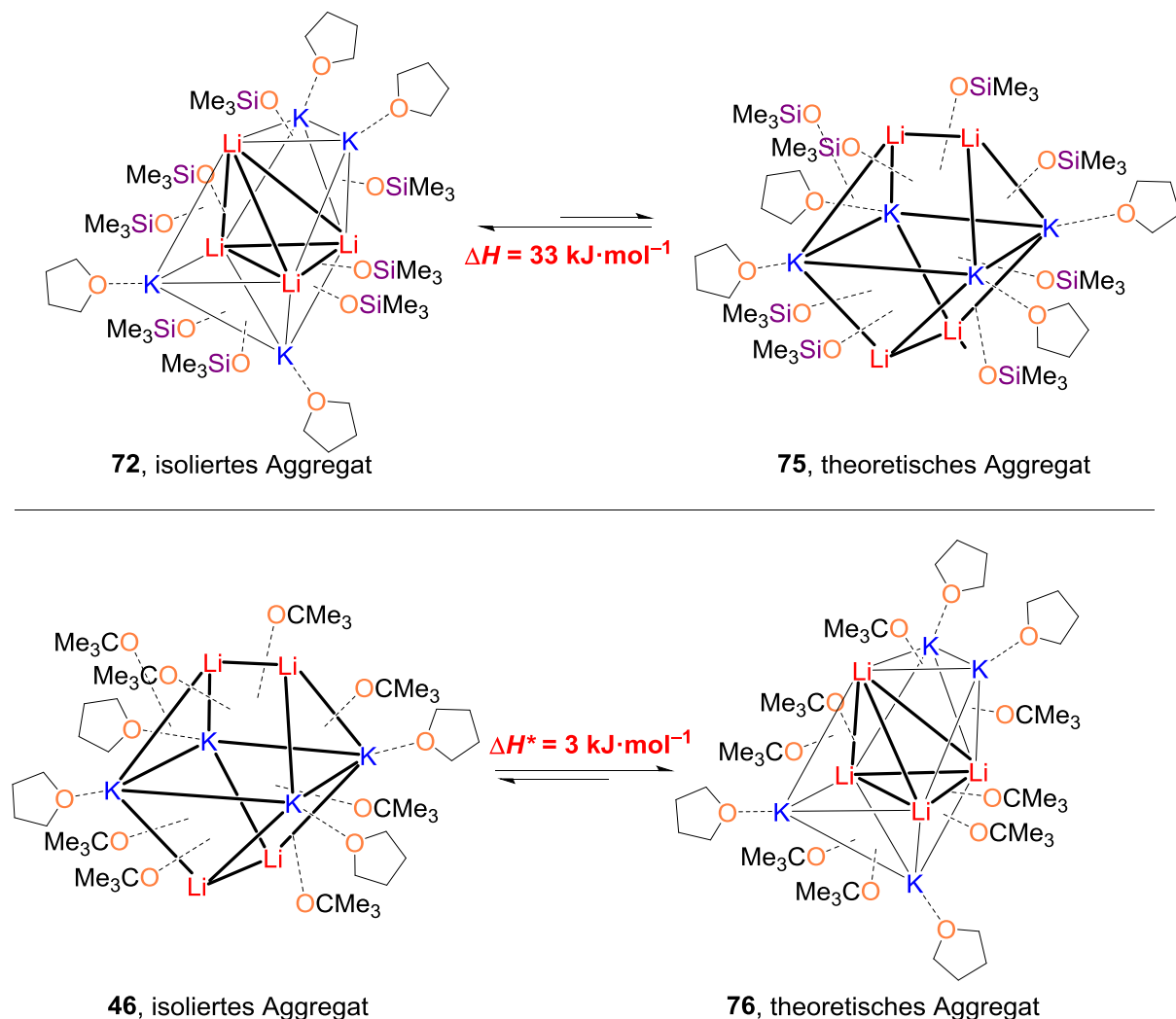
erkennbar sind, durch welche die Kaliumzentren im Inneren zu sehen sind. Verbindung **72** wirkt dagegen weniger überfrachtet.

Um herauszufinden, ob der jeweils andere Strukturtyp von den Reaktionskomponenten ausgebildet werden könnte, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei wurden die Daten, die über die kristallographischen Untersuchungen ermittelt werden konnten, verwendet. Es wurde zunächst die Energie der experimentell erhaltenen Strukturen ermittelt, um dann einen Silicium-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Silicium-Austausch durchzuführen und die Strukturen mit der jeweils anderen Atomsorte zu berechnen (siehe Schema 4-11). Für diese quantenchemischen Berechnungen wurde das Hybridfunktional RM062X und der Basissatz 6-31+G(d) verwendet. Bei dem Hybridfunktional handelt es sich um ein Funktional der Minnesota-Familie.<sup>[96]</sup> Dieses ist nach RAMACHANDRAN und KOLLER besser geeignet für die Beschreibung von Lithiumorganylen als das häufig verwendete Funktional B3LYP.<sup>[97]</sup>

Der energetische Unterschied zwischen den beiden berechneten siliciumhaltigen Aggregaten **72** und **75** betrug  $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des auch als Molekülstruktur isolierten Aggregats **72**. Hierbei bilden die Lithiumzentren die Grundstruktur. Die Kaliumzentren befinden sich über den  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen und werden von THF-Molekülen koordiniert. In Verbindung **75** ist Kalium maßgeblich an der Ausbildung des Grundgerüsts beteiligt, da es die zentrale  $\text{K}_4$ -Ebene aufspannt. Da die Metallzentren in beiden Verbindungen gleich viele Koordinationspartner besitzen, könnte hier der entscheidende Unterschied für die Energiedifferenz liegen. Für die Berechnung des Energieunterschieds der *tert*-butanolathaltigen Aggregate **46** und **76** wurden die Enthalpien ohne vorherige Nullpunktskorrektur verwendet. Die Rechenleistung reichte für das Aggregat **46** nicht aus, um eine vollständige Frequenzanalyse mit dem gegebenen Hybridfunktional RM062X und dem Basissatz 6-31+G(d) durchzuführen. Dass die optimierte Struktur ein energetisches Minimum besitzt, konnte über eine Frequenzanalyse ermittelt werden, bei der ein niedrigerer Basissatz verwendet wurde. Die Aggregate **46** und **76** sind energetisch sehr ähnlich, sodass Aggregat **76** nur um  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (\*) bevorzugt ist, was hier vernachlässigbar ist. Somit könnte es theoretisch möglich sein, auch Verbindung **76** aus einem Gemisch von Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und einem Lithiumalkyl in THF zu isolieren.

---

\*Enthalpie ohne Nullpunktskorrektur

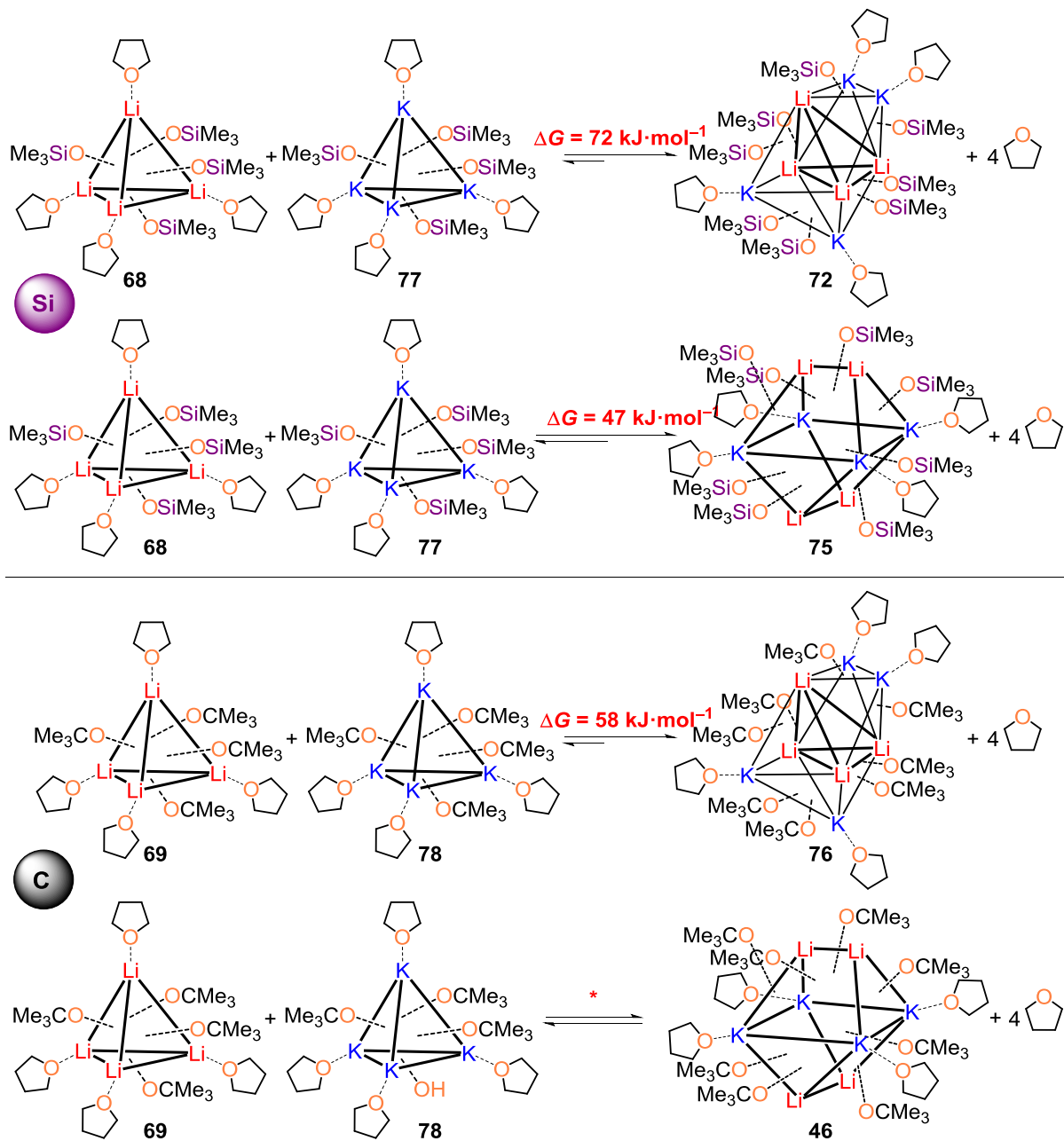


**Schema 4-11:** Berechnete Energien der isolierten (**72**, **46**), bzw. theoretischen Aggregate (**75**, **76**); RM062X/6–31+G(d).

Des Weiteren wurde überprüft, ob die Bildung eines  $K_4Li_4$ -Aggregates energetisch bevorzugt ist gegenüber den monometallischen Tetrameren. Hierzu wurden isodesmische Reaktionen aufgestellt und die freie Enthalpie der einzelnen Komponenten mittels quantenchemischen Berechnungen über das Hybridfunktional RM062X und den Basissatz 6–31+G(d) ermittelt. Im Folgenden werden ausschließlich die Ergebnisse der ersten drei in Abb. 4-12 gezeigten isodesmischen Reaktionen diskutiert, da keine Frequenzrechnung mit dem gewählten Hybridfunktional und Basissatz für Verbindung **46** vorlagen. In allen Fällen liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite der gemischten  $K_4Li_4$ -Verbindungen. Dabei liegt der Energieunterschied ( $\Delta G$ ) zwischen  $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Kaliumzentren im Tetramer nur drei Sauerstoffkontakte besitzen, wohingegen es in den gemischten Aggregaten fünffach koordiniert ist. Auch ist die Zahl der

\*Enthalpie ohne Nullpunktskorrektur

elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren in den  $K_4Li_4$ -Strukturen höher als in den monometallischen Tetraedern.

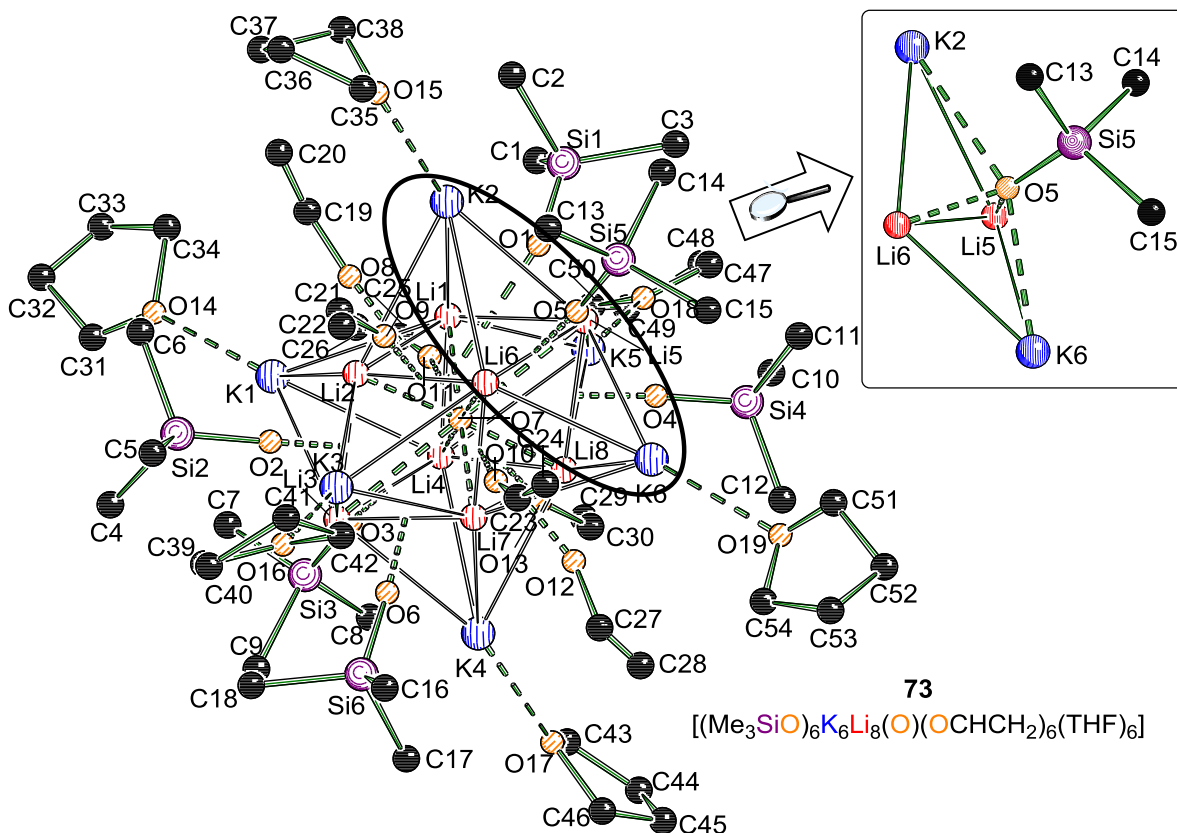


**Schema 4-12:** Isodesmische Reaktionen der monometallischen Spezies zu bimetallicen Aggregaten; RM062X/6–31+G(d).

Aus der Reaktionsmischung aus Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *tert*-Butyllithium konnte noch eine dritte Kristallsorte als farblose Blöcke isoliert werden. Sie kristallisierten in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wurden aber in der Raumgruppe  $P1$  gelöst, da dadurch ein besserer  $R$ -Wert erhalten werden konnte. In der asymmetrischen Einheit befindet sich das gesamte Molekül.

\*Keine freie Energie gegeben aufgrund von fehlender Frequenzrechnung

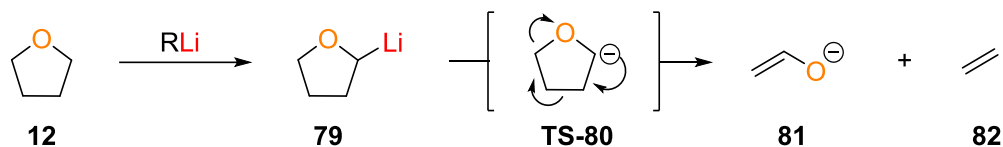
Aufgrund der Tatsache, dass es sich auch hier um ein nicht gewünschtes Nebenprodukt handelt, bei dem zusätzlich verschiedene Zersetzungsprodukte in die Struktur eingebaut sind, wurde die Messung abgebrochen, wodurch hier nur eine 77%ige Vollständigkeit der Daten gegeben ist. Daher werden sowohl Bindungslängen wie auch -winkel nicht angegeben und diskutiert. Der FLACK-Parameter beträgt 0.5, da das Aggregat **73** hier in der chiralen und nicht in der eigentlichen zentrosymmetrischen Raumgruppe gelöst wurde.



**Abb. 4-10:** Molekülstruktur von Verbindung **73** im Festkörper. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Struktur **73** setzt sich aus einem Lithium-Würfel zusammen, dessen  $\text{Li}_4$ -Flächen von je einem Kaliumzentrum überkappt sind. So liegt ein Kalium- zu Lithiumverhältnis von 6:8 vor. In der Mitte des Würfels ist ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion eingelagert, welches vermutlich aus dem Luftsauerstoff durch die lange Lagerzeit des Schlenks in die Probe diffundiert ist. Jedes Kaliumzentrum wird von einem THF-Molekül koordiniert, wie es auch schon zuvor bei Verbindung **72** und **74** der Fall war. Die  $\text{K}_2\text{Li}_2$ -Flächen werden von Silanolaten (siehe Vergrößerung in Abb. 4-10) und auch Ethanolaten überkappt. Die Ethanolate entstehen durch die Zersetzung von THF, wie in Schema 4-13 gezeigt. Falls es auch während der Reaktion zur Zersetzung des Lösungsmittels

durch die superbasische Mischung aus Kaliumtrimethylsilanolat und Organolithiumverbindungen kommt, wird es kaum möglich sein, die genaue Stöchiometrie aufgrund der vielen Nebenprodukte zu klären. Insbesondere das variierende K:Li-Verhältnis der Nebenprodukte erschwert diese Aufgabe.



**Schema 4-13:** Zersetzung von THF (12) in Anwesenheit eines Lithiumalkyls.<sup>[98]</sup>

In allen hier gezeigten kaliumhaltigen Nebenprodukten werden die Kaliumzentren von je einem THF-Lösungsmittelmolekül koordiniert. Dies könnte auch bei einer reaktiven Spezies der Fall sein. Diese Vermutung wird von der Tatsache untermauert, dass auch bei der möglichen reaktiven Spezies von UNKELBACH Kalium in der Struktur außen zu finden ist, wo es von THF-Lösungsmittelmolekülen koordiniert wird. Die Energie, die zum Austausch eines Etherliganden gegen beispielsweise Toluol benötigt wird, ist sehr gering. UNKELBACH berechnete einen solchen Austausch für die von ihm entdeckte reaktive Spezies. Hier betrug die Energie, die für den Ligandenaustausch  $\text{Me}_2\text{O} \rightarrow \text{Toluol}$  benötigt wird, nur  $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[89]</sup> Über diesen Ligandenaustausch könnte das Molekül über die Vorkoordination des Kaliumzentrums in die räumliche Nähe des Carbanions gebracht werden, wo es zur Deprotonierung kommt.

**Tab. 4.3:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **68** und **71**.

Verbindung	<b>68</b>	<b>71</b>
Empirische Formel	$C_{28}H_{68}Li_4O_8Si_4$	$C_{73}H_{179}K_5Li_8O_{22}Si_{12}$
Formelmasse / $g \cdot mol^{-1}$	672.94	1997.25
Temperatur / K	173	173
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ / Å	20.3421(14)	16.9979(7)
$b$ / Å	10.7413(5)	16.9979(7)
$c$ / Å	21.0670(16)	43.798(3)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	112.664(9)	90.10(10)
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	4247.7(5)	12654.5(11)
Formeleinheit pro Zelle $Z$	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.052	1.048
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $mm^{-1}$	0.176	0.337
$F(000)$	1472.0	4320.0
Kristallgröße / $mm^3$	$0.21 \times 0.15 \times 0.22$	$0.05 \times 0.05 \times 0.05$
Messbereich $2\theta$ / °	4.19 bis 50	4.386 bis 50
Index-Breite	$-24 \leq h \leq 24$ $-12 \leq k \leq 12$ $-25 \leq l \leq 24$	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-52 \leq l \leq 52$
Gemessene Reflexe	46058	80446
Unabhängige Reflexe	7469 [ $R_{int} = 0.0673$ , $R_{sigma} = 0.0436$ ]	22024 [ $R_{int} = 0.0904$ , $R_{sigma} = 0.0768$ ]
Daten / Restraints / Parameter	7469 / 0 / 409	22024 / 99 / 1146
Goodness-of-fit an $F^2$	1.134	1.092
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0710$ $wR_2 = 0.1920$	$R_1 = 0.1012$ $wR_2 = 0.2743$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0931$ $wR_2 = 0.2057$	$R_1 = 0.1460$ $wR_2 = 0.3119$
Restelektronendichte / $e \text{ Å}^{-3}$	0.43/−0.33	1.57/−0.32

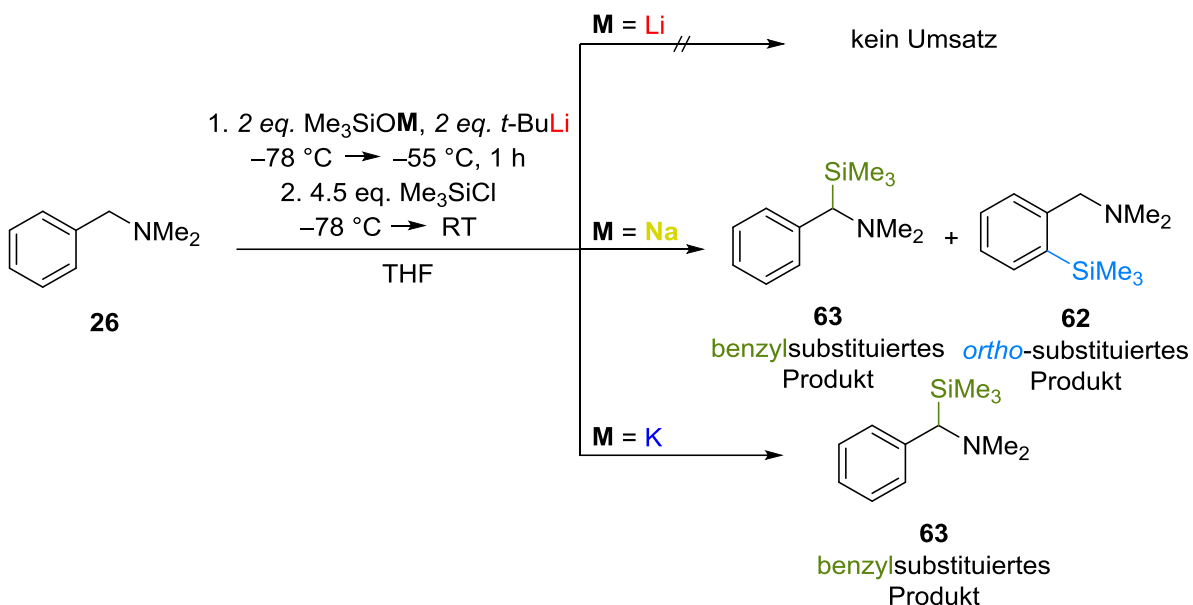
**Tab. 4.4:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **72** und **73**.

Verbindung	<b>72</b>	<b>73</b>
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>104</sub> K <sub>4</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>120</sub> K <sub>6</sub> Li <sub>8</sub> O <sub>19</sub> Si <sub>6</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1186.11	1533.16
Temperatur / K	173	173
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> / Å	13.9966(5)	13.4104(15)
<i>b</i> / Å	22.8582(8)	13.4700(15)
<i>c</i> / Å	44.793(2)	13.8314(14)
$\alpha$ / °	90	118.487(11)
$\beta$ / °	90	94.653(9)
$\gamma$ / °	90	95.912(10)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	14330.9(10)	2159.9(5)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	8	1
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.099	1.179
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.424	0.439
<i>F</i> (000)	5120.0	819.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.29 × 0.24	0.28 × 0.27 × 0.25
Messbereich 2 $\theta$ / °	4.368 bis 51.998	4.608 bis 50
Index-Breite	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -55 ≤ <i>l</i> ≤ 55	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	189441	15657
Unabhängige Reflexe	14062 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1146, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0569]	11650 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0476, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.1438]
Daten / Restraints / Parameter	14062/470/821	11650/3/862
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.131	0.947
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0796 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1756	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0874 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2400
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1202 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1933	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1841 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3467
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.47/-0.56	0.92/-0.58
FLACK Parameter	–	0.5(2)*

\*sehr schlechte Daten, nicht aussagekräftig

#### 4.3.4 Zwischenfazit I

Anhand des Testmoleküls *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), welches in Anwesenheit der Lochmann-Schlosser-Base in benzylicher Position metalliert wird, sodass sich das thermodynamisch begünstigte Produkt **63** bildet, wurden die superbasischen Eigenschaften von Alkalimetalltrimethylsilanolaten in Kombination mit Organolithiumverbindungen getestet. Im Nachfolgenden wird exemplarisch auf Mischungen aus *tert*-Butyllithium und dem jeweiligen Silanolat eingegangen.



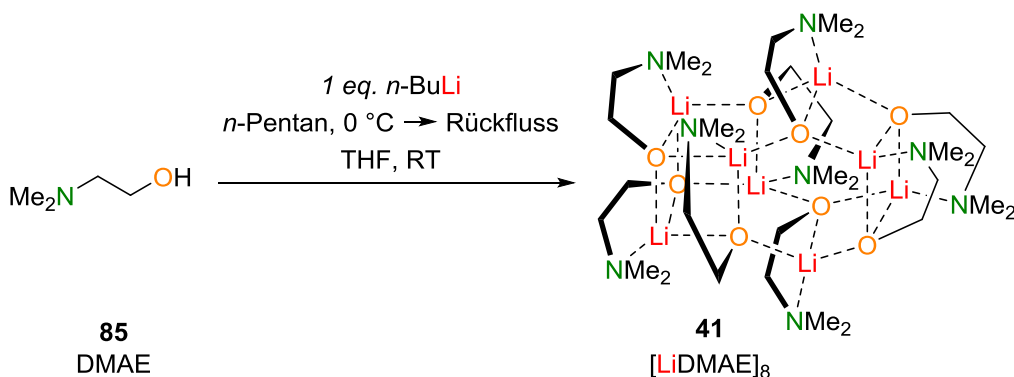
**Schema 4-14:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetalltrimethylsilanolat (**65-67**).

Schema 4-14 zeigt die isolierten Produkte der jeweiligen Reaktionen bei Zugabe von *tert*-Butyllithium in THF. Eine Kombination von *tert*-Butyllithium und Lithiumtrimethylsilanolat (**65**) führte zu keiner Produktbildung. Lediglich das Edukt konnte nach Zugabe der monometallischen Mischung reisoliert werden, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass sich in der Reaktionslösung nur unreaktive Aggregate bildeten. Die bimetallische Mischung aus Natriumtrimethylsilanolat (**66**) und dem Lithiumalkyl dagegen war reaktiv genug, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu metallieren. Jedoch wurden sowohl das kinetische, in *ortho*-Position substituierte Produkt **62** als auch das thermodynamische, in benzylicher Position silylierte Produkt **63** erhalten. Mit dem Einsatz des weichen Kaliumsilanolats **67** in Verbindung mit einer Organolithiumverbindung konnte schließlich selektiv das gewünschte benzylylsubstituierte Produkt (**63**) gezielt unter vollständigem Umsatz synthetisiert werden. Somit nimmt die Reaktivität der Reaktionsmischung mit zunehmendem Ionenradius des

zweiten Metalls zu. Dies lässt darauf schließen, dass die gebildeten Aggregate, welche das weichere Kaliumzentrum enthalten, die elektronische Struktur des Carbanions stark beeinflussen und auch die Anordnung der einzelnen Komponenten in der Struktur die räumliche Annäherung des zu metallierenden Produkts möglich machen, wodurch die Aktivierungsbarrieren zur Deprotonierung herabgesetzt werden.

#### 4.4 Dimethylaminoethanolate in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien

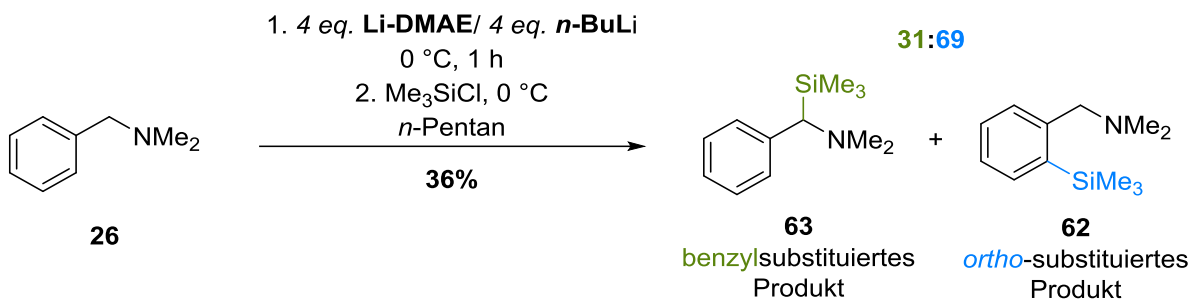
Es wurden bereits viele Studien von GROS, CAUBÈRE und FORT durchgeführt, in denen sie Lithium- oder Natriumdimethylaminoethanolat in Verbindung mit *n*-Butyllithium einsetzten. Sie fanden heraus, dass sich diese Reaktionsmischungen wie eine Superbase verhalten. Dies zeigten sie an verschiedenen Molekülen.<sup>[61,72,74,75,99]</sup> Im nun folgenden Kapitel werden die Mischungen aus Organolithiumverbindung und Lithium-, Natrium- oder Kaliumdimethylaminoethanolat [Li-DMAE (**29**), Na-DMAE (**83**) oder K-DMAE (**84**)] auf das Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) angewendet. Im Vergleich zu dem in der Lochmann-Schlosser-Base verwendeten *tert*-Butanolat besitzt DMAE [Dimethylaminoethanolat (**85**)] eine zusätzliche koordinierende Gruppe. Diese soll verhindern, dass polare Lösungsmittelmoleküle wie THF oder Diethylether in die Strukturen der reaktiven Spezies sowie auch der Nebenprodukte eingebaut werden, um die Reaktion somit lösungsmittelunabhängig ablaufen zu lassen. Die Löslichkeit der Alkoholate in unpolarem Lösungsmittel soll somit verbessert werden. ANDREWS *et al.* zeigten bereits, dass unter Anwesenheit von THF ein lösungsmittelfreies Li-DMAE-Oktamer gebildet wird, wie in Schema 4-15 dargestellt.<sup>[76]</sup>



**Schema 4-15:** Darstellung von  $[\text{LiDMAE}]_8$  (**41**) aus DMAE (**85**) und *n*-Butyllithium in Anwesenheit von THF.

#### 4.4.1 Lithiumdimethylaminoethanolat (29)

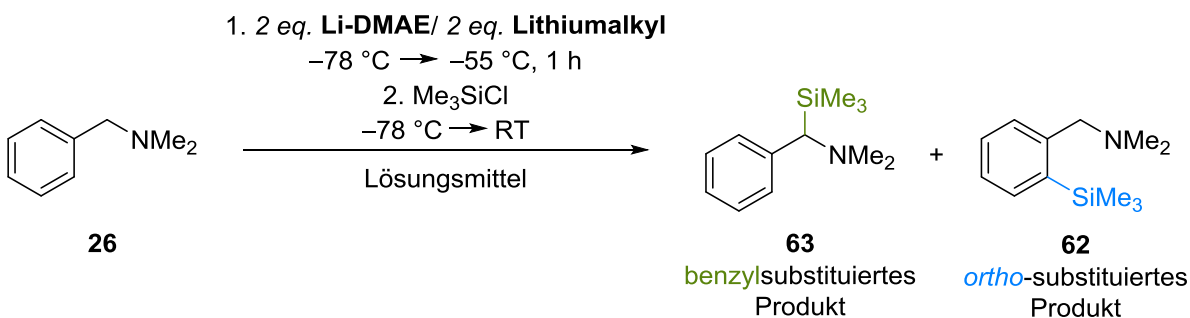
Die Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) wurde zunächst unter denselben Bedingungen durchgeführt, wie in der von GROS *et al.* publizierten Versuchsvorschrift zur Deprotonierung von 2-Methoxypyridin (31).<sup>[69]</sup>



**Schema 4-16:** Reaktion einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Li-DMAE (29) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) unter Angabe des Umsatzes und des Produktverhältnisses.

Hierbei konnte nur ein Umsatz von 36% erzielt werden bei einer schlechten Selektivität von 31:69 (benzyl:*ortho*). Somit wurde vermehrt das *ortho*-substituierte Produkt 62 gebildet, wonach die Reaktivität der *n*-BuLi-Li-DMAE-Mischung zu gering ist, um selektiv das benzylsubstituierte Produkt 63 zu erhalten.

Im Folgenden wurden verschiedene Lithiumalkyle in Kombination mit Li-DMAE (29) getestet und dabei niedrigere Temperaturen verwendet, wobei die Reaktionen jeweils in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt wurden. Würden bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln zu hohe Temperaturen gewählt werden, käme es zu unerwünschten Nebenreaktionen – die Zersetzung jener Lösungsmittelmoleküle. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tab. 4.5 gezeigt.



**Schema 4-17:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Li-DMAE (29) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (26).

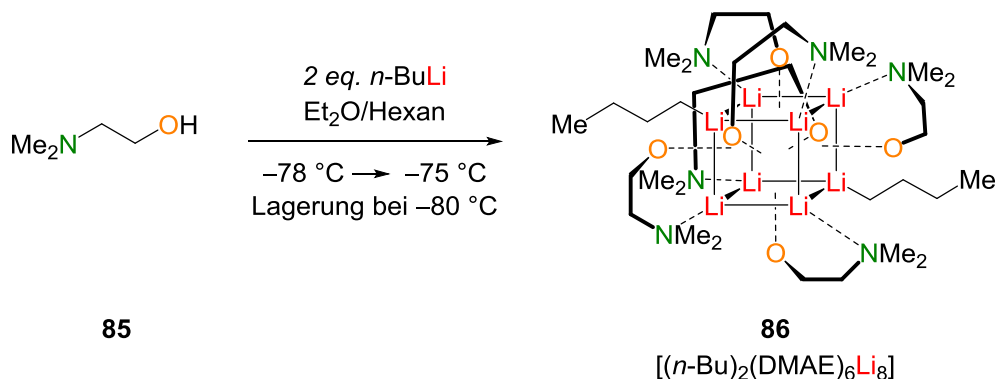
Bei tiefen Temperaturen fand nur bei der Verwendung der Mischung von *tert*-Butyllithium mit Li-DMAE (**29**) eine Metallierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) statt (siehe Tab. 4.5). Alle anderen Gemische waren weder basisch noch reaktiv genug, um unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die erwarteten Produkte des Amins **26** zu bilden. Wurde THF als Lösungsmittel verwendet, wurde auch hier ein geringer Umsatz mit schlechter Selektivität erzielt. Fand die Reaktion in Diethylether oder *n*-Pentan statt, wurde selektiv nur ein Produkt gebildet. Jedoch handelt es sich hierbei um das *ortho*-substituierte kinetische Produkt **62**, welches nicht dem unter superbasischen Bedingungen gebildeten benzylsubstituierten *N,N*-Dimethylbenzylamin (**63**) entspricht.

**Tab. 4.5:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Li-DMAE (**29**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

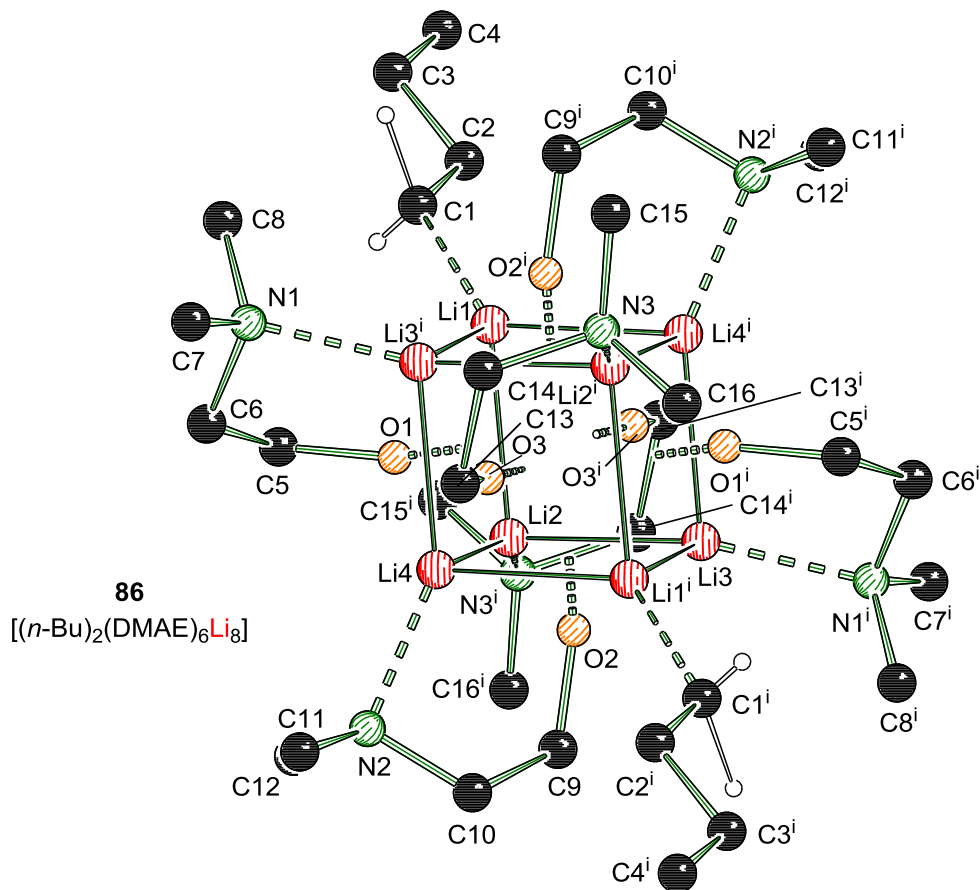
	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	27	35:65	98	0:100	37	0:100
<b>sec-BuLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<b><i>i</i>-PrLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<b>TMSCH<sub>2</sub>Li</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<b><i>n</i>-BuLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<b>MeLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<b>PhLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-

Es zeigt sich, dass auch unter diesen Bedingungen die Reaktivität der neuartigen Mischungen zu gering ist, um das benzylsubstituierte Produkt zu bilden. Dass die Reaktionsmischung aus *n*-Butyllithium und Li-DMAE (**29**) bei anderen Molekülen superbasische Eigenschaften besitzt, konnte, wie zuvor erwähnt, schon mehrfach gezeigt werden. Aus diesem Grund muss eine reaktive Spezies entstehen, welche in der Lage ist, beispielsweise 2-Methoxypyridin in C6-Position zu deprotonieren. Versuche, diese reaktive Spezies in der Vergangenheit zu isolieren und charakterisieren, scheiterten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristallisationsbedingungen dahingehend optimiert, dieses Ziel zu erreichen. Dabei wurde Anstelle der zuvor eingesetzten Lösungsmittelkombination aus THF und *n*-Pentan eine Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan eingesetzt. Des Weiteren wurden die Komponenten nicht bis zum Rückfluss erhitzt, sondern es wurde bei tiefen Temperaturen zwischen  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  gearbeitet. Die Kristallisation dieses Reaktionsgemisches lief bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur sehr langsam ab, jedoch konnten nach 90 Tagen farblose, blockförmige Kristalle von **86** isoliert und

röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Der erreichte *R*-Wert lag jedoch nur bei 11%. Auf die Ursachen wird im Verlauf dieses Kapitels noch einmal detailliert eingegangen.

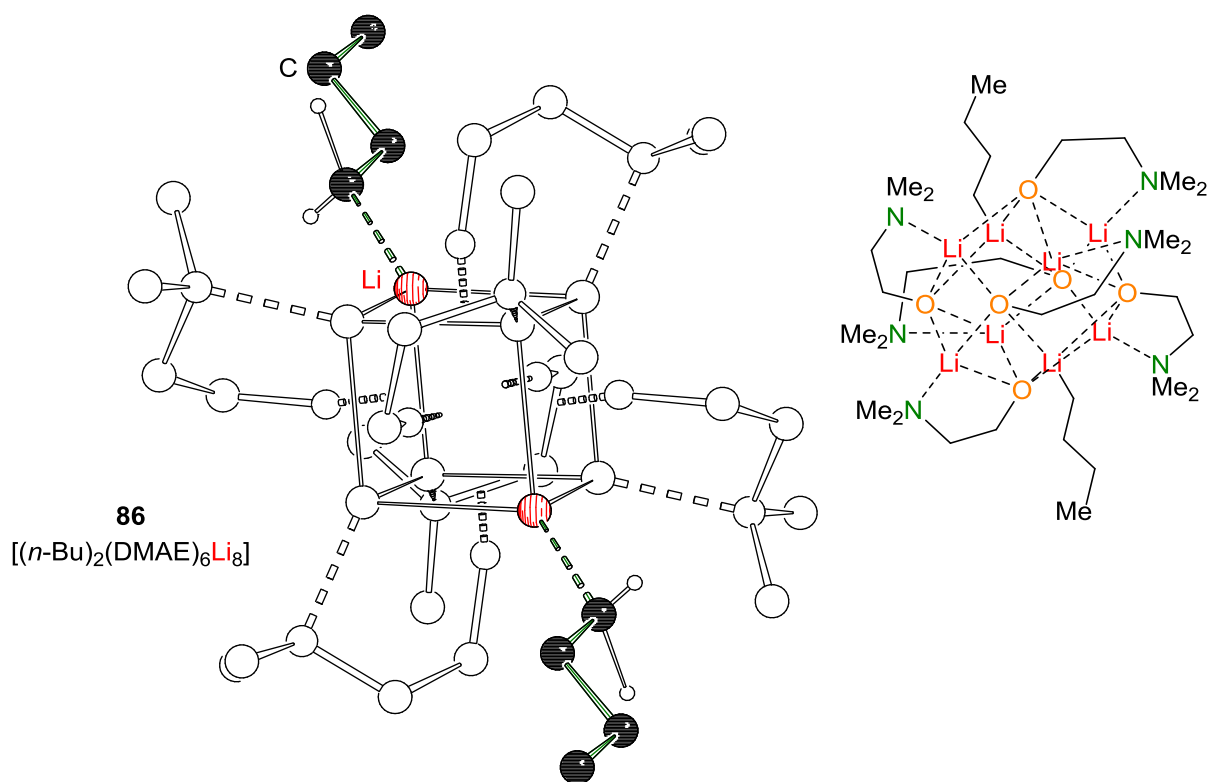


**Schema 4-18:** Darstellung von  $[(n\text{-Bu})_2(\text{DMAE})_6\text{Li}_8]$  (**86**) aus *n*-Butyllithium und DMAE (**85**).



**Abb. 4-11:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **86** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Li1–Li2 2.525(8), Li1–Li3<sup>i</sup> 2.539(7), Li1–Li4<sup>i</sup> 2.506(7), Li1–C1 2.131(6), Li1–O1 2.071(6), Li2–O1 1.890(6), Li2–N3<sup>i</sup> 2.061(6), Li3<sup>i</sup>–O1 1.974(7), Li4–O1 1.946(6), Li3<sup>i</sup>–Li1C1 124.7(3), Li1–C1–C2 129.3(3). Symmetrieoperation: *i* = 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*. Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

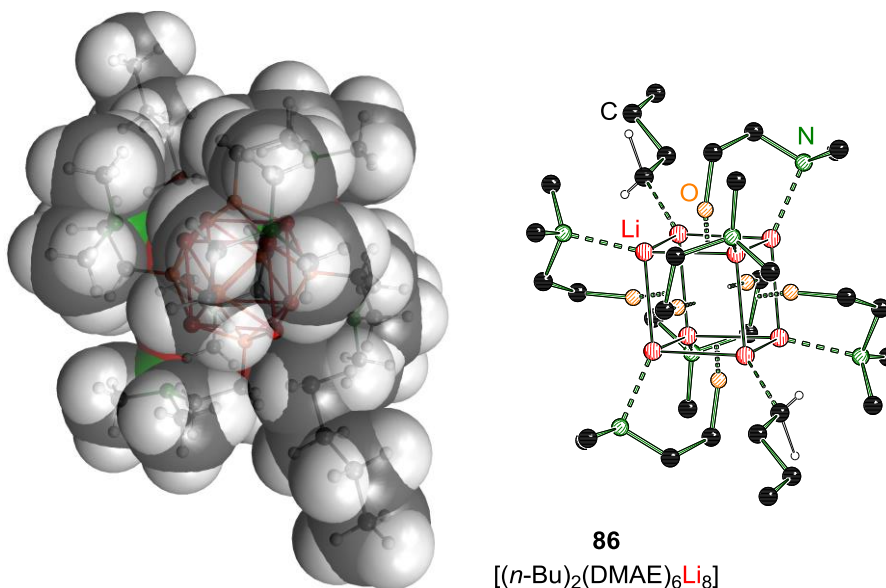
Verbindung **86** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Aggregats **86**. Das Grundgerüst besteht aus acht Lithiumzentren, welche in Form eines Würfels angeordnet sind. Die Bindungslängen zwischen den Lithiumzentren betragen  $\sim 2.5 \text{ \AA}$ , sodass sich ein gleichseitiger Würfel ergibt. Die sechs  $\text{Li}_4$ -Flächen sind von jeweils einem Sauerstoffzentrum des DMAE-Anions (**56**) überkappt. Die Sauerstoff-Lithium-Bindungslängen betragen dabei  $1.890 \text{ \AA}$  bis  $2.071 \text{ \AA}$ , sodass sich das Sauerstoffzentrum nicht genau mittig über der Lithium-Rechtecksfläche befindet. Der Grund dafür ist in der Koordination des DMAE-Stickstoffzentrums an jeweils ein Lithiumzentrum ( $\text{Li2-N3}^i$   $2.061 \text{ \AA}$ ) zu finden. Sechs der acht Lithiumzentren wechselwirken so mit jeweils einer Aminogruppe des Aminoalkoholats **56**. Die anderen zwei Lithiumzentren werden von je einem Carbanion eines *n*-Butylanions koordiniert ( $\text{Li1-C1}$   $2.131 \text{ \AA}$ ), wie in Abb. 4-12 gezeigt.



**Abb. 4-12:** Verbindung **86**, wobei die monomeren *n*-Butyllithium-Einheiten hervorgehoben (links) bzw. die Lithium-Sauerstoffbindungen dargestellt sind (rechts).

Aufgrund der Tatsache, dass das Carbanion nur mit einem einzigen Lithiumzentrum wechselwirkt, handelt es sich hier um „monomeres *n*-Butyllithium“. Damit ist es das erste isolierte und charakterisierte „Monomer“ dieser Alkylolithiumverbindung. Der Begriff Monomer wird hier verwendet, da nur ein Kohlenstoff-Lithium-Kontakt besteht und das Alkoholat (**56**) als Ligand für das entsprechende Lithiumzentrum betrachtet wird. Mit Hilfe von DMAE (**56**) kann

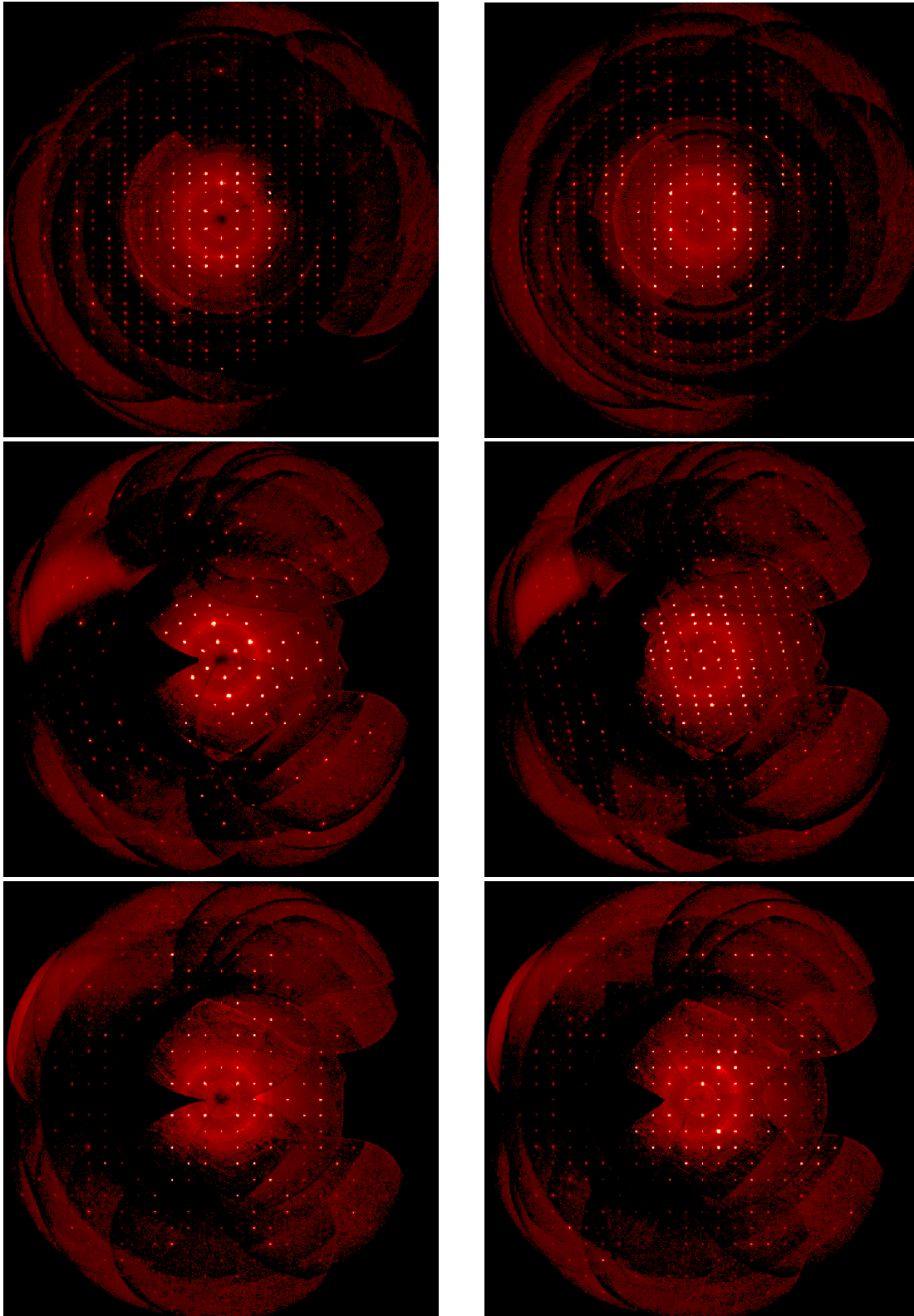
das Aggregat so gut stabilisiert werden, dass nachweislich monomeres *n*-Butyllithium vorliegt. Bisher konnten verschiedene Wissenschaftler nur monomere Organolithiumverbindungen isolieren, welche, wie beispielsweise *tert*-Butyllithium-(–)-Sparteïn, sehr gut sterisch stabilisieren. Somit konnte durch diese Verbindung ein Durchbruch erzielt werden, um solche Systeme, welche in der Lage sind, solch sterisch wenig anspruchsvollen Lithiumalkyle zu stabilisieren, in Zukunft besser verstehen zu können.



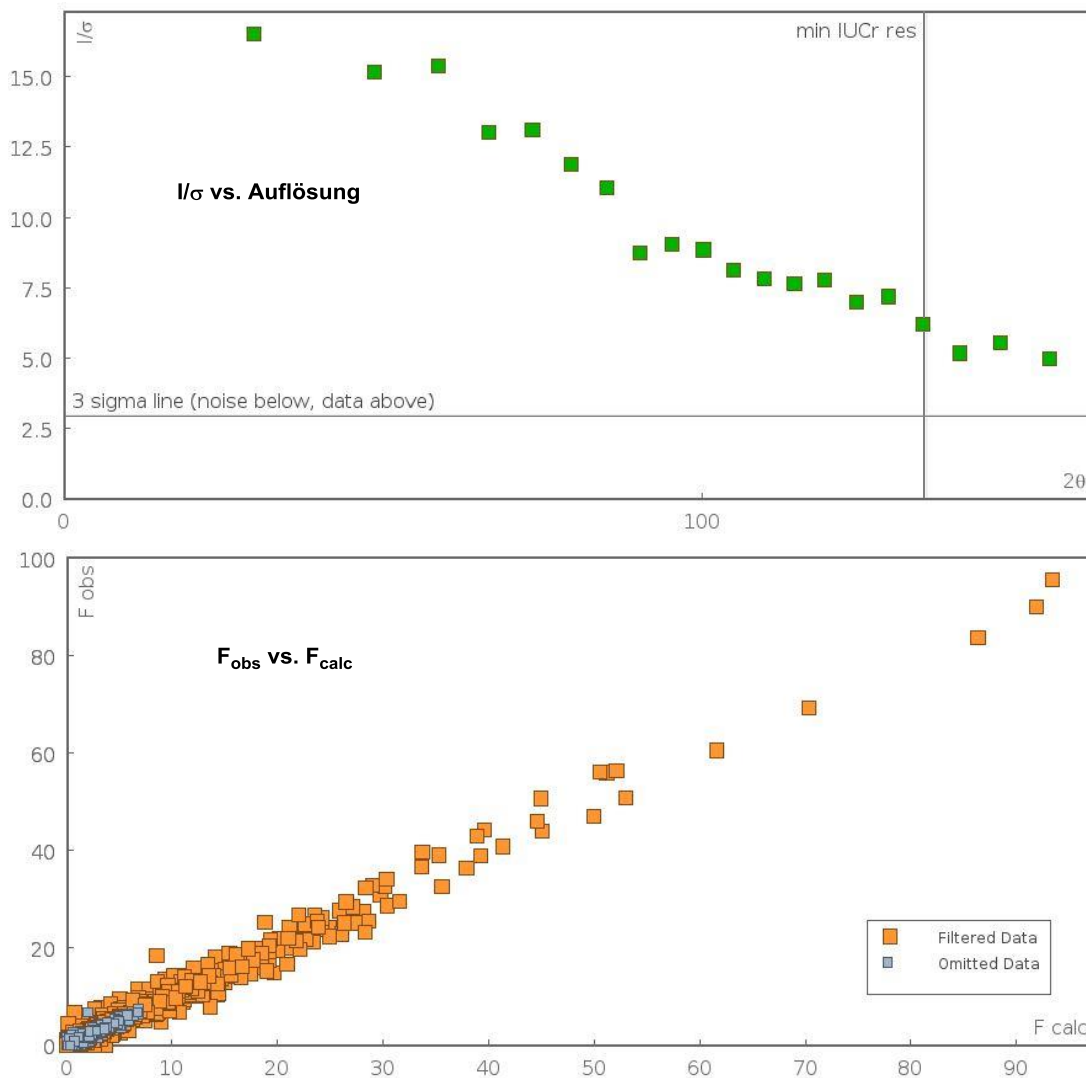
**Abb. 4-13:** Kalottenmodell von Verbindung **86**.

Das Kalottenmodell in Abb. 4-13 zeigt, dass die Lithiumzentren, welche das Grundgerüst darstellen, gut durch die Aminoalkoholate **56** abgeschirmt werden. Die zwei *n*-Butylgruppen haben jedoch gerade genug Platz, um mit jeweils einem Lithiumzentrum zu wechselwirken. Aufgrund der Sterik werden die Carbanionen höchst wahrscheinlich so gut abgeschirmt, dass sie als monomere Alkylolithiumverbindung vorliegen können. Die Sauerstoffzentren des Alkoholats **56** tragen einen hohen negativen Anteil, sodass das Alkoholat-Gerüst zu einem sehr guten, sterisch großen Liganden wird.

Wie zuvor schon einmal erwähnt, konnte nur ein *R*-Wert von 11% erreicht werden. Die erhaltenen Reflexe zeigten keine Auffälligkeiten. In Abb. 4-14 sind sechs verschiedene Präzessionsaufnahmen des Kristalls gezeigt, welche mit Hilfe der Bilder generiert wurden, welche über die Drehkristallmethode aufgenommen wurden. Abgebildet sind die Ebenen 0kl, h0l, hk0, 1kl, h1l, hk1. Es sind keine doppelten oder zusätzlichen Reflexe zu sehen, welche nicht dem Gitter zuzuordnen sind. Daher rührt der schlechte *R*-Wert nicht von einer unerkannten Verzwilligung oder einer Anwachsung am Kristall.



**Abb. 4-14:** Präzessionsaufnahmen von Verbindung **86**, die aus 5146 Bildern der Drehkristallmethode generiert wurden. Oben links:  $0kl$ -Ebene; Oben rechts:  $1kl$ -Ebene; Mitte links:  $h0l$ -Ebene; Mitte rechts:  $h1l$ -Ebene; Unten links:  $hk0$ -Ebene; Unten rechts:  $hk1$ -Ebene.

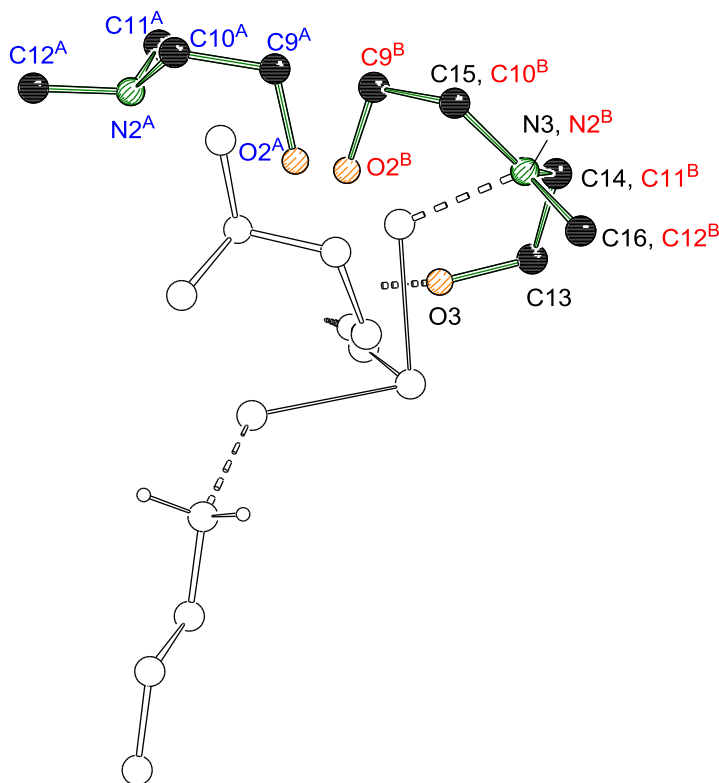


**Abb. 4-15:** Reflexionsstatistiken von Verbindung **86**. Oben: Signal-Rausch-Verhältnis ( $I/\sigma$ ) bezogen auf die Auflösung ( $2\theta$ ); Unten: beobachtete ( $F_{\text{obs}}$ ) und berechnete ( $F_{\text{calc}}$ ) Strukturamplituden im Vergleich.

Im nächsten Schritt wurden mit Hilfe des Programms Olex<sup>2[100]</sup> zwei Graphen erstellt (siehe Abb. 4-15). Zum einen wurde  $I/\sigma$  gegen die Auflösung ( $2\theta$ ) aufgetragen (oben). Zu sehen ist, dass bis zu einer  $2\theta$ -Auflösung von  $160^\circ$ , das Signal-Rausch-Verhältnis noch über einem Wert von fünf liegt. Dies zeigt, dass der Kristall stark genug gebeugt hat, um einen Datensatz in guter Auflösung aufzunehmen. Der andere Graph (unten) zeigt die beobachteten ( $F_{\text{obs}}$ ) und berechneten Strukturamplituden ( $F_{\text{calc}}$ ), welche gegeneinander aufgetragen sind. Dabei entsteht eine Gerade, deren Streuung überschaubar ist. Damit wurden keine bis nur sehr wenige Reflexe gemessen, deren Intensitäten signifikant von den Erwartungen abweichen, was wiederum zeigt, dass keine Aufwachsung am Kristall oder Verzwilligung vorliegt. Somit

kann auch mit Hilfe der Reflexionsstatistiken nicht die Ursache für den hohen  $R$ -Wert ermittelt werden.

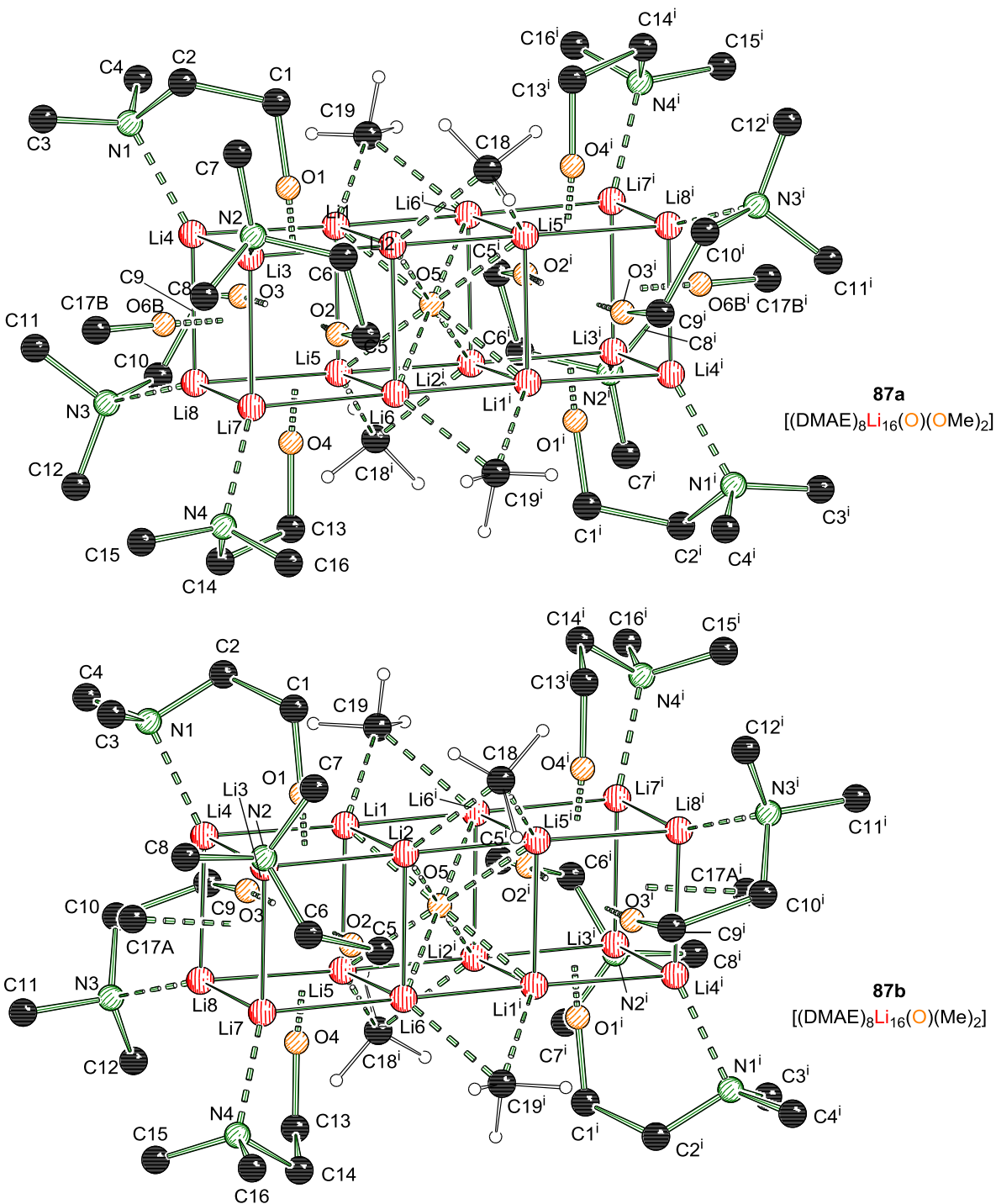
Bei der Verfeinerung von Verbindung **86** in Olex<sup>2[100]</sup> war auffällig, dass viele Q-Peaks mit relativ hohen Elektronendichten (bis zu 1.2) nach dem Lösen der Struktur noch unbesetzt waren. Wurden diesen Atome zugeordnet, war erkenntlich, dass das Aminoalkoholat **56** nicht nur wie in Abb. 4-16 (asymmetrische Einheit) in blau zu sehen im Aggregat vorlag, sondern zu einem kleinen Teil auch gedreht, wie hier in rot gezeigt. Dadurch besetzte das gedrehte DMAE-Anion (**56**) Positionen, die zuvor von einem anderen Alkoholat **56** eingenommen wurden. Folglich muss sich auch dieses Molekül drehen. Diese Fehlordnung zieht sich über die gesamte Würfeloberfläche, konnte aber nicht vollständig gelöst werden, da die Elektronendichten zu gering waren, um dort Atompositionen zu verfeinern. Der  $R$ -Wert konnte mit unvollständiger Lösung der Fehlordnung bereits auf einen Wert von unter zehn gesenkt werden.



**Abb. 4-16:** Asymmetrische Einheit von Verbindung **86**, mit Fehlordnungen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Strukturen der reinen *n*-Butyllithiumverbindung, welche ein Hexamer bildet,<sup>[14]</sup> und des Li-DMAEs<sup>[76]</sup> bekannt sind, konnte mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen die Energie der isodesmischen Reaktion ermittelt werden, bei der als Produkt Verbindung **86** entsteht. Es wurde das Hybridfunktional RM062X und der





**Abb. 4-17:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **87** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: O1–Li1 2.033(4), O1–Li2 1.976(5), O1–Li3 1.911(5), O1–Li4 1.915(5), O5–Li2 2.101(4), O5–Li5 2.068(4), N4–Li7 2.091(5), C18–Li2 2.167(5), C18–Li5<sup>i</sup> 2.180(5), C19–Li1 2.164(5), C19–Li6<sup>i</sup> 2.176(5), Li2–Li1 2.440(6), Li2–Li3 2.514(6), Li2–Li5<sup>i</sup> 2.337(6), Li2–Li6 2.427(6), Li3–O6B 2.002(6), Li4–O6B 1.974(6), Li3–C17A 2.560(17), Li4–C17A 2.585(16), Li2<sup>i</sup>–O5–Li2 180.0, Li6–O5–Li1 111.2(2), Li3–O1–Li1 127.3(2), Li2–C18–Li5<sup>i</sup> 65.0(2), Li1–C19–Li6<sup>i</sup> 65.0(2), N4–Li7–Li6 112.7(2). Symmetrieoperation  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ . Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Moleküls.

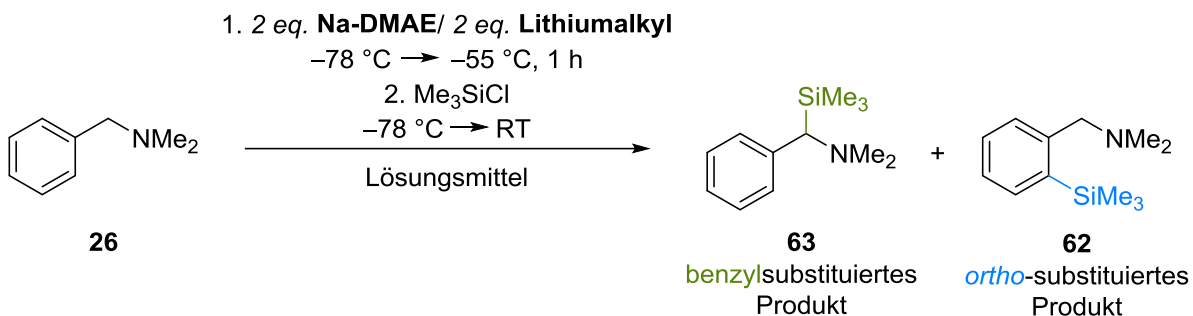
Erst nach einem halben Jahr konnten farblose, irregulär geformte Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Die Verbindung  $[(DMAE)_8Li_{16}(O)(OMe)_n(Me)_{2-n}]$  (mit  $n \leq 2$ , **87**) kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  aus. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des gebildeten Aggregats. Die Lithiumzentren bilden auch hier ein Würfel-Grundgerüst (siehe Abb. 4-17). Allerdings liegen hier zwei Würfel nebeneinander vor, welche über ein  $O^{2-}$ -Ion ( $O5-Li2$  2.101 Å,  $O5-Li5$  2.068 Å), sowie über vier Methylanionen ( $C18-Li2$  2.167 Å,  $C18-Li5^i$  2.180 Å,  $C19-Li1$  2.164 Å,  $C19-Li6^i$  1 2.176 Å) miteinander verbunden sind. Die außen liegenden Lithiumzentren werden von je einem Stickstoffzentrum eines DMAE-Ions (**56**) koordiniert ( $N4-Li7$  2.091 Å). Die Sauerstoffzentren des DMAEs wechselwirken mit den Seitenflächen der Würfel. Sowohl die Methylgruppen als auch die Ethylgruppe des Aminoalkoholats weisen eine Lagefehlordnung auf. Der Übersichtlichkeit halber sind diese Fehlordnungen in Abb. 4-17 nicht gezeigt. An den beiden endständigen Würfelflächen liegt eine Substitutionsfehlordnung vor, weshalb in der Abbildung zwei Aggregate gezeigt sind, um dies zu verdeutlichen. Das durchschnittliche OMe/Me-Verhältnis beträgt 1:1. In dieser Struktur liegt Methyllithium nicht wie erhofft als Monomer vor, sondern das Methylanion wechselwirkt mit zwei bzw. vier Lithiumzentren. Aufgrund der langen Lagerung bis zur Bildung der Kristalle konnte Luftsauerstoff in das Reaktionsgemisch gelangen und sich so als  $O^{2-}$  in die Struktur einlagern, oder mit den freien Methylanionen zu Methanolaten reagieren, um dann als diese an die Lithiumzentren zu koordinieren.

**Tab. 4.6:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **86** und **87**.

Verbindung	<b>86</b>	<b>87</b>
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>78</sub> Li <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>98</sub> Li <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>11</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	349.26	954.28
Temperatur / K	100.0	99.99
Wellenlänge / Å	1.54178	1.54178
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10.8656(4)	12.1310(3)
<i>b</i> / Å	10.9386(5)	15.2270(4)
<i>c</i> / Å	19.3571(8)	16.3851(4)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	102.672(2)	92.206(2)
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2244.64(16)	3024.39(13)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2	2
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.034	1.048
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.520	0.549
<i>F</i> (000)	768.0	1036.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.22 × 0.22	0.31 × 0.16 × 0.13
Messbereich 2 $\theta$ / °	8.624 bis 137.996	7.928 bis 139.972
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	35901	17423
Unabhängige Reflexe	4026 [R <sub>int</sub> = 0.0521, R <sub>sigma</sub> = 0.0235]	5646 [R <sub>int</sub> = 0.0334]
Daten / Restraints / Parameter	4026 / 0 / 280	5646 / 72 / 484
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.995	1.024
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1116, wR <sub>2</sub> = 0.3920	R <sub>1</sub> = 0.0772 wR <sub>2</sub> = 0.2134
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1182, wR <sub>2</sub> = 0.4055	R <sub>1</sub> = 0.0963 wR <sub>2</sub> = 0.2420
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1.23/-0.48	0.53/-0.57

#### 4.4.2 Natriumdimethylaminoethanolat (**83**)

GROS *et al.* konnten bereits zeigen, dass eine Mischung aus Na-DMAE (**83**) und *n*-Butyllithium 2-Methoxypyridin (**31**) in C6-Position deprotonieren kann und somit superbasische Eigenschaften besitzt. Sie konnten bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 63% erhalten, wobei auch Nebenprodukte isoliert wurden.<sup>[99]</sup> In der eigenen Arbeit wurde das superbasische Gemisch auf das Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) angewandt. Dazu wurden die Art des Lithiumalkyls sowie das Lösungsmittel variiert. Na-DMAE (**83**) wurde zuvor in einem Schlenk Kolben aus DMAE (**85**) und Natriumhydrid in THF synthetisiert. Aufgrund der Tatsache, dass beim Trocknen des Reaktionsprodukts kein trockener Feststoff erhalten werden konnte, wurde das Na-DMAE (**83**) wieder in THF gelöst. Deshalb sind in den folgenden Ansätzen, in denen Diethylether oder *n*-Pentan als Lösungsmittel verwendet wurden, kleine Mengen THF enthalten. Da sich THF in Anwesenheit einer starken Base zersetzt, wenn das Reaktionsgemisch zu warm wird, wurden die Reaktionen bei –78 °C bis –55 °C durchgeführt.



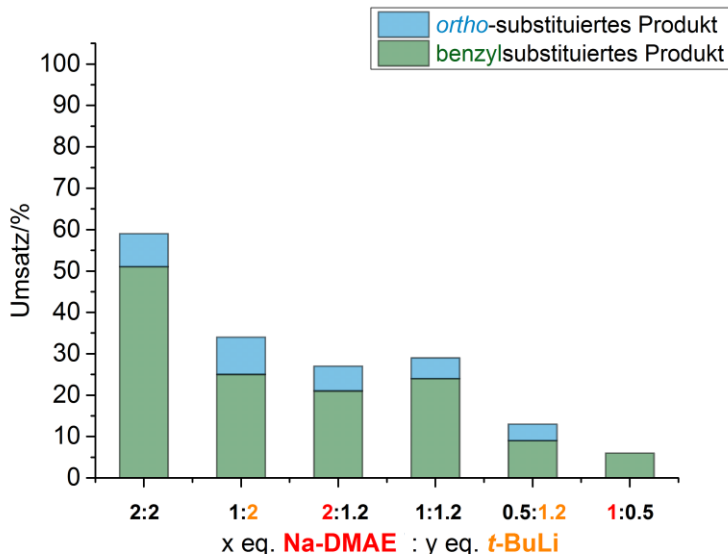
**Schema 4-21:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Na-DMAE (**83**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Tab. 4.7 zeigt die erzielten Umsätze sowie das Produktverhältnis der Reaktionen. Die Mischungen aus Na-DMAE (**83**) und *n*-Butyllithium bzw. Methylithium waren weder basisch noch reaktiv genug, um bei den tiefen Temperaturen *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Die Kombination von *tert*-Butyllithium und Na-DMAE (**83**) dagegen zeigte superbasische Eigenschaften unter den gewählten Reaktionsbedingungen. In THF war der Reaktionsumsatz mit 59% am höchsten, jedoch lag die Selektivität nur bei 86:14 (benzyl:ortho). In Anwesenheit von Diethylether wurde selektiv das benzylsubstituierte thermodynamische Produkt **63** gebildet, aber der Umsatz betrug nur 15%. In *n*-Pentan war der Umsatz mit 33% auch sehr gering und die Selektivität war mit einem Produktverhältnis von 61:39 (benzyl:ortho) nicht zufriedenstellend.

**Tab. 4.7:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Na-DMAE (**83**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	59	86:14	15	100:0	33	61:39
<b><i>n</i>-BuLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<b>MeLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-

Um herauszufinden, ob eine Änderung des Mischungsverhältnisses von Na-DMAE (**83**) und *tert*-Butyllithium Auswirkungen auf die Reaktivität und Selektivität hat, wurden unterschiedliche Äquivalente der Komponenten auf ein Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt.



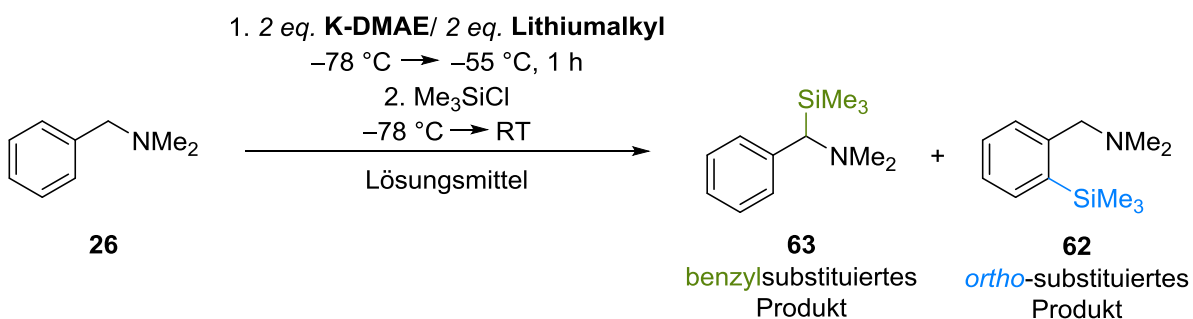
**Abb. 4-18:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten *tert*-Butyllithium und Na-DMAE (**83**) mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Abb. 4-18 sind die jeweiligen Umsätze und das Verhältnis von *ortho*- zu benzylsubstituierten Produkt zu entnehmen. Das Verhältnis der Komponenten zueinander hat keine erkennbaren Auswirkungen auf die Selektivität der Reaktion. Lediglich der Umsatz sinkt, wenn weniger Äquivalente eingesetzt werden. Der höchste Umsatz (59%) konnte somit mit einem Überschuss an Na-DMAE (**83**) sowie *tert*-Butyllithium erzielt werden (jeweils zwei Äquivalente). Dies gibt Aufschluss darüber, dass auch hier höchstwahrscheinlich Nebenprodukte gebildet

werden, welche dafür verantwortlich sind, dass nicht genug Substrat zur Metallierung des Amins **26** vorhanden ist.

#### 4.4.3 Kaliumdimethylaminoethanolat (**84**)

Auch die Reaktivität von Kaliumdimethylaminoethanolat [K-DMAE (**84**)] in Verbindung mit verschiedenen Organolithiumverbindungen wurde mithilfe des Testmoleküls *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) ermittelt. Anders als die Mischungen aus *n*-Butyllithium und Li-DMAE (**29**) bzw. Na-DMAE (**83**) ist der Einsatz von K-DMAE (**84**) im Zusammenhang mit einem Lithiumalkyl zur Deprotonierung von wenig CH-aciden Protonen nicht literaturbekannt.

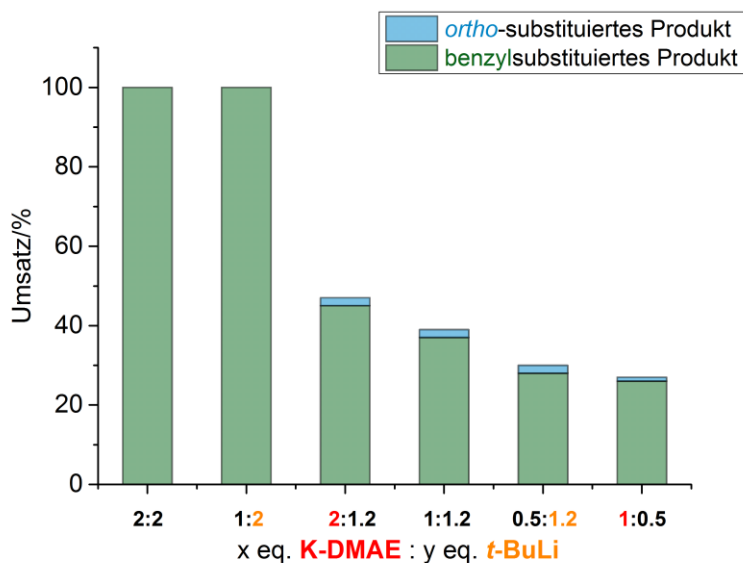


**Schema 4-22:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und K-DMAE (**84**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Es zeigt sich, dass in polaren Lösungsmitteln sehr gute Selektivitäten zugunsten des benzylsubstituierten Produkts **63** erzielt werden konnten (siehe Tab. 4.8). Je nach Lithiumalkyl wurden mäßige bis sehr gute Umsätze verzeichnet. Das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** konnte in THF durch Zugabe von K-DMAE (**84**) und *tert*-Butyllithium oder *sec*-Butyllithium selektiv unter vollständigem Umsatz isoliert werden. Auch in Diethylether zeigten diese Kombinationen sehr gute Ergebnisse. Zudem brachten die Gemische aus K-DMAE (**84**) und *n*-Butyllithium bzw. *iso*-Propyllithium in THF oder Diethylether moderate Umsätze. Alle anderen Kombinationen in den koordinierenden Lösungsmitteln zeigten nur eine mäßige Reaktivität. Wurde die Reaktion der Komponenten mit dem Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in dem nicht-koordinierenden Lösungsmittel *n*-Pentan durchgeführt, wurden weder moderate Umsätze noch gute Selektivitäten beobachtet. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich das Kaliumalkoholat **84** in nicht-polaren Lösungsmitteln nur zu einem kleinen Anteil löst. Dadurch kann das K-DMAE (**84**) nicht in eine reaktive Spezies eingebunden werden und somit auch nicht an der Reaktion teilnehmen.

**Tab. 4.8:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit K-DMAE (**84**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	100	100:0	69	93:7	27	44:56
<i>sec</i> -BuLi	100	100:0	70	100:0	24	82:18
<i>i</i> -PrLi	23	100:0	49	100:0	13	86:14
TMSCH <sub>2</sub> Li	20	100:0	9	100:0	1	100:0
<i>n</i> -BuLi	51	100:0	42	100:0	4	100:0
MeLi	9	100:0	0	-:-	0	-:-
PhLi	30	100:0	5	100:0	0	-:-

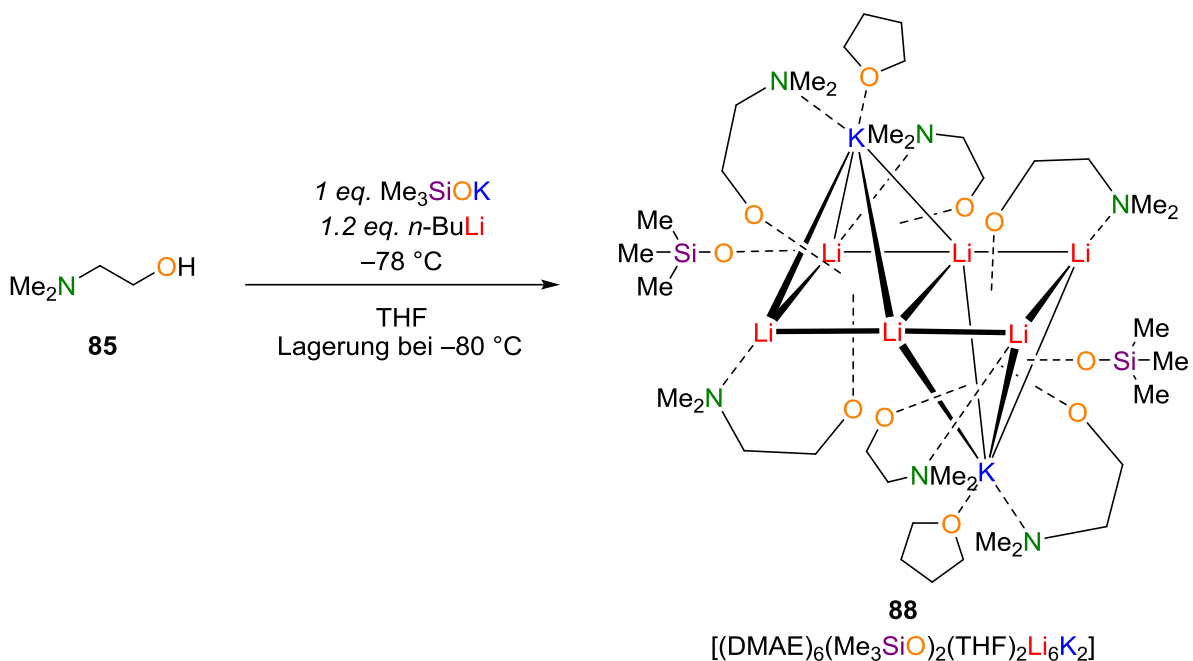


**Abb. 4-19:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten *tert*-Butyllithium und K-DMAE (**84**) mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Im nächsten Schritt wurden in THF unterschiedliche Äquivalente von K-DMAE (**84**) und *tert*-Butyllithium zu je einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) gegeben. Die erzielten Umsätze und Produktverhältnisse können Abb. 4-19 entnommen werden. Ein Überschuss an beiden Komponenten sowie ein Äquivalent K-DMAE (**84**) zusammen mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium führten selektiv zu dem gewünschten benzylsubstituierten Produkt **63** bei vollständigem Umsatz. Werden weniger als zwei Äquivalente Lithiumalkyl verwendet, sinkt der Umsatz und es wird jeweils zu einem kleinen Anteil auch *ortho*-substituiertes Produkt **62**

erhalten. Dies zeigt, dass in der reaktiven Spezies vermutlich mehr Lithiumalkyl als Kaliumalkoholat eingebaut ist, sodass nicht ausreichend reaktive Aggregate gebildet werden können, wenn nicht genügend Lithiumalkyl vorhanden ist.

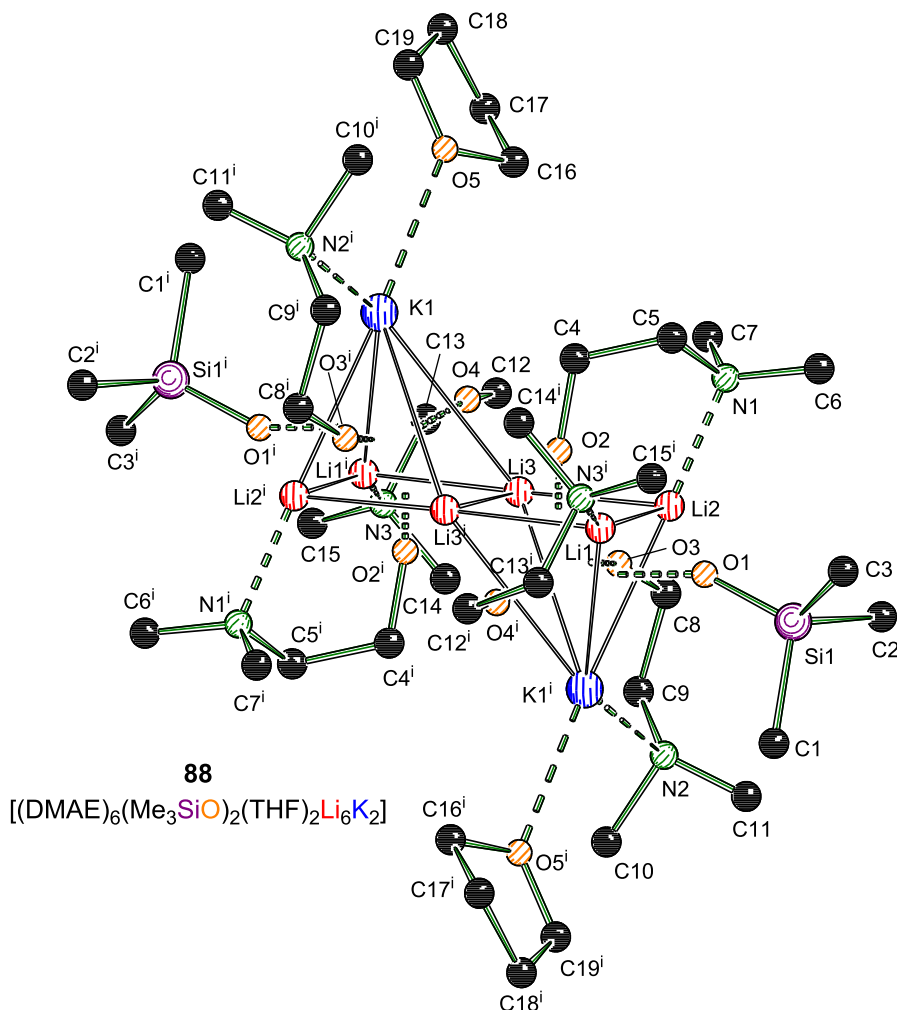
#### 4.4.4 Kristallographische Studien zu DMAE (85)



**Schema 4-23:** Darstellung von  $[(\text{DMAE})_6(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{THF})_2\text{Li}_6\text{K}_2]$  (**88**) aus DMAE (**85**), Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *n*-Butyllithium in THF.

Häufig werden Lösungsmittelmoleküle wie Diethylether oder THF von Superbasen zersetzt, wenn das Reaktionsgemisch erhöhte Temperaturen erreicht. Beispiele dafür wurden bereits in Kapitel 4.3.3 gezeigt. Um gezielt ein Aggregat zu isolieren, welches sich bilden würde, wenn zersetztes Lösungsmittel in die Struktur eingebaut wird, wurde eine Verbindung gesucht, die dieses zersetzte Lösungsmittel simuliert, damit die Kristallisation auch bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann. Wie im vorherigen Unterkapitel 4.4.3 bereits diskutiert, ist K-DMAE (**84**) nur mäßig löslich. Um dieses Problem zu umgehen, soll DMAE als Alkohol eingesetzt werden und das zusätzliche Reagenz Kalium enthalten, damit alle superbasischen Komponenten in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) weist sowohl das koordinierende Sauerstoffzentrum, welches das zersetzte Lösungsmittelmolekül mitbringt, als auch Kalium auf und erfüllt somit die Bedingungen des gesuchten Reagenzes. Aus diesem Grund wurden DMAE (**85**), *n*-Butyllithium und Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) bei  $-78^\circ\text{C}$  zusammengegeben. Der Kristallisationsansatz wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert, bis sich

farblose Kristalle von  $[(DMAE)_6(Me_3SiO)_2(THF)_2Li_6K_2]$  (**88**) bildeten. Die Verbindung **88** kristallisierte im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein halbes Molekül von **88**.



**Abb. 4-20:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **88** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: N2<sup>i</sup>–K1 2.853(4), O5–K1 2.740(3), K1–Li1<sup>i</sup> 3.043(6), K1–Li2<sup>i</sup> 3.067(6), K1–Li3 3.531(6), K1–Li3<sup>i</sup> 3.478(6), Li1<sup>i</sup>–Li2<sup>i</sup> 2.532(8), Li1<sup>i</sup>–Li3 2.603(7), Li3–Li3<sup>i</sup> 2.625(1), Li3<sup>i</sup>–Li2<sup>i</sup> 2.568(7), Li1<sup>i</sup>–K1–Li2<sup>i</sup> 48.7(2), Li2–Li1–Li3<sup>i</sup> 91.1(2). Symmetrieeoperation *i* = 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls.

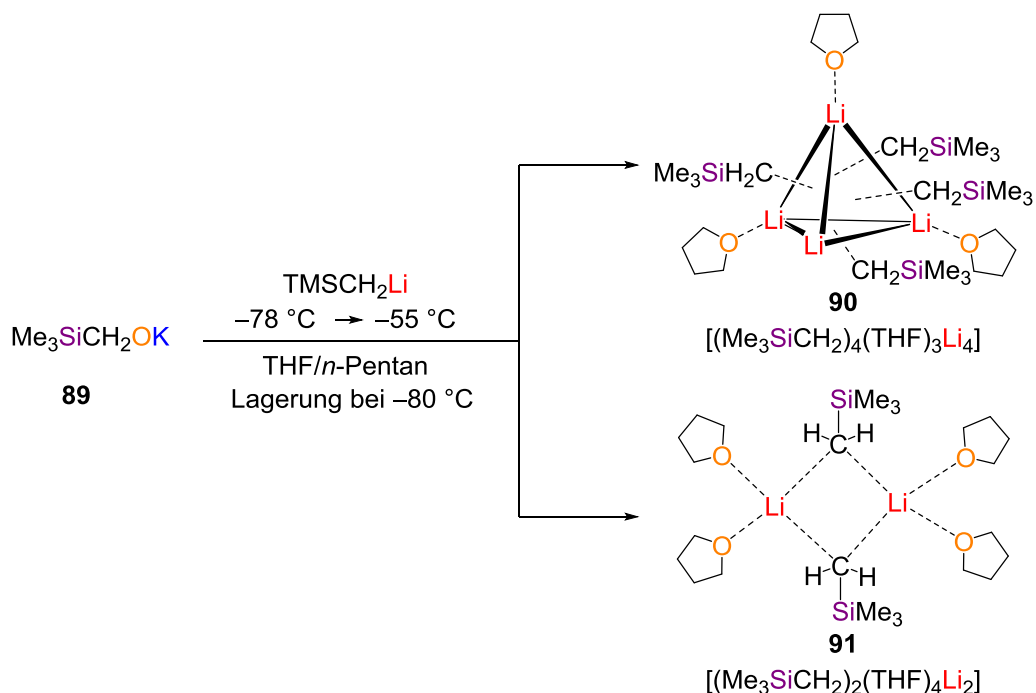
Das isolierte Aggregat beinhaltet sowohl Kalium als auch Lithium sowie DMAE (**85**), Trimethylsilanolat (TMSOH, **55**) und THF. Das Grundgerüst bilden dabei zwei quadratische Pyramiden, die entgegengesetzt angeordnet sind. Die quadratischen Grundflächen bestehen aus Lithiumzentren, wobei zwei von ihnen Bestandteil beider Pyramiden sind. Die Grundflächen werden von je einem Kaliumzentrum überdeckt, welches sich nicht genau mittig, sondern leicht nach außen verschoben über je vier Lithiumzentren auf den entgegengesetzten

Seiten der Grundflächen befindet ( $K1-Li1^A$  3.043 Å,  $K1-Li2^A$  3.067 Å,  $K1-Li3$  3.531 Å,  $K1-Li3^A$  3.478 Å). Die jeweils drei der vier  $Li_2K$ -Dreiecksflächen werden von den Sauerstoffzentren der DMAE-Moleküle überkappt. Das Stickstoffzentrum koordiniert dabei an eins der Metallzentren. Die THF-Lösungsmittelmoleküle wechselwirken ebenfalls mit je einem Kalium. Jeweils eine  $Li_2K$ -Dreiecksfläche der Pyramide wird von einem Silanolat überkappt.

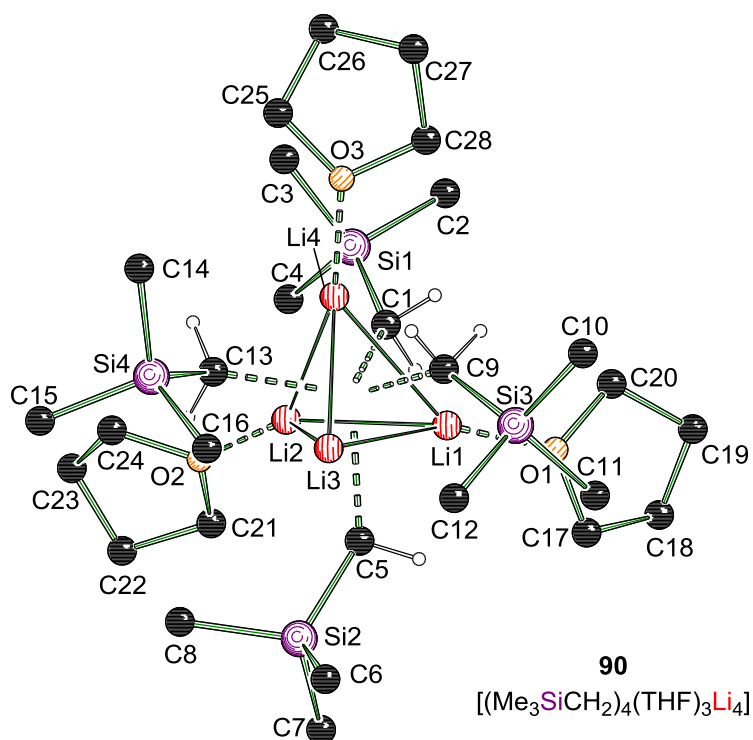
Wird das Silanolat **55** nun wie ursprünglich gedacht zur Simulation des zersetzten Lösungsmittels angesehen, so handelt es sich bei der Verbindung **88** um ein unerwünschtes Nebenprodukt der Reaktion, da Kalium in dem Aggregat erhalten ist. Somit kann nicht genügend Kalium für die reaktive Spezies und demnach für das Substrat zur Verfügung gestellt werden. Auch Lithium wird hier der Reaktion entzogen.

Wenn jedoch entsprechend des isolobalen Konzepts das Sauerstoffzentrum der TMSO-Gruppe gedanklich gegen eine  $CH_2$ -Gruppe ausgetauscht wird, würde es sich um eine reaktive Spezies handeln, bei der alle Reagenzien einer solchen Spezies zu finden wären. Das Aggregat würde Lithiumzentren enthalten, welche für dessen Struktur verantwortlich sind. Es enthält Kalium, welches sich außen im Aggregat befindet und mit THF wechselwirkt, welches sich bekanntlich gut von einem Kaliumzentrum ablösen lässt und so eine freie Koordinationsstelle geschaffen wird. An diese könnte das zu deponierende Molekül koordinieren. Dabei befindet sich das  $TMSCH_2$ -Anion in räumlicher Nähe, sodass die Deprotonierung stattfinden könnte.

Um zu überprüfen, ob ein solches Aggregat theoretisch möglich ist, wurden quantenchemische Rechnungen zu einer isodesmischen Reaktion durchgeführt. Zunächst bestand die Herausforderung darin, realistische Modelle der Verbindungen zu modellieren. Verbindung **88** und das Tetramer  $[(Me_3SiO)_4(THF)_4Li]$  (**68**) konnten zuvor röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Auch das mögliche reaktive Aggregat wurde ausgehend von der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **88** modelliert. Die Struktur einer (Trimethylsilyl)methylithium-Verbindung in THF ist noch nicht literaturbekannt. Bei dem Versuch, eine bimetallische, reaktive Spezies zu synthetisieren, konnten zwei verschiedene, monometallische (Trimethylsilyl)methylithium-Aggregate **90** und **91** isoliert werden, welche THF enthalten.

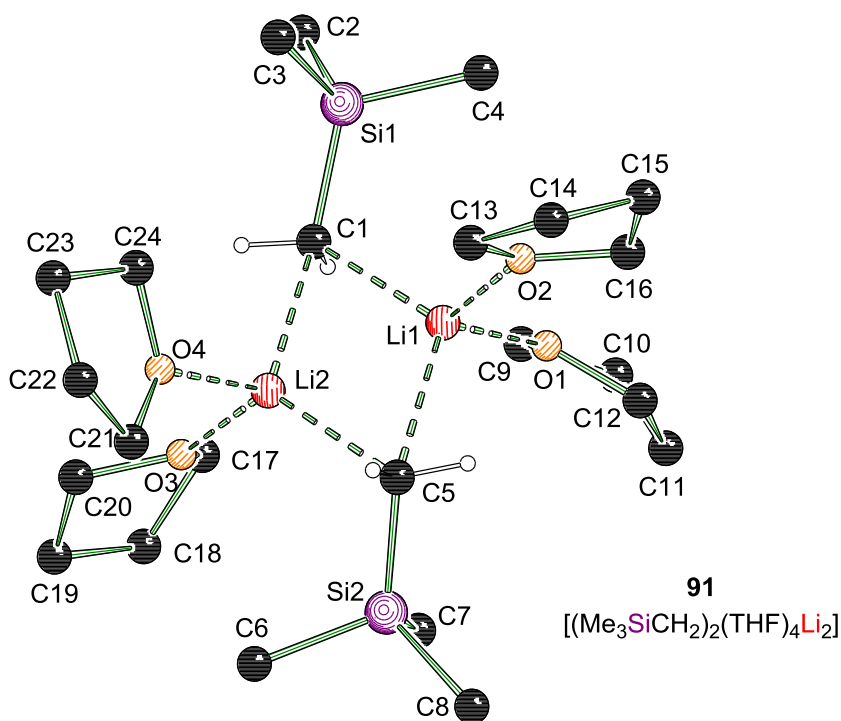


**Schema 4-24:** Darstellung von Verbindung **90** und **91** aus Kaliumtrimethylsilylmethanolat (**89**) und (Trimethylsilyl)methylithium in THF.



**Abb. 4-21:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **90** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: O1–Li1 1.955(2), C1–Li1 2.225(3), C1–Li2 2.280(3), C1–Li3 2.291(2), Li1–Li4 2.533(3), Li3–Li4 2.471(3), Si1–C1–Li1 113.9(1), Li1–Li3–Li2 57.0(1). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

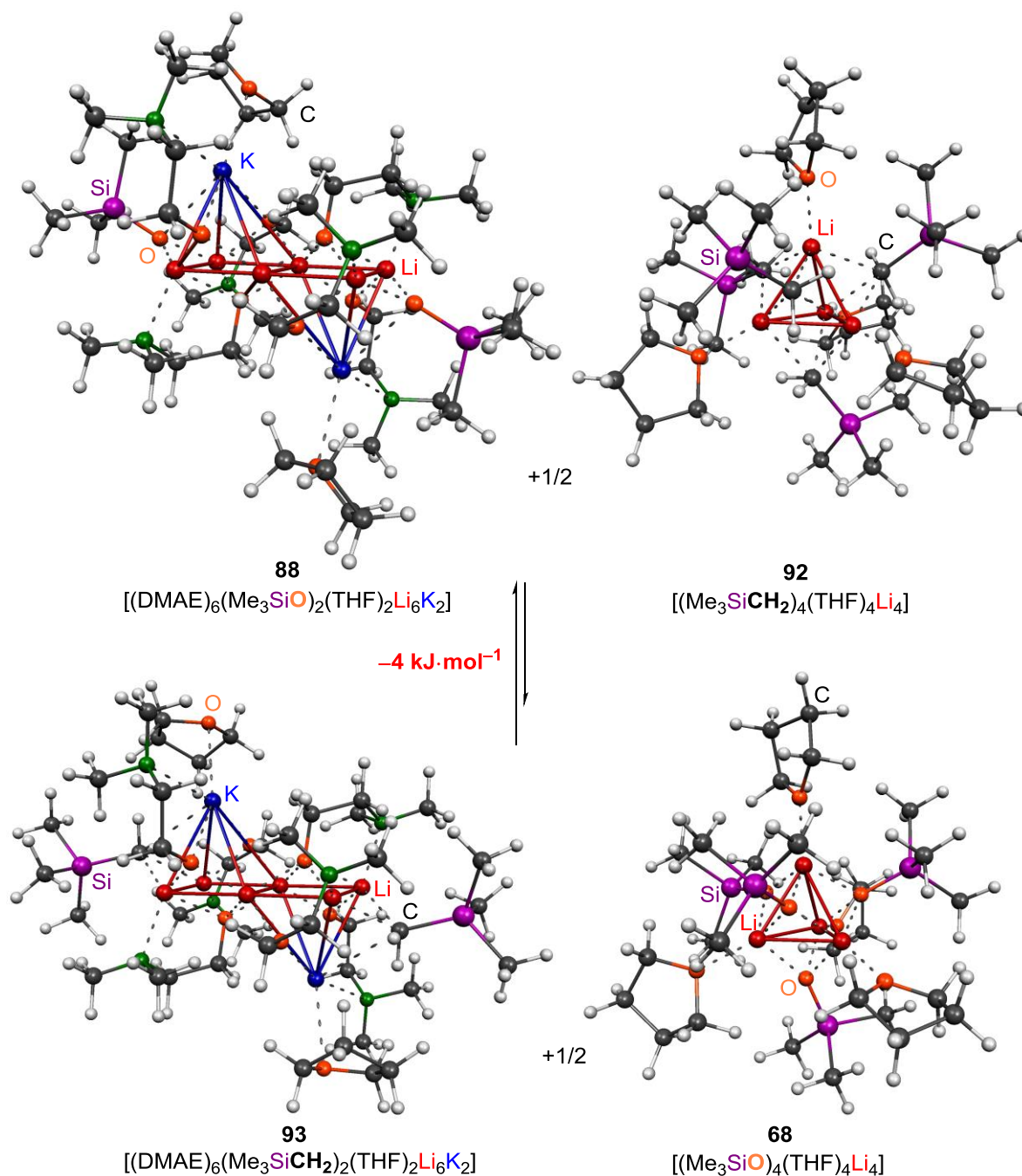
Bei der ersten Kristallsorte handelte es sich um farblose Blöcke, welche im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  auskristallisierten. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Tetramer, bei dem es sich um  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4(\text{THF})_3\text{Li}_4]$  (**90**) handelt, welches in der Struktur eines Tetraeders vorliegt. Das Grundgerüst bilden die vier Lithiumzentren. Die  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen werden von den Carbanionen der (Trimethylsilyl)methylionen überkappt ( $\text{C1-Li1}$  2.225 Å,  $\text{C1-Li2}$  2.280 Å,  $\text{C1-Li3}$  2.291 Å). An drei der vier Lithiumzentren koordiniert jeweils ein THF-Lösungsmittelmolekül ( $\text{O1-Li1}$  1.955 Å), wobei das vierte Lithiumzentrum „nackt“ bleibt. Dieses Phänomen konnte bereits von UNKELBACH beobachtet werden. Er synthetisierte das in Kapitel 4.3.3 bereits beschriebene Aggregat  $[(t\text{-BuO})_4(\text{THF})_3\text{Li}_4] \cdot [(t\text{-BuO})_4(\text{THF})_4\text{Li}_4]$ , bei dem auch ein Lithiumzentrum nicht von einem Lösungsmittelmolekül koordiniert wurde.<sup>[89]</sup>



**Abb. 4-22:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **91** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°:  $\text{C1-Li1}$  2.209(4),  $\text{C1-Li2}$  2.301(4),  $\text{O1-Li1}$  1.985(3),  $\text{O2-Li1}$  2.010(3),  $\text{Li1-Li2}$  2.470(4),  $\text{Li1-C1-Li2}$  66.4(1),  $\text{Li1-C5-Li2}$  67.3(1). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle.

Die zweite isolierte Kristallsorte kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit bestand aus zwei  $[(\text{Me}_e\text{SiCH}_2)_2(\text{THF})_4\text{Li}_2]$  (**91**) Dimeren, wobei die THF-Lösungsmittelmoleküle in einen der beiden Aggregate stark fehlgeordnet waren. Das Dimer besitzt eine für Organolithiumverbindungen typische Struktur. Das Grundgerüst wird von einem  $\text{Li-C-Li-C}$ -Vierring gebildet ( $\text{C1-Li1}$  2.209 Å,  $\text{C1-Li2}$  2.301 Å). Die freien

Koordinationsstellen der Lithiumzentren werden von je zwei THF-Molekülen besetzt (O1–Li1 1.985 Å, O2–Li1 2.010 Å).



**Schema 4-25:** Isodesmische Reaktion von  $[(DMAE)_6(Me_3SiO)_2(THF)_2Li_6K_2]$  (**88**) und **92** zu  $[(DMAE)_6(Me_3SiCH_2)_2(THF)_2Li_6K_2]$  (**93**) und **68**. RM062X/6–31+G(d).

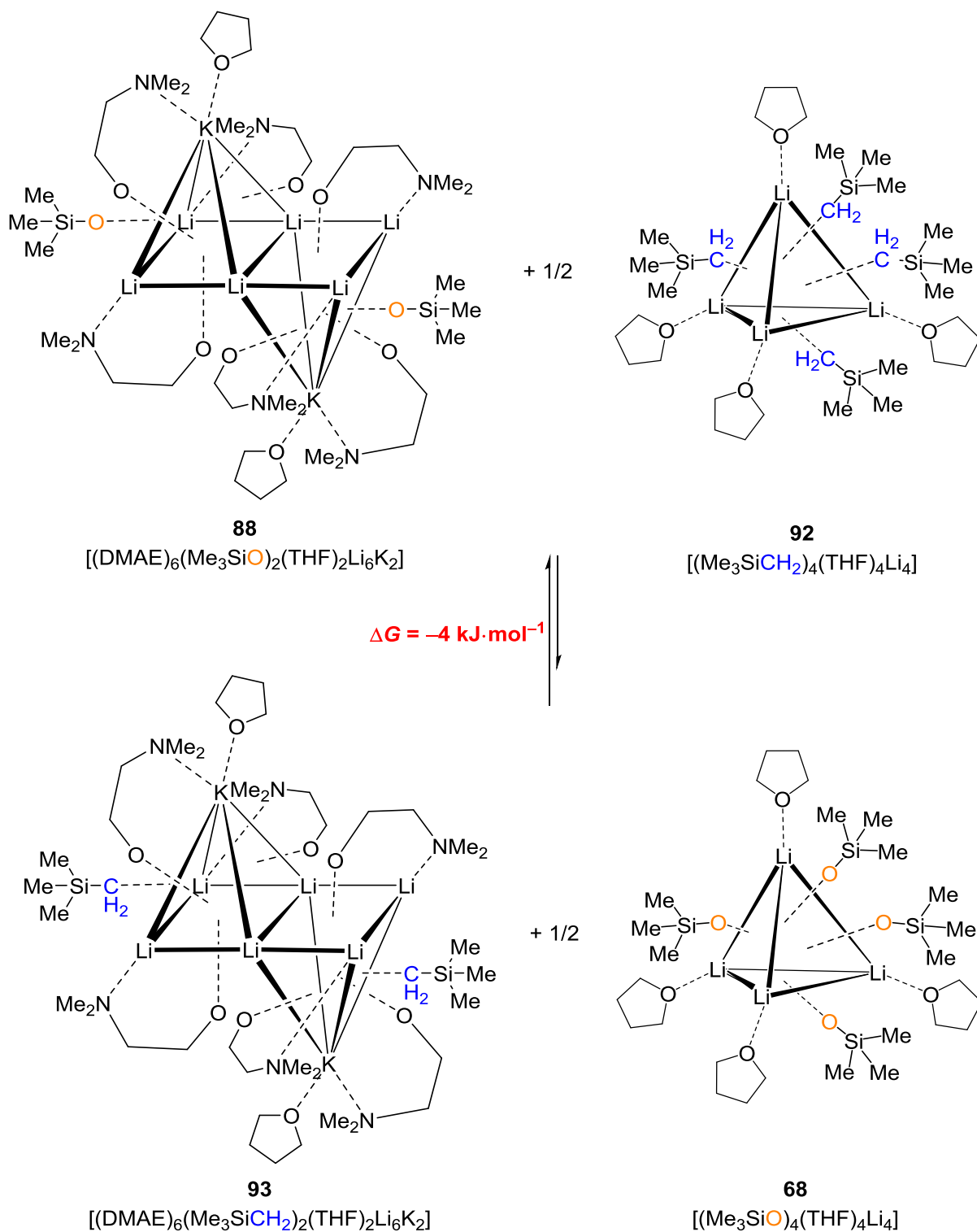
Nachdem diese zwei strukturell unterschiedlichen Verbindungen **90** und **91** isoliert und charakterisiert werden konnten, wurde darauf aufbauend ein passendes Modell für die

isodesmische Reaktion modelliert. Die Wahl fiel auf die tetraedrische Struktur, wobei auch dem vierten Lithiumzentrum ein THF-Molekül zugeordnet wurde. Wie in den erhaltenen Aggregaten von UNKELBACH bereits gezeigt wurde, können die tri- und tetrakoordinierten Spezies nebeneinander vorliegen. Da für die Modellierung des Silanolats das Aggregat  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_4(\text{THF})_4\text{Li}_4]$  (**92**) gewählt wurde, wäre die Stöchiometrie der Reaktion nicht ausgeglichen gewesen, wenn das Aggregat  $[(\text{Me}_e\text{SiCH}_2)(\text{THF})_3\text{Li}_4]$  (**90**) verwendet worden wäre.

Schema 4-25 zeigt die modellierten Aggregate und die vollständige isodesmische Rechnung. Für die quantenchemische Berechnung wurde das Dichtefunktional RM062X sowie der Basissatz 6-31+G(d) verwendet.

Die Berechnungen zeigen, dass der energetische Unterschied (freie Energie) der Austauschprodukte nur  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt. Somit kann es theoretisch möglich sein, dass sich eine reaktive Spezies mit diesem Strukturtyp ausbildet.

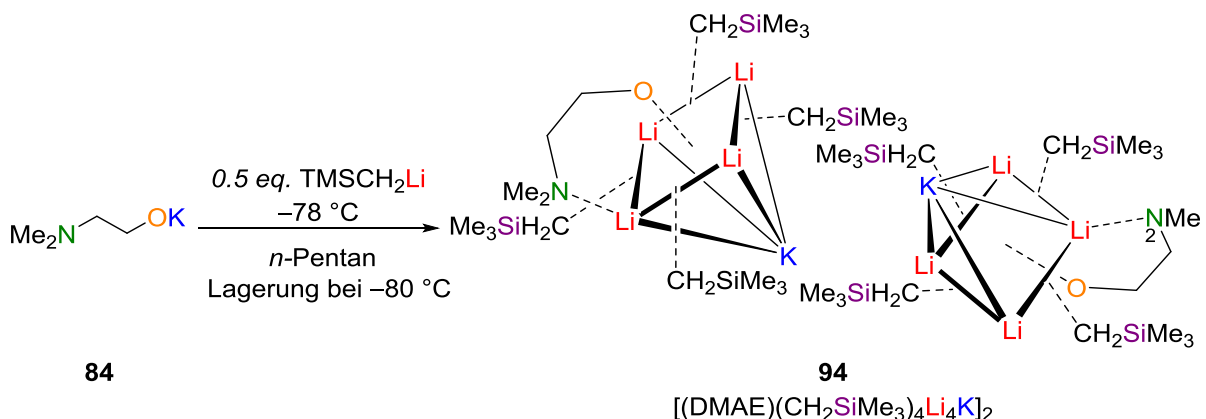
Es wurde erwartet, dass das Gleichgewicht auf der Seite von Verbindung **93** und **68** liegt, da die  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen des Lithiumtetramers **68** hier von Sauerstoffzentren überkappt werden, welche nach dem HSAB-Konzept härter sind als das Kohlenstoffzentrum des (Trimethylsilyl)methylanions und somit besser mit den harten Lithiumzentren wechselwirken. Im Anbetracht dessen, dass in den gemischten Aggregaten **88** und **93** die ausgetauschten Gruppen  $\text{Li}_2\text{K}$ -Dreiecksflächen überkappen, scheint sich der energetische Unterschied aus den Tetrameren hier auszugleichen.



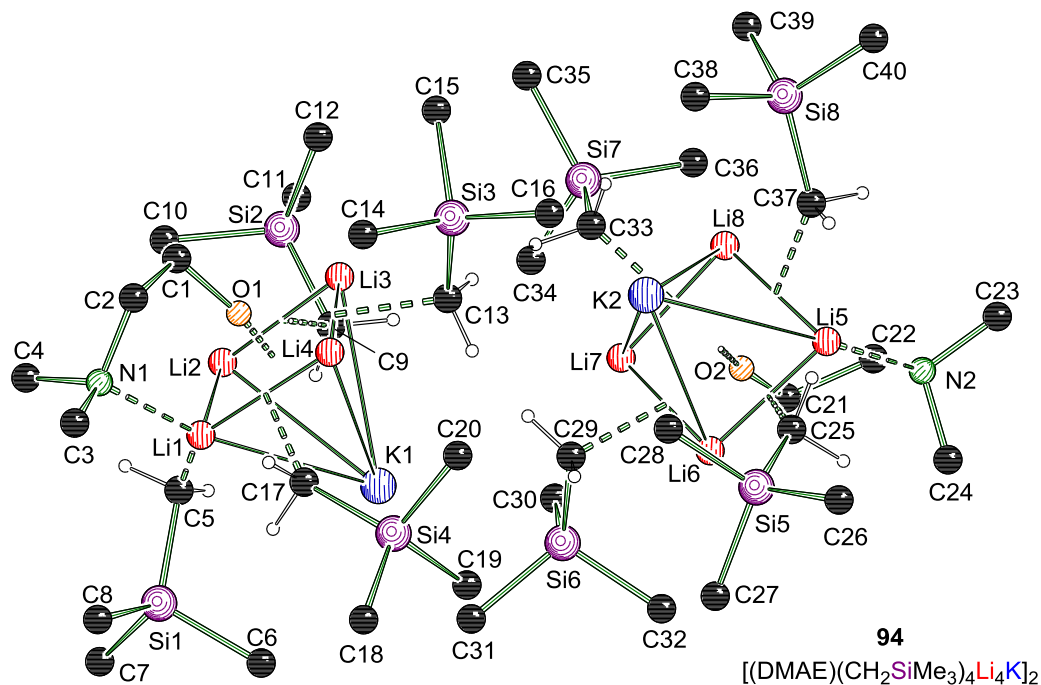
**Schema 4-26:** Isodesmische Reaktion  $[\text{(DMAE)}_6(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{THF})_2\text{Li}_6\text{K}_2]$  (**88**) und **92** zu  $[\text{(DMAE)}_6(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{THF})_2\text{Li}_6\text{K}_2]$  (**93**) und **68**. RM062X/6-31+G(d).

Um zu testen, ob eine solche reaktive Spezies, wie sie hier berechnet wurde, kristallisiert werden kann, wurden K-DMAE (**84**) und (Trimethylsilyl)methylithium bei verschiedenen

Bedingungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln zusammengegeben. In THF wurden keine Kristalle gebildet. Es bildeten sich jedoch in dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan farblose Blöcke. Ein Überschuss an K-DMAE (**84**) wurde eingesetzt, wobei sich das Alkoholat **84** nicht gut löste und somit keine genaue Aussage über die in Lösung befindliche Menge gemacht werden kann.

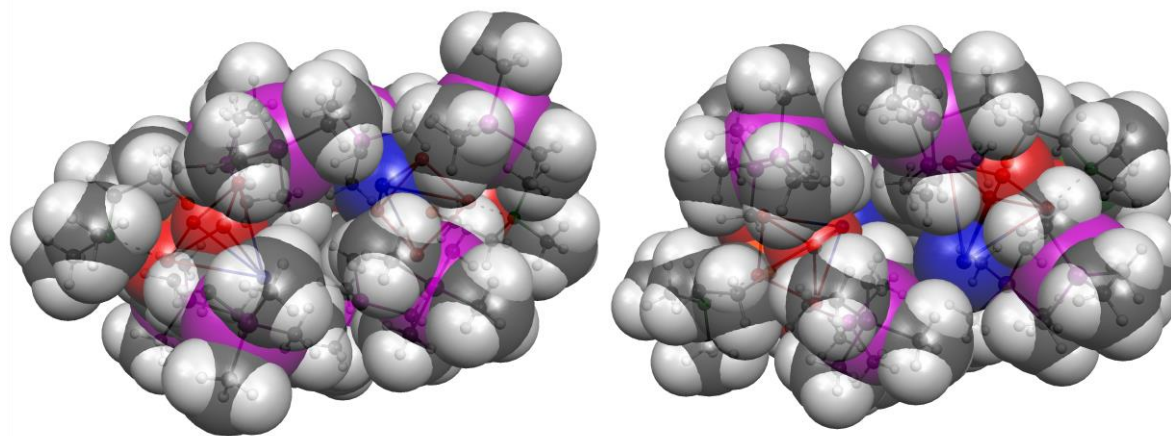


**Schema 4-27:** Darstellung von  $[(\text{DMAE})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4\text{Li}_4\text{K}]_2$  aus K-DMAE und (Trimethylsilyl)methylithium.



**Abb. 4-23:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **94** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: K1–Li1 3.331(2), K1–Li2 3.207(3), K1–Li3 3.363(3), K1–Li4 3.258(2), O1–Li1 2.053(3), C5–Li1 2.255(3), C5–Li2 2.135(3), H29B–K1 2.841(13), H13B–K2 2.792(9), Li1–C5–K1 72.83(7). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Verbindung **94** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Bei der Struktur  $[(DMAE)(CH_2SiMe_3)_4Li_4K]_2$  (**94**) handelt es sich um zwei quadratische Pyramiden, deren Grundflächen aus je vier Lithiumzentren bestehen. Die Spitze bildet jeweils ein Kaliumzentrum, welches sich mittig über den Lithiumzentren befindet. Anders als in Verbindung **88** besitzen die Pyramiden keine gemeinsame Grundfläche. Vielmehr sind sie in Verbindung **94** um fast  $180^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Kanten der  $Li_4$ -Grundfläche werden von je einem (Trimethylsilyl)methylanion koordiniert, sodass jedes Anion mit zwei Lithiumzentren wechselwirkt. Die Grundfläche wird von einem Sauerstoffzentrum des DMAE-Moleküls überkappt, dessen Stickstoffhenkel ein Lithiumzentrum koordiniert. Auch das Verhältnis DMAE zu Carbanion ist anders als vorher vermutet. Es wurde angenommen, dass es sich um ein Verhältnis von 3:1 (DMAE:Carbanion) handelt, jedoch beträgt es in Verbindung **94** 1:4. Die Struktur beinhaltet alle Komponenten der Superbase: Kalium, Lithium, Alkoholat und Carbanion. Somit könnte es sich um eine reaktive Spezies handeln. Aufgrund der Tatsache, dass die Kristallisation nicht in THF stattfand, konnte hier auch kein Lösungsmittelmolekül an das Kaliumzentrum koordinieren. Aus dem in Abb. 4-24 gezeigten Kalottenmodell geht jedoch hervor, dass das Kaliumzentrum sterisch zwar leicht abgeschirmt ist, jedoch nicht so unzugänglich ist, dass es keine Wechselwirkung mehr mit einem zu deprotonierenden Molekül eingehen kann. Jeweils vier (Trimethylsilyl)methylanionen befänden sich nach der Koordination in räumlicher Nähe zu den Protonen des Moleküls.



Farblgende: Kohlenstoff, Sauerstoff, Silicium, Lithium, Kalium

**Abb. 4-24:** Kalottenmodell von Verbindung **94** aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

Aufgrund der Tatsache, dass sich eine mögliche reaktive Spezies in *n*-Pentan gebildet hat, wurde abermals versucht, eine Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit K-DMAE (**84**) und (Trimethylsilyl)methylithium in *n*-Pentan durchzuführen. Eine vorherige Deprotonierung, bei der ein Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) sowie jeweils zwei Äquivalente der Komponenten K-DMAE (**84**) und (Trimethylsilyl)methylithium eingesetzt wurden, führte bei einer Reaktionstemperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu keiner Produktbildung. Es wurde lediglich reisoliertes Edukt erhalten. Zunächst wurde die Reaktion unter denselben Bedingungen durchgeführt, ausgenommen der Reaktionstemperatur. Die Zugabe der Komponenten erfolgte wie zuvor auch bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jedoch wurde die Reaktionsmischung bis auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. Raumtemperatur aufgewärmt. Nach anschließender Zugabe von Trimethylchlorsilan konnte auch hier kein substituiertes *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) isoliert werden. Da in der vermutlichen reaktiven Spezies das Verhältnis von K-DMAE (**84**) zu (Trimethylsilyl)methylithium 1:4 beträgt, wurden die Äquivalente in den folgenden Reaktionen entsprechend gewählt. Auf ein Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**62** oder **63**) wurden zwei Äquivalente K-DMAE (**84**) und acht Äquivalente (Trimethylsilyl)methylithium eingesetzt. Auch hier wurde die Reaktionsmischung bis auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. Raumtemperatur erwärmt. Die Produktbildung blieb abermals aus. Eine mögliche Ursache könnte auch hier die schlechte Löslichkeit des K-DMAE (**84**) in unpolaren Lösungsmitteln sein. Der Kristallisationsansatz wurde über Wochen gelagert, wodurch sich mit der Zeit genug Kaliumaminoalkoholat gelöst haben kann. Die Reaktionsmischungen wurden jedoch nach jeweils einer Stunde mit Trimethylchlorsilan abgefangen. Anscheinend war diese Reaktionszeit nicht ausreichend und müsste in zukünftigen Versuchen länger gewählt werden.

**Tab. 4.9:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **88** und **94**.

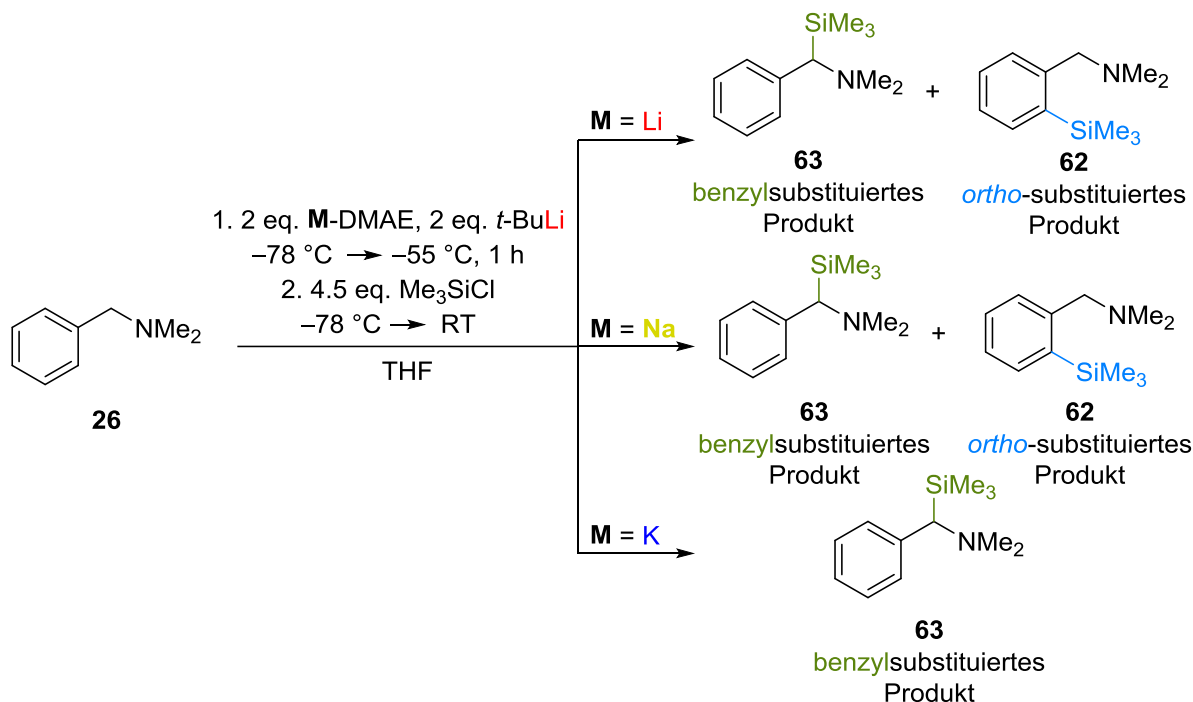
Verbindung	<b>88</b>	<b>94</b>
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>47</sub> KLi <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Si	C <sub>40</sub> H <sub>108</sub> K <sub>2</sub> Li <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	485.60	1007.72
Temperatur / K	100.03	100.0
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.740(3)	21.4528(12)
<i>b</i> / Å	11.012(3)	17.1385(8)
<i>c</i> / Å	14.879(4)	20.4255(11)
$\alpha$ / °	86.695(9)	90
$\beta$ / °	78.411(9)	115.646(2)
$\gamma$ / °	68.404(9)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1602.5(7)	6770.0(6)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.006	0.989
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.229	0.309
<i>F</i> (000)	528.0	2208.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.55 × 0.21 × 0.18	0.53 × 0.49 × 0.39
Messbereich 2 $\theta$ / °	4.538 bis 51.998	4.496 bis 62
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 0 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	6289	226422
Unabhängige Reflexe	6289 [R <sub>int</sub> = 0.0000, R <sub>sigma</sub> = 0.0474]	21569 [R <sub>int</sub> = 0.0402, R <sub>sigma</sub> = 0.0201]
Daten / Restraints / Parameter	6289 / 1 / 328	21569 / 0 / 651
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.057	1.044
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0645 wR <sub>2</sub> = 0.1621	R <sub>1</sub> = 0.0421 wR <sub>2</sub> = 0.1079
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0901 wR <sub>2</sub> = 0.1728	R <sub>1</sub> = 0.0535 wR <sub>2</sub> = 0.1162
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.57/-0.40	2.19/-0.59

**Tab. 4.10:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **90** und **91**.

Verbindung	<b>90</b>	<b>91</b>
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>68</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	592.94	476.73
Temperatur / K	100.01	100.0
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9.8606(18)	8.996(2)
<i>b</i> / Å	19.160(2)	17.382(4)
<i>c</i> / Å	20.638(3)	20.982(6)
$\alpha$ / °	90	112.633(6)
$\beta$ / °	91.536(6)	93.252(9)
$\gamma$ / °	90	93.891(14)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	3897.8(10)	3009.2(14)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.010	1.052
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.176	0.141
<i>F</i> (000)	1312.0	1056.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.34 × 0.25 × 0.15	1.34 × 1.2 × 0.98
Messbereich 2 $\theta$ / °	4.484 bis 54	4.556 bis 51.998
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	38837	58894
Unabhängige Reflexe	8504 [R <sub>int</sub> = 0.0304, R <sub>sigma</sub> = 0.0268]	11800 [R <sub>int</sub> = 0.0535, R <sub>sigma</sub> = 0.0435]
Daten / Restraints / Parameter	8504 / 0 / 396	11800 / 0 / 650
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.059	1.028
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0315, wR <sub>2</sub> = 0.0774	R <sub>1</sub> = 0.0482, wR <sub>2</sub> = 0.1107
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0403, wR <sub>2</sub> = 0.0814	R <sub>1</sub> = 0.0618, wR <sub>2</sub> = 0.1173
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.47/-0.29	0.63/-0.56

#### 4.4.5 Zwischenfazit II

Die Mischungen aus Organolithiumverbindung und Lithium- (**29**), Natrium- (**83**) oder Kaliumalkoholaten (**84**) zeigen unterschiedliche Reaktivitäten in Bezug auf die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). In Schema 4-28 sind beispielhaft die Reaktionen der verschiedenen Kombinationen mit *tert*-Butyllithium in THF gezeigt.



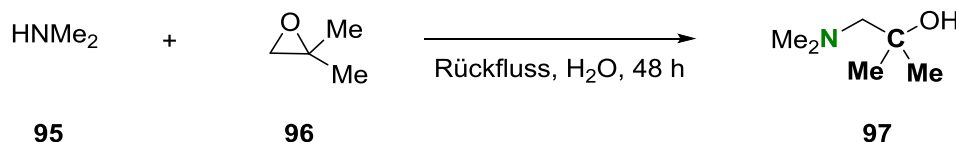
**Schema 4-28:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetalldimethylaminoethanolat (**29**, **83** oder **84**).

Anders als erwartet, konnte *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) nicht mit einer Mischung aus Li-DMAE (**29**) und Organolithiumverbindung in benzyli-scher Position selektiv deprotoniert werden, welches mit Hilfe einer Superbase möglich ist. Nur eine Kombination aus Li-DMAE (**29**) und *tert*-Butyllithium führte zu einer Deprotonierung des Moleküls, wohingegen keine Produktbildung durch andere Li-DMAE-Lithiumalkyl-Mischungen zu beobachten war. In THF wurde ein Produktgemisch beobachtet, wobei hauptsächlich *ortho*-substituiertes Produkt **62** bei nicht vollständigem Umsatz erhalten wurde. In Diethylether, sowie in *n*-Pentan wurde ausschließlich in *ortho*-Position deprotoniert. Auch bei wärmeren Reaktionstemperaturen in *n*-Pentan blieb eine Produktbildung aus. Im Vergleich dazu konnte durch den Einsatz von Na-DMAE (**83**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium die Selektivität zugunsten des benzylsubstituierten *N,N*-Dimethylbenzylamins (**63**) verschoben werden. In Diethylether wurde dabei selektiv ausschließlich das gewünschte Produkt gebildet, wobei der Umsatz mit 15%

eher mäßig war. Wie auch schon bei dem Einsatz von Li-DMAE (**29**), war Na-DMAE (**83**) in Verbindung mit *n*-Butyllithium oder Methyllithium nicht in der Lage, das Amin **26** zu deprotonieren. Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion von K-DMAE (**84**) und einer Organolithiumverbindung in unterschiedlichen Lösungsmitteln sehr gute Selektivitäten bei der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). In THF wurde ausschließlich das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** gebildet, in Diethylether ebenso, bis auf eine Ausnahme. In Anwesenheit von Methyllithium und (Trimethylsilyl)methyllithium kam es zu keiner Produktbildung. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass diese Organolithiumverbindungen eine geringe Reaktivität aufweisen. In *n*-Pentan war die Selektivität der Deprotonierung mäßig bei geringen Umsätzen. Dies ist auf die schlechte Löslichkeit des K-DMAE (**84**) in unpolaren Lösungsmitteln zurückzuführen. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Selektivität der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zunimmt, je weicher das Gegenion des Alkoholats ist. Auch der Einsatz von polaren Lösungsmitteln führt aufgrund des Löslichkeitsproblems zu besseren Umsätzen und Selektivitäten.

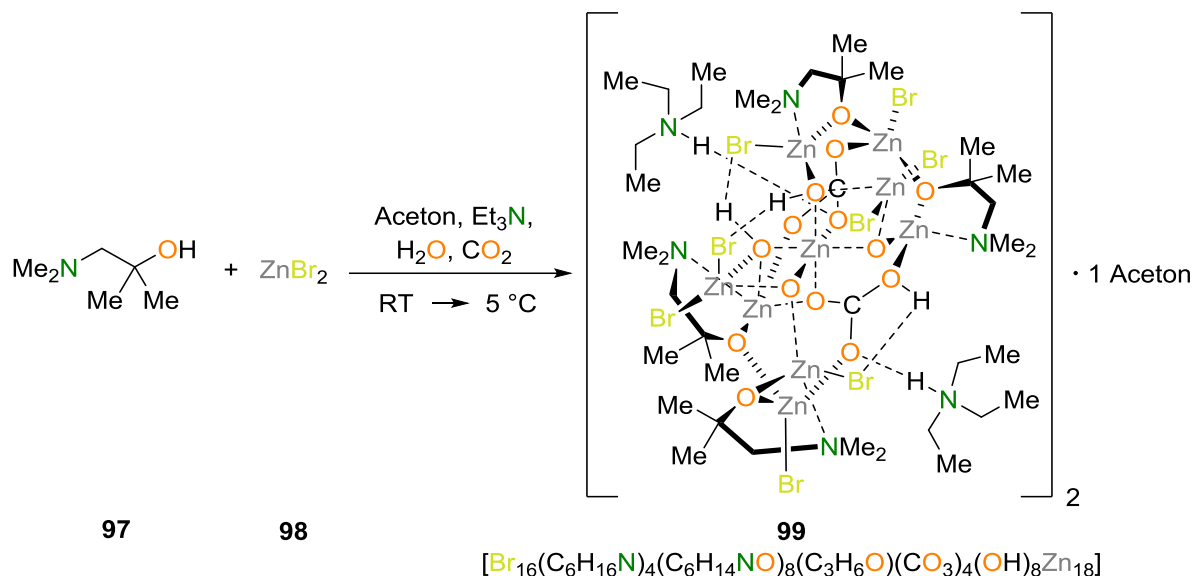
#### 4.5 Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren DMAE-Analogons in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien

Bei dem im vorherigen Kapitel eingesetzten Aminoalkohol DMAE (**85**) handelt es sich um einen primären Alkohol. Die ursprüngliche Lochmann-Schlosser-Base besteht aus einem Lithiumalkyl und einem *tert*-Butanolat (**54**) – einem tertiären Alkohol. Um die Eigenschaften dieser beiden Alkohole miteinander zu verbinden – den Aminhenkel des DMAE (**85**) und die tertiäre Alkoholgruppe des *tert*-Butanolats (**54**), wurde der Aminoalkohol 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) aus Dimethylamin (**95**) und 1,1-Dimethyloxiran (**96**) entsprechend schon literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.<sup>[101]</sup>

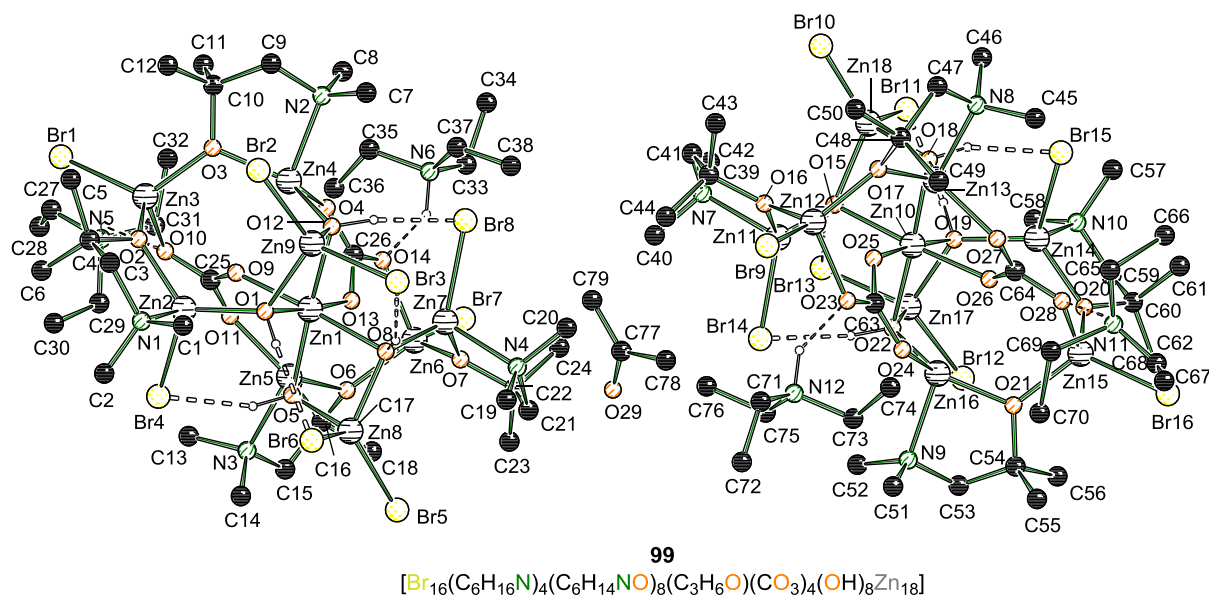


**Schema 4-29:** Synthese von 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) aus Dimethylamin (**95**) und 1,1-Dimethyloxiran (**96**).<sup>[101]</sup>

Zur Kristallisation des Aminoalkohols **97** wurde er mit Zinkbromid (**98**) in einer Lösung aus Aceton und Triethylamin versetzt. Nach 5 Tagen bildeten sich farblose Kristalle von **99**.



**Schema 4-30:** Darstellung von Verbindung **99** aus 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) und Zinkbromid (**98**) in Aceton/Triethylamin.

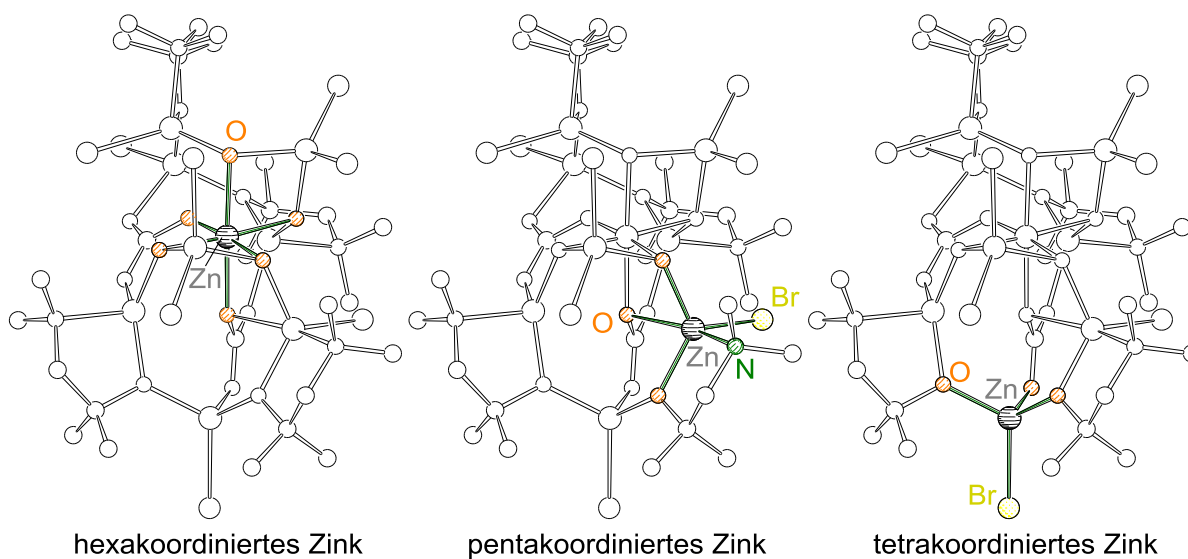


**Abb. 4-25:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **99** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Zn1–O1 2.132(1), Zn1–O4 2.091(9), Zn1–O5 2.107(9), Zn1–O8 2.110(9), Zn1–O9 2.041(9), Zn1–O13 2.039, Zn2–O1 1.980(9), Zn2–O2 1.935(13), Zn2–O9 2.475(9), Zn2–N1 2.157(2), Zn3–O2 1.935(13), Zn3–O3 1.988(11), Zn3–O10 1.992(1), Zn3–Br1A 2.302(13), O13–Zn1–O4 95.2(4), O1–Zn2–O9 76.2(4), O3–Zn3–O10 102.6(4).

Zwillingsmatrix (–1, 0, 0; 0, –1, 0; 0, 0, –1), BASF = 0.482(14). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Verbindung **99** kristallisierte verzwilligt im monoklinen Kristallsystem *Pn*. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei Verbindungen, welche das gleiche Strukturmotiv besitzen. Zwischen ihnen ist ein Aceton-Molekül eingelagert.

Die Verbindungen sind jeweils durch ein hexakoordiniertes Zinkzentrum aufgebaut. Dieses ist über die Sauerstoffzentren von vier Hydroxiden sowie zwei Carbonaten mit weiteren Zinkzentren verknüpft, welche eine penta- oder tetrakoordinierte Umgebung aufweisen. In der CSD-Datenbank konnte keine Struktur gefunden werden, welche neben einer oktaedrischen auch eine trigonalbipyramidale sowie tetragonale Koordinationssphäre des Zinks aufweist. Beispiele für Zinkkomplexe, in denen pentakoordiniertes und hexakoordiniertes Zink nebeneinander vorliegen, stellen zum Beispiel chirale metallorganische Gerüststrukturen dar, die Carbonsäuren einschließen können und so in der Organokatalyse einsetzbar sind.<sup>[102]</sup> Des Weiteren sind auch Strukturen literaturbekannt, in denen das Zinkzentrum hexagonal sowie tetragonal umgeben ist.<sup>[103]</sup>



**Abb. 4-26:** Verbindung **99**: beispielhaft ist jeweils ein Zinkzentrum mit seinen Koordinationspartnern farbig dargestellt, um die verschiedenen Koordinationssphären darzustellen.

Das zentrale, hexakoordinierte Zinkzentrum dient als verbrückendes Element zweier Achtringe, die durch Zink-Sauerstoffbindungen ( $\text{Zn-O}$ )<sub>4</sub> aufgebaut sind. Die  $\text{Zn-O}$ -Bindungen weisen dabei Bindungslängen zwischen 2.039 Å und 2.132 Å auf, unabhängig davon, ob sie axial oder äquatorial angeordnet sind. In den Achtringen werden die tetraedrisch umgebenen Zinkzentren von zwei Sauerstoff- und zwei Bromzentren oder drei Sauerstoff- und einem Bromzentrum koordiniert. Dabei sind die  $\text{Zn-O}$ -Bindungen im Vergleich zum hexakoordinierten Zinkzentrum leicht verkürzt. So beträgt die Bindungslänge zwischen dem Sauerstoff des Aminoalkohols und

---

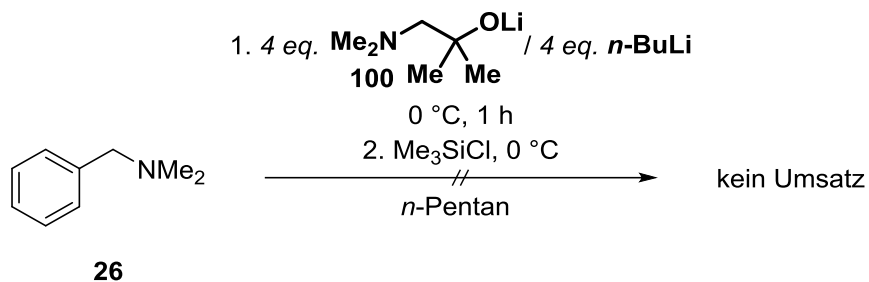
des tetrakoordinierten Zn<sup>3</sup>-Zentrums 1.935 Å. Das pentakoordinierte Zinkzentrum wird von vier Sauerstoffzentren und dem Stickstoff des Aminoalkohols **97** umgeben. Die Zink-Stickstoff-Bindung Zn<sup>2</sup>-N1 ist mit 2.157 Å leicht verkürzt im Vergleich zu Literaturwerten.<sup>[104]</sup> Die Sauerstoffe des Aminoalkohols und der Hydroxidionen dienen als verbrückendes Element des Achtrings. Interessant ist der Einschluss von jeweils vier Carbonationen, welche über ihre Sauerstoffzentren die beiden Achtringe seitlich verbrücken und auch mit den zentralen hexakoordinierten Zinkzentren wechselwirken. Des Weiteren ist die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zu beobachten, welche der Struktur eine zusätzliche Stabilität verleihen.

**Tab. 4.11:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **99**.

Verbindung	<b>99</b>
Empirische Formel	$C_{79}H_{189}Br_{16}N_{12}O_{29}Zn_{18}$
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	4226.63
Temperatur / K	100.03
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>
<i>a</i> / Å	12.4905(6)
<i>b</i> / Å	27.4811(12)
<i>c</i> / Å	21.4644(12)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	92.663(2)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	7359.8(6)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.907
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7.274
<i>F</i> (000)	4160.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.46 × 0.2 × 0.15
Messbereich $2\theta$ / °	4.078 bis 52
Index-Breite	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	107059
Unabhängige Reflexe	28173 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0529, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0507]
Daten / Restraints / Parameter	28173 / 49 / 1421
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.083
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0479, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1259
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0570, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1380
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1.65/-1.82

#### 4.5.1 Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**)

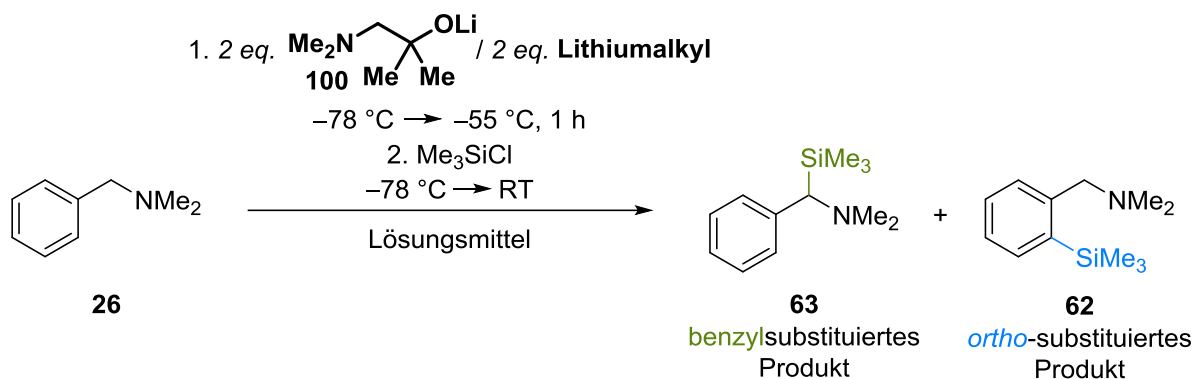
Auch mit der neuartigen Mischung aus dem sterisch anspruchsvolleren Lithiumaminoalkoholat (**100**) und einem Lithiumalkyl wurde zunächst die Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) unter denselben Bedingungen durchgeführt, wie in der von GROS *et al.* publizierten Versuchsvorschrift zur Deprotonierung von 2-Methoxypyridin (**31**).<sup>[69]</sup>



**Schema 4-31:** Reaktion einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Anders als mit der Kombination aus Li-DMAE (**29**) und *n*-Butyllithium führte die Reaktion von Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**) und *n*-Butyllithium mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu keinem der beiden Deprotonierungsprodukte. Weder in *ortho*- noch in benzyli-scher Position wurde das Molekül metalliert. So scheint die Sterik einen wichtigen Einfluss auf die Reaktion zu nehmen. Aufgrund des größeren räumlichen Anspruchs könnten sich andere Aggregate bilden, welche in ihrer Reaktivität gegenüber den Aggregaten aus Li-DMAE und *n*-Butyllithium unterlegen sind.

Als nächstes wurden die Lithiumalkyle *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium und Methyllithium in Kombination mit dem sterisch anspruchsvolleren Lithiumaminoalkoholat **100** in verschiedenen Lösungsmitteln auf ihre Fähigkeit hin untersucht, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei niedrigen Temperaturen, um die sonst stattfindende Lösungsmittelzersetzung zu vermeiden, zu deprotonieren.



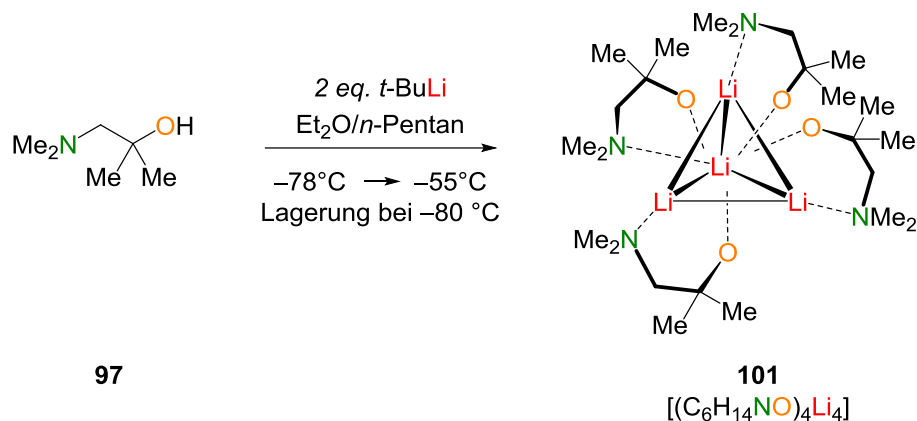
**Schema 4-32:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Die Umsätze sowie auch die Selektivitäten der Reaktionen sind fast identisch mit den Ergebnissen, die bei dem Einsatz von Li-DMAE erzielt wurden. Auch hier ist nur die Reaktivität der Mischung aus Lithiumalkoholat (**100**) und *tert*-Butyllithium ausreichend, um das Amin **26** zu deprotonieren (siehe Tab. 4.12). In allen drei verwendeten Lösungsmitteln – THF, Diethylether und *n*-Pentan – wird hauptsächlich *ortho*-substituiertes Produkt **62** gebildet. Eine superbasische Spezies würde zu dem benzylsubstituierten Produkt **63** führen. Der größere sterische Anspruch des Aminoalkohols **97** scheint unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keinen Einfluss auf die Produktbildung zu haben.

**Tab. 4.12:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

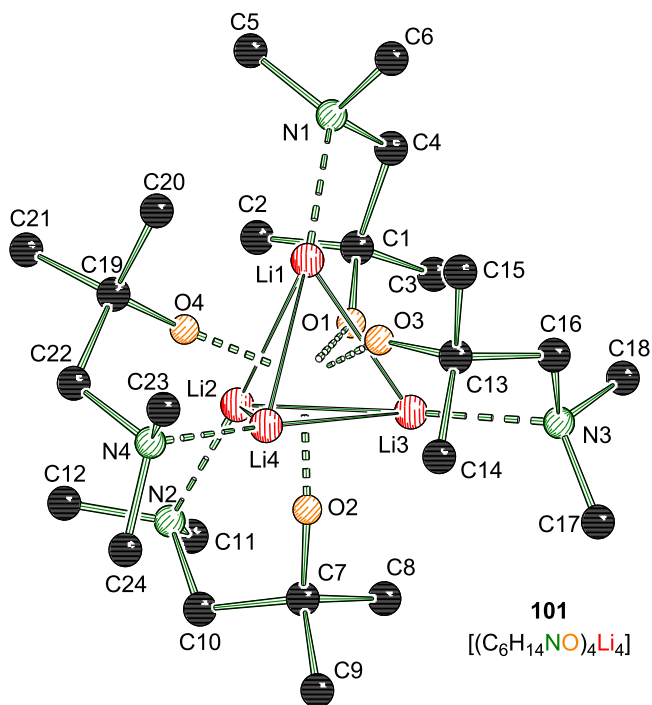
	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	13	7:93	97	1:99	43	0:100
<b><i>n</i>-BuLi</b>	0	:-	0	:-	0	:-
<b>MeLi</b>	0	:-	0	:-	0	:-

Neben den Studien zur Reaktivität der Mischungen wurden auch Kristallisationsversuche durchgeführt. Dazu wurde der Aminoalkohol **97** in einer Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan mit *tert*-Butyllithium versetzt. Nach fünftägiger Lagerung bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle.



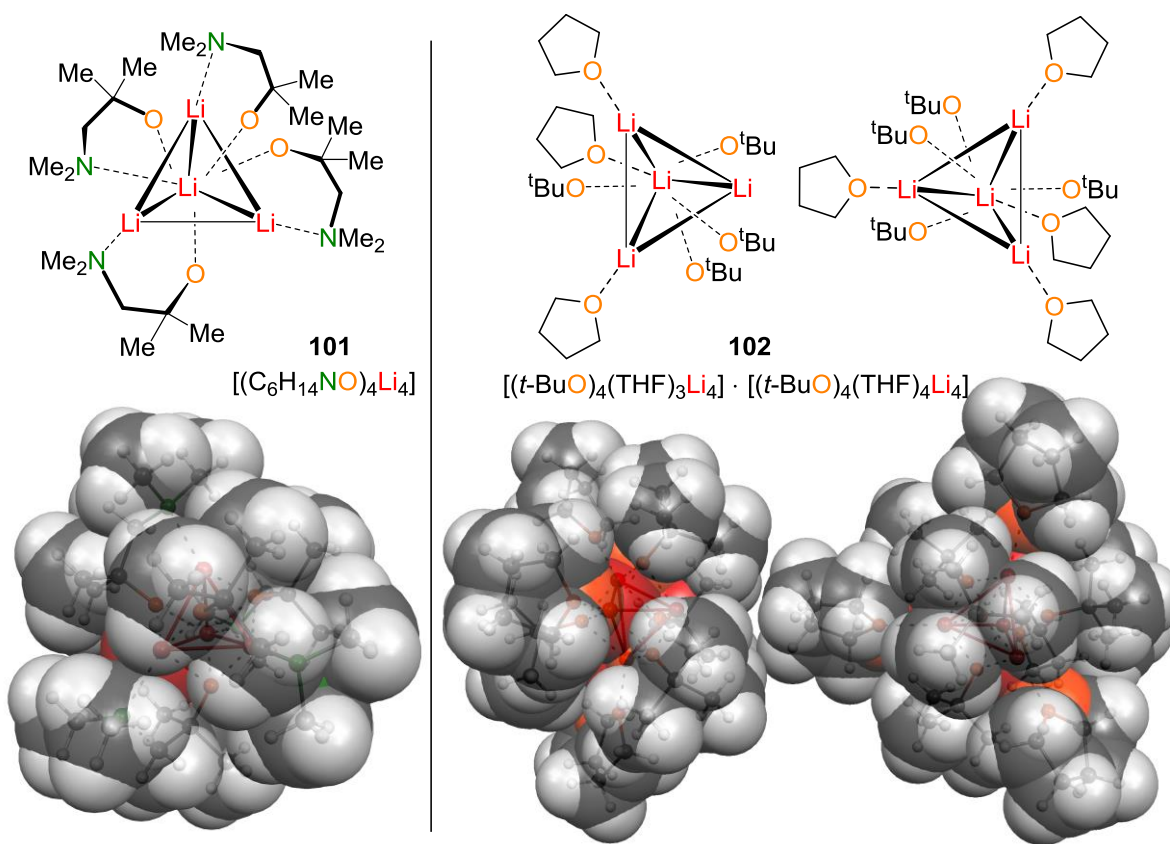
**Schema 4-33:** Darstellung von  $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO})_4\text{Li}_4]$  (**101**) aus 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) und *tert*-Butyllithium in einem *n*-Pentan-Diethylether-Gemisch.

Verbindung **101** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet vier Li-Alkoholate. Die Lithiumzentren bilden einen Tetraeder, der eine hohe Symmetrie besitzt. Die Li–Li–Li-Winkel betragen zwischen  $59.0^\circ$  und  $60.6^\circ$  und auch die Lithium-Lithium-Bindungsängen von  $2.498 \text{ \AA}$  bis  $2.534 \text{ \AA}$  unterschieden sich nur geringfügig.



**Abb. 4-27:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **101** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: O1–Li1 1.988(2), O1–Li2 1.880(2), O1–Li3 1.928(2), O2–Li1 1.894(2), O2–Li2 1.978(2), O2–Li4 1.919(2), N1–Li1 2.125(2), N2–Li2 2.118(2), Li2–Li1 2.498(2), Li2–Li3 2.538(2), Li2–Li4 2.533(2), Li1–Li2–Li3  $60.4(1)$ , Li4–Li2–Li3  $59.2(1)$ . Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die  $\text{Li}_3$ -Drecksflächen des Tetraeders werden von den Sauerstoffzentren des Aminoalkoholats **57** überkappt. Die Lithium-Sauerstoff-Bindungslängen betragen dabei zwischen 1.880 Å und 1.988 Å. Die Stickstoffzentren des Aminoalkoholats **57** wechselwirken mit jeweils einem Lithiumzentrum, wobei der Li–N-Abstand 2.118 Å bis 2.125 Å beträgt. Die Sauerstoffzentren befinden sich, wie an dem 0.1 Å großen Unterschied der Li–O-Bindungen zu sehen ist, nicht genau mittig über den  $\text{Li}_3$ -Drecksflächen, sondern sind leicht in Richtung des Lithiumzentrums verschoben, mit dem der intramolekulare Stickstoff wechselwirkt. Die Stickstoff-Lithium-Bindungslängen zeigen mit 2.118 Å bis 2.126 Å keine Auffälligkeiten.



**Abb. 4-28:** Kalottenmodelle; links: lösungsmittelfreies  $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO})_4\text{Li}_4]$  (**101**), rechts:  $[(t\text{-BuO})_4(\text{THF})_3\text{Li}_4] \cdot [(t\text{-BuO})_4(\text{THF})_4\text{Li}_4]$ <sup>[89]</sup> (**102**).

Aufgrund der Stickstoff-Lithium-Wechselwirkung ist der Lithiumtetraeder **101** durch den Liganden soweit abgeschirmt (siehe Abb. 4-28, links), dass polare Lösungsmittelmoleküle nicht mehr an die Lithiumzentren koordinieren können, wie es bei den Aggregaten  $[(t\text{-BuO})_4(\text{THF})_3\text{Li}_4] \cdot [(t\text{-BuO})_4(\text{THF})_3\text{Li}_4]$  (**102**), welche von UNKELBACH *et al.* isoliert wurden, der Fall ist (siehe Abb. 4-28, rechts).<sup>[89]</sup> Die *tert*-Butanolat-haltige Struktur **102** besteht aus zwei Lithiumtetraedern, deren  $\text{Li}_3$ -Seitenflächen jeweils von einem *tert*-Butanolat überkappt werden.

---

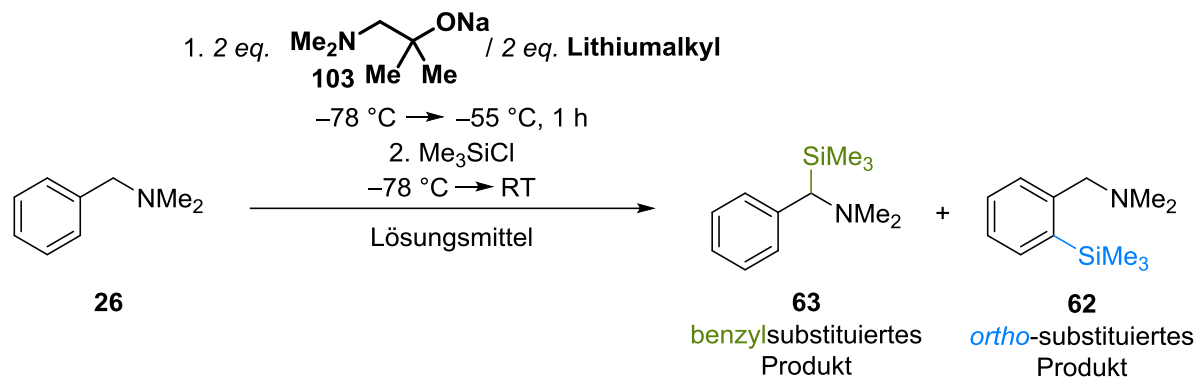
In einem der beiden Tetramere wird jedes Lithiumzentrum von einem THF-Lösungsmittelmolekül koordiniert, wohingegen in dem zweiten Aggregat nur drei der vier Lithiumzentren mit einem THF-Molekül wechselwirken. Durch die Koordination des Lösungsmittels handelt es sich bei Verbindung **102** um eine lösungsmittelabhängige Struktur. Verbindung **101** stellt dagegen eine lösungsmittelunabhängige Struktur dar. Aufgrund der Tatsache, dass der Aminhenkel die Koordination des Lösungsmittels unterbindet, besteht die Annahme, dass durch diesen die Reaktion in den verschiedenen Lösungsmitteln gleich gut ablaufen kann. Das Problem der Löslichkeit könnte somit nicht mehr bestehen. Dieser Vermutung wird im Weiteren nachgegangen.

**Tab. 4.13:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **101**.

Verbindung	<b>101</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	492.48
Temperatur / K	99.98
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> / Å	18.0767(15)
<i>b</i> / Å	10.0888(9)
<i>c</i> / Å	18.548(2)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	108.538(4)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	3207.1(5)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.020
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.066
<i>F</i> (000)	1088.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.41 × 0.33 × 0.32
Messbereich 2 $\Theta$ / °	4.686 bis 56
Index-Breite	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	70347
Unabhängige Reflexe	7736 [R <sub>int</sub> = 0.0243 R <sub>sigma</sub> = 0.0142],
Daten / Restraints / Parameter	7736 / 0 / 324
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.027
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sub>2</sub> = 0.0916
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0388, wR <sub>2</sub> = 0.0944
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.34/-0.17

#### 4.5.2 Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**)

Nachdem eine Kombination von Li-Alkoholat **100** und Lithiumalkyl hauptsächlich zu dem *ortho*-substituierten Produkt des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**62**) führte, wurde auch hier als nächstes eine bimetallische Kombination aus Na-Alkoholat **103** und Lithiumalkyl eingesetzt. Zur Darstellung des Natriumalkoholats **103** wurde der Alkohol **97** mit Natriumhydrid in THF umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und das farblose Salz in den jeweiligen Reaktionen eingesetzt.



**Schema 4-34:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Verglichen mit den monometallischen Komponenten ist in der Reaktion der bimetallischen Komponenten, **103** und Organolithiumverbindung, eine Verschiebung der Selektivität zugunsten des erwünschten, benzylsubstituierten Produkts **63** zu beobachten (Tab. 4.14). Der Einsatz des Natrium-Alkoholats (**103**) führt des Weiteren zu einer Steigerung des Umsatzes in den polaren Lösungsmitteln THF und Diethylether. Die erwünschte Lösungsmittelunabhängigkeit der Reaktion kann leider nicht beobachtet werden. In *n*-Pentan wird in Anwesenheit von *sec*-Butyllithium oder *iso*-Propyllithium nur jeweils 3% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) deprotoniert. Alle anderen bimetallischen Mischungen sind nicht in der Lage, das Testmolekül in unpolarem Lösungsmittel zu metallieren. Dies ist, wie auch schon im Fall des Na-DMAE (**83**), auf die schlechte Löslichkeit des Natriumaminoalkoholats zurückzuführen. Die Anwesenheit des Aminhenkels sorgt nicht für eine ausreichende Löslichkeit.

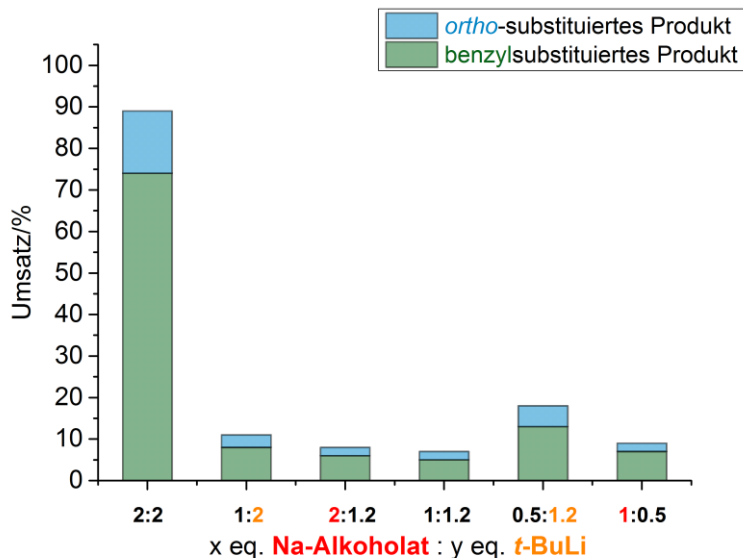
In THF und Diethylether sind die Reaktivitäten und Selektivitäten der Reaktionsmischungen stark abhängig von den eingesetzten Organolithiumverbindungen. Die Kombinationen von Natriumalkoholat **103** und (Trimethylsilyl)methylolithium, Methylolithium oder Phenyllithium sind nicht reaktiv genug, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Die einzelnen Organolithiumverbindungen sind von Natur aus nicht so stark basisch wie die anderen

eingesetzten Lithiumalkyle. Die Zugabe des Natriumalkoholats **103** kann die Reaktivität nicht entsprechend steigern, um eine Deprotonierung des Testmoleküls zu erzielen. Eine Mischung aus Natriumalkoholat **103** und *n*-Butyllithium führt in THF zu einer selektiven Deprotonierung in benzylicher Position bei einem Umsatz von 59%. Die in Kapitel 4.4.2 beschriebene Mischung aus Na-DMAE (**103**) und *n*-Butyllithium war unter denselben Reaktionsbedingungen nicht reaktiv genug, sodass dort nur reisoliertes Testmolekül (**26**) erhalten wurde. Dies war auch der Fall, als *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) nur mit *n*-Butyllithium ohne weitere Zugabe einer Alkoholatkomponente versetzt wurde. Dies zeigt, dass der größere sterische Anspruch durch die zusätzlichen Methylgruppen und die so synthetisierte tertiäre Alkoholatfunktion einen Einfluss auf die Reaktivität der Verbindung haben.

**Tab. 4.14:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	89	83:17	94	1:99	0	-:-
<i>sec</i> -BuLi	18	70:30	58	47:53	3	25:75
<i>i</i> -PrLi	36	61:39	37	55:45	3	65:35
TMSCH <sub>2</sub> Li	0	-:-	0	-:-	0	-:-
<i>n</i> -BuLi	59	100:0	0	-:-	0	-:-
MeLi	0	-:-	0	-:-	0	-:-
PhLi	0	-:-	0	-:-	0	-:-

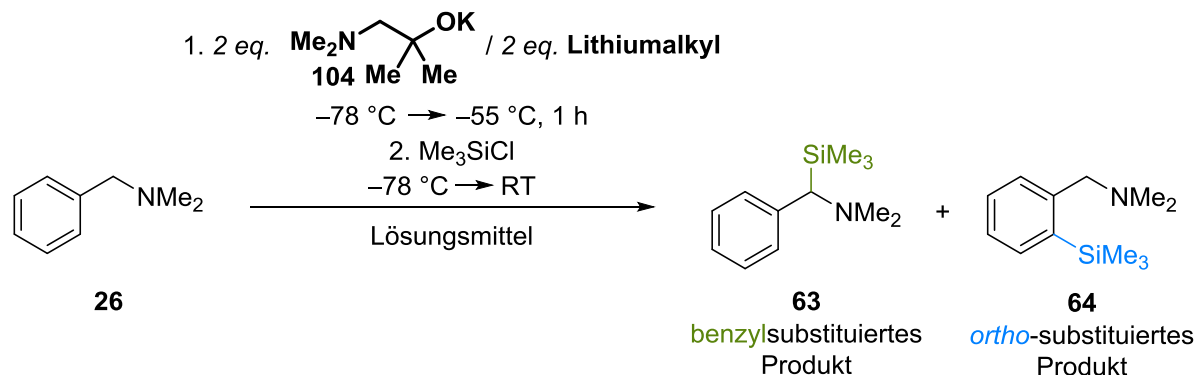
Im nächsten Schritt wurde das Verhältnis von Natriumalkoholat **103** und *tert*-Butyllithium im Bezug auf *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) variiert. Auf ein Äquivalent des Testmoleküls wurden unterschiedliche Mischungen angewandt. Die Ergebnisse können Abb. 4-29 entnommen werden. Auf die Selektivität der Reaktion hat die Veränderung des Mischungsverhältnisses kaum einen Einfluss. Das Produktverhältnis beträgt nach allen Reaktionen ungefähr 1:5 (benzyl:*ortho*), wobei anzumerken ist, dass die Integration der Produktpeaks aus dem GC-MS-Chromatogramm bei kleinen Umsätzen nicht mehr so genau ist, wie bei großen zu integrierenden Flächen. Der Umsatz der Reaktion sinkt stark, wenn weniger als zwei Äquivalente Natriumalkoholat **103** und zwei Äquivalente *tert*-Butyllithium eingesetzt werden. Dies könnte darauf zurück zu führen sein, dass sich neben der reaktiven Spezies Nebenprodukte bilden, sodass ein Überschuss beider Komponenten notwendig ist, um das eingesetzte Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) einfach zu deprotonieren.



**Abb. 4-29:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

#### 4.5.3 Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**)

Auch die bimetallische Mischung aus Kaliumalkoholat **104** und Organolithiumverbindung wurde an dem Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) auf ihre Reaktivität getestet. Dabei wurden auch hier verschiedene Lithiumalkyle eingesetzt. Das Kaliumalkoholat wurde aus dem Alkohol **97**, erhalten, welcher mit Kaliumhydrid in THF umgesetzt wurde. Das Lösungsmittel wurde nach abgelaufener Reaktion entfernt und das farblose Salz in den jeweiligen Reaktionen eingesetzt.



**Schema 4-35:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Wurde die Reaktion in den koordinierenden Lösungsmitteln THF oder Diethylether durchgeführt, wurde fast ausschließlich erwünschtes, benzylsubstituiertes Produkt **63** erhalten, was Aufschluss darüber gibt, dass die eingesetzten Mischungen superbasische Eigenschaften besitzen. In THF konnten mit Ausnahme der Mischungen aus Kaliumalkoholat **104** mit *sec*-Butyllithium oder *iso*-Propyllithium sehr gute Umsätze beobachtet werden. Wenngleich die Selektivität der superbasischen Mischungen in Diethylether hervorragend waren, konnten bis auf eine Ausnahme nur mäßige bis schlechte Umsätze erzielt werden. Der Einsatz von Methyllithium und Kaliumalkoholat **104** führte zu keiner Produktbildung. Auch die vergleichsweise schwachen basischen Organolithiumverbindungen (Trimethylsilyl)methyllithium und Phenyllithium erzielten als Bestandteil der bimetallischen Mischung nur Umsätze von 3% bis 7%. In *n*-Pentan wurden wie auch schon bei den anderen Salzen nur schlechte Umsätze und Selektivitäten aufgrund der schlechten Löslichkeit erhalten.

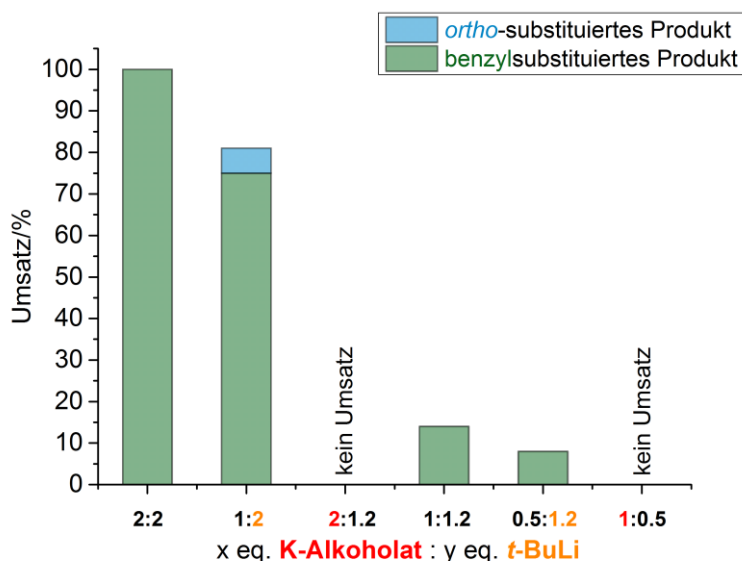
Im Vergleich zu K-DMAE (**84**) konnten insbesondere in THF mit dem sterisch anspruchsvolleren Kaliumalkoholat **104** bessere Umsätze erzielt werden. Die Selektivität beider Mischungen war fast identisch.

**Tab. 4.15:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	100	100:0	100	100:0	26	40:60
<b><i>sec</i>-BuLi</b>	67	100:0	38	65:35	4	64:36
<b><i>i</i>-PrLi</b>	47	74:26	23	100:0	8	82:18
<b>TMSCH<sub>2</sub>Li</b>	89	100:0	7	100:0	0	-:-
<b><i>n</i>-BuLi</b>	100	100:0	31	100:0	5	100:0
<b>MeLi</b>	100	100:0	0	-:-	0	-:-
<b>PhLi</b>	97	100:0	3	100:0	0	-:-

Werden zwei Äquivalente Kaliumalkoholat **104** und zwei Äquivalente *tert*-Butyllithium zu einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) gegeben, wird dieses vollständig in benzylischer Position deprotoniert (siehe Abb. 4-30). Wird ein Überschuss an Kaliumalkoholat **104** eingesetzt, findet keine Deprotonierung statt. Vermutlich ist die Bildung von nicht-reaktiven Aggregaten, welche hauptsächlich Kalium beinhalten, hier bevorzugt, sodass keine reaktive Spezies gebildet werden kann. Dies ist sehr ungewöhnlich, jedoch konnte kein solches Aggregat erfolgreich isoliert werden, um diese Behauptung zu untermauern. Werden die

Komponenten im Verhältnis 1:2 (Kaliumalkoholat: *tert*-Butyllithium) zu einem Äquivalent Testmolekül **26** gegeben, entsteht zu einem kleinen Teil auch *ortho*-substituiertes Produkt und der Umsatz sinkt. Je weniger der superbasischen Komponenten eingesetzt werden, sei es in äquimolaren Mengen, oder mit einem Überschuss an *tert*-Butyllithium, desto geringer war der Umsatz der Reaktion. Dementsprechend muss ein Überschuss beider Komponenten zugegeben werden, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) vollständig in benzylicher Position zu deprotonieren.

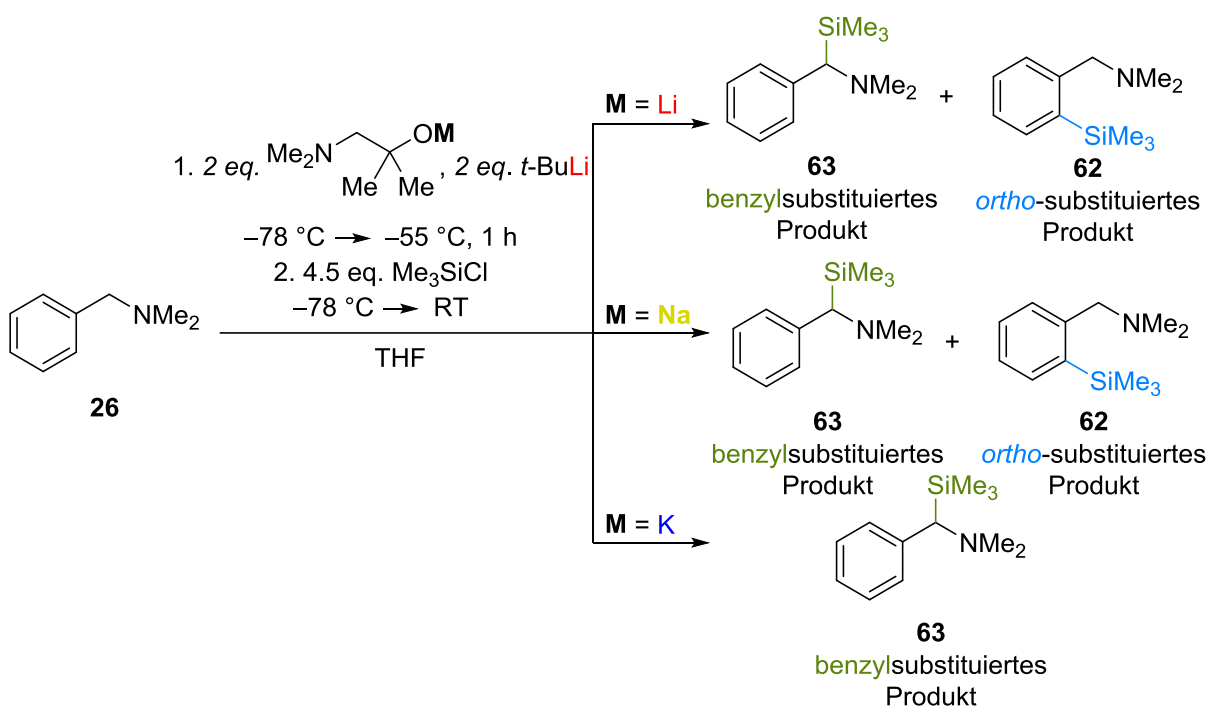


**Abb. 4-30:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

#### 4.5.4 Zwischenfazit III

Im Vergleich mit dem sterisch weniger anspruchsvollen primären Aminoalkohol DMAE (**85**) schneidet das sterisch etwas anspruchsvollere Analogon **97** in Bezug auf die Selektivität der Deprotonierung und dem Umsatz der Reaktion besser ab. Der Aminhenkel führt jedoch nicht wie erwartet zu einer Lösungsmittelunabhängigkeit der Reaktion. In *n*-Pentan löst sich das Natrium- **103** bzw. Kaliumalkoholat **104** kaum, sodass keine Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) stattfindet, wie es in Anwesenheit der superbasischen Komponenten in THF oder Diethylether der Fall ist. Die Reaktivität der Gemische nimmt mit zunehmender Größe des zweiten Alkalimetalls zu. In Schema 4-28 ist beispielhaft die Reaktion

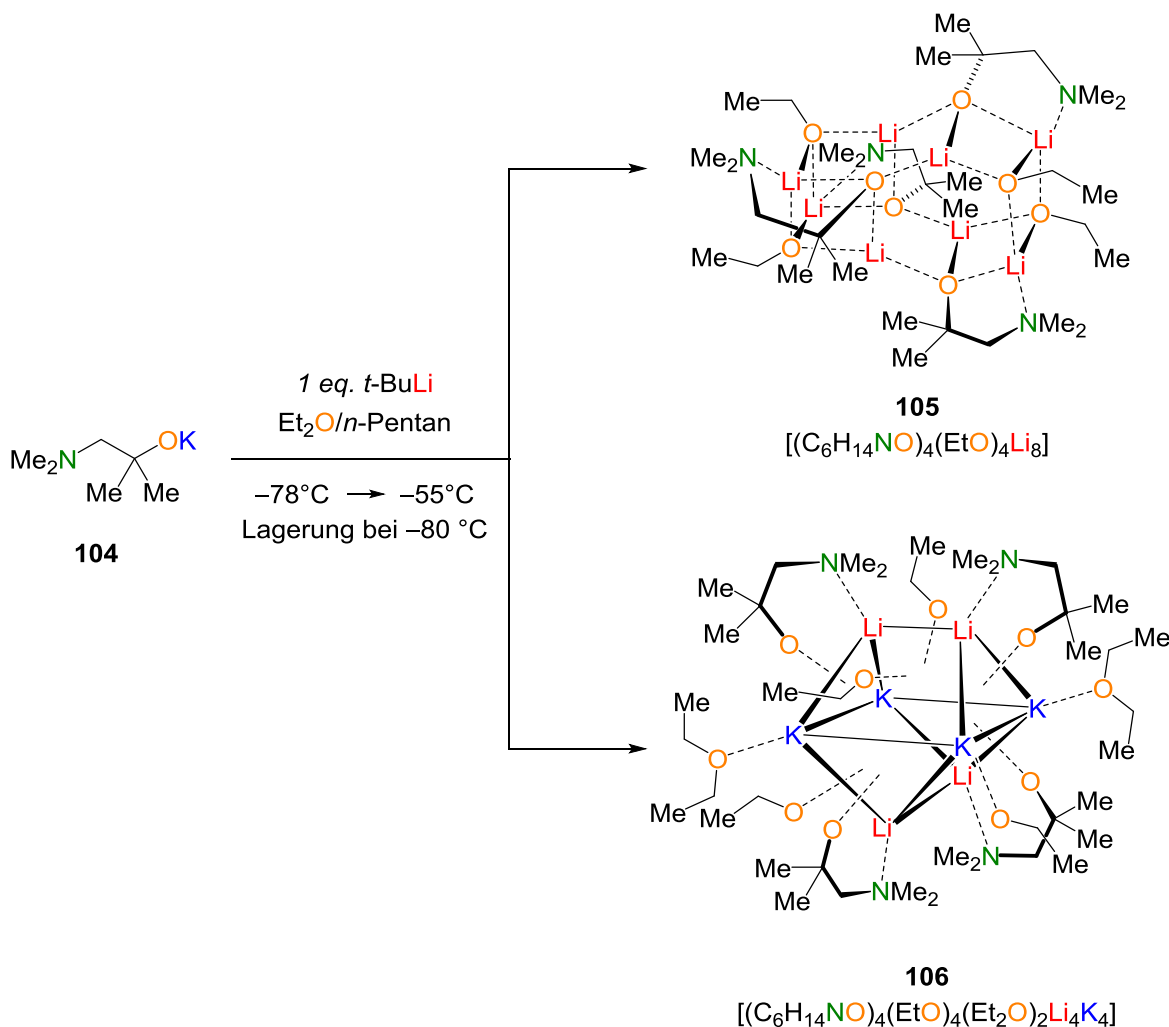
der Alkalimetallalkoholate und *tert*-Butyllithium in THF mit dem Testmolekül gezeigt. Wird die monometallische Mischung verwendet, entsteht hauptsächlich *ortho*-substituiertes Produkt **62** bei wenig Umsatz. Durch den Einsatz des weicheren Natriumalkoholats **103** kann das Produktverhältnis auf die Seite des benzylsubstituierten Produkts **63** verschoben werden, welches ein Indikator dafür ist, dass es sich hier um eine superbasische Mischung handelt. Auch der Umsatz ist mit 89% sehr gut. Wird das noch weichere Kaliumalkoholat **104** in Kombination mit *tert*-Butyllithium eingesetzt, wird ausschließlich benzylsubstituiertes Produkt **63** bei vollständigem Umsatz erhalten, welches das gewünschte Ergebnis dieser Reaktion darstellt.



**Schema 4-36:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetall-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**, **103** oder **104**).

### 4.5.5 Die Zersetzung von Diethylether in Anwesenheit einer superbasischen Spezies

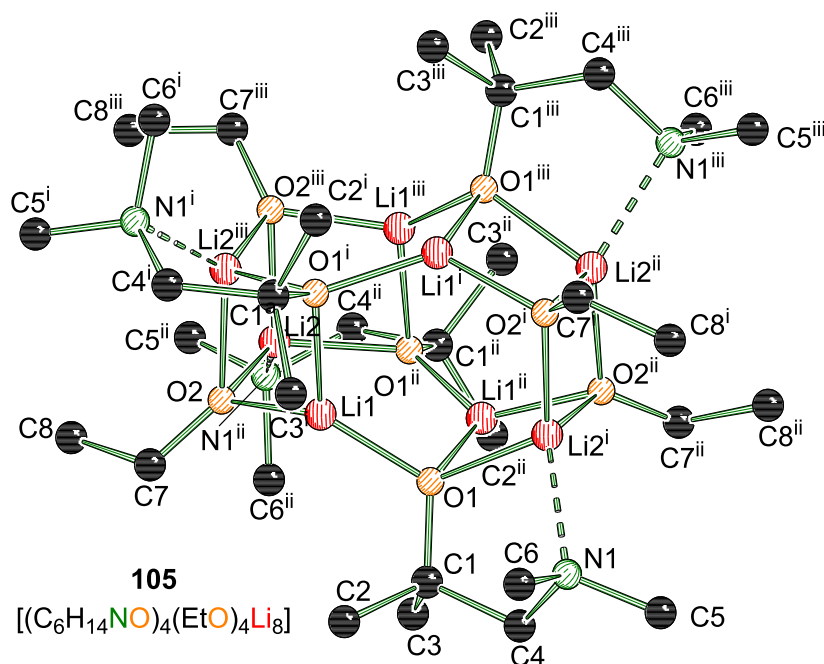
Bei dem Versuch, aus Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und *tert*-Butyllithium eine reaktive Spezies zu kristallisieren, wurden zwei Aggregate erhalten, in denen zersetztes Lösungsmittel Bestandteil der Struktur ist.



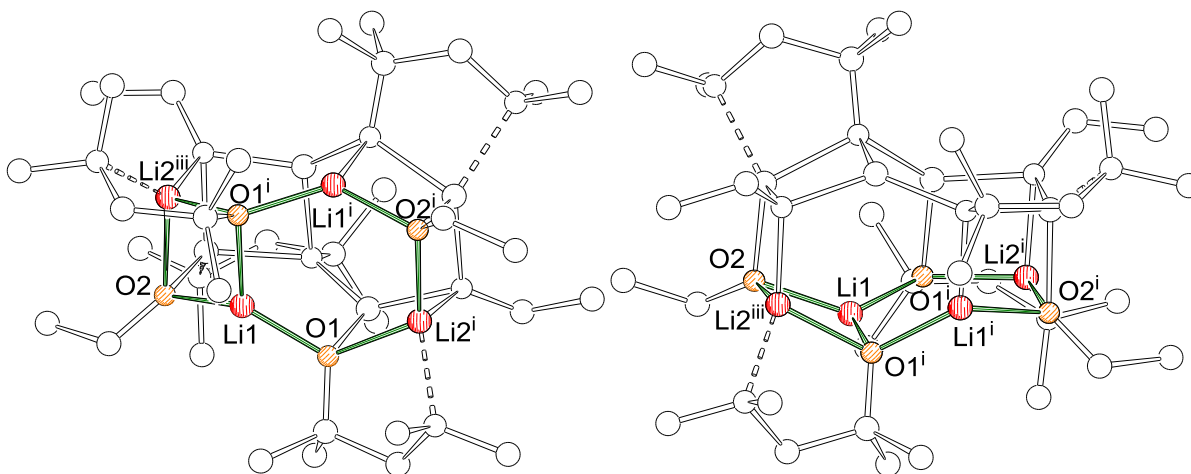
**Schema 4-37:** Darstellung von **105** und **106** aus Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und *tert*-Butyllithium in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan und Diethylether.

Verbindung **105** kristallisierte im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P4_2/n$  in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Viertel des inversionssymmetrischen Aggregats. Das zentrale Motiv bildet ein Oktamer, bestehend aus einem Sechsering, welcher mit einem Vierring verknüpft ist (siehe Abb. 4-32). Dabei liegen zwei solcher Verknüpfungen übereinander, die ebenfalls miteinander verbunden sind. Die Ringe sind aus Li–O-Bindungen aufgebaut, welche auch wiederum für die Verknüpfung verantwortlich sind.

Die Lithium-Sauerstoff-Bindungslängen liegen dabei zwischen 1.862 Å und 1.967 Å. Die Sauerstoffzentren wechselwirken jeweils mit drei Lithiumzentren. Ein solches Strukturmotiv konnte bereit als [(DMAE)<sub>8</sub>Li<sub>8</sub>] (**41**) von ANDREWS *et al.* isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden (siehe Abb. 4-33).<sup>[76]</sup>

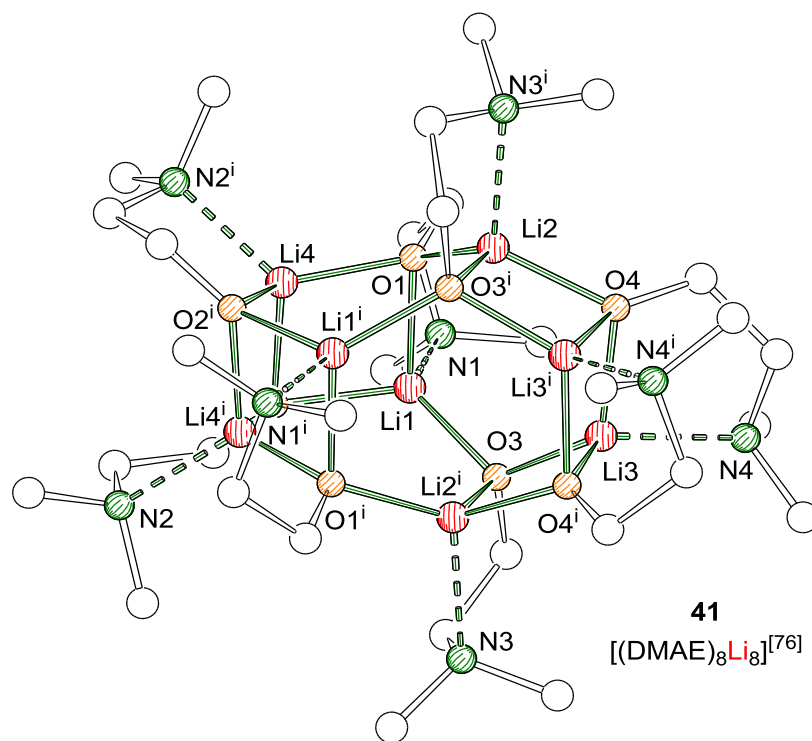


**Abb. 4-31:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **105** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: O1–Li2<sup>i</sup> 1.967(3), O1–Li1<sup>ii</sup> 1.927(3), O1–Li1 1.862(3), O2–Li2 1.913(3), O2–Li2<sup>iii</sup> 1.952(3), O2–Li1 1.880(3), N1–Li2<sup>i</sup> 2.100(3), Li1–O1–Li2<sup>i</sup> 121.5(1), Li2–O2–Li2<sup>i</sup> 83.0(1), Li1–O2–Li2 105.0(1). Symmetrieoperationen  $i = 0.2 - x, y, 1.5 - z$ ;  $ii = 0.5 - x, 0.5 - y, z$ ;  $iii = x, 0.5 - y, 1.5 - z$ . Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Viertel des Moleküls



**Abb. 4-32:** Zusätzliche Ansichten von Verbindung **105**: Verdeutlichung der Sechs- und Vierring-Annelierung, durch Drehung um 90°.

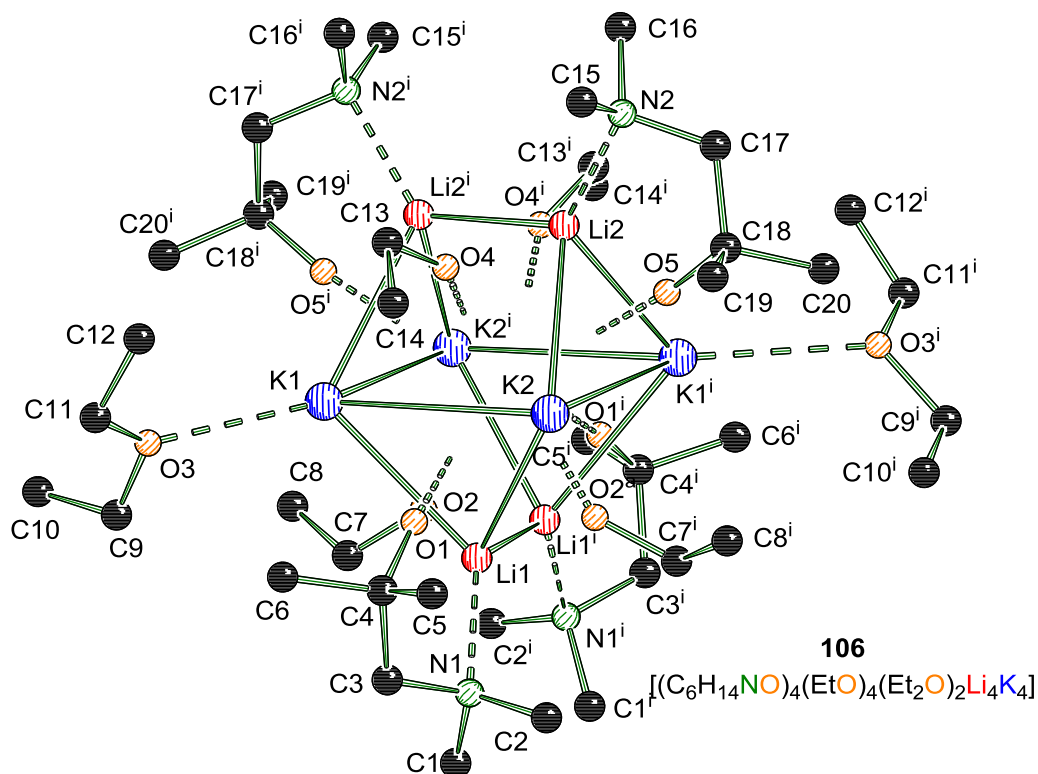
Als reine Lithiumaminoalkoholat-Verbindung bildet der Aminoalkohol **97** ein Tetramer, wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben. Hier wurden jedoch auch Ethanolatanionen in die Struktur eingebaut, wodurch das hier isolierte oktamere Strukturmotiv ausgebildet wird. Die äußeren Lithiumzentren werden zusätzlich durch die Stickstoffzentren des Aminoalkoholats **57** koordiniert, wodurch sie vier Kontakte aufweisen ( $N1-Li2^i$  2.100 Å). Die inneren Lithiumzentren weisen wahrscheinlich aufgrund von sterischen Gründen nur drei Koordinationspartner auf, bei denen es sich um die Sauerstoffzentren der Aminoalkoholate **57** und Ethanolate handelt. Im Gegensatz dazu weist in der Struktur von ANDREWS *et al.* **41** jedes Lithiumzentrum drei Sauerstoff- und eine Stickstoffwechselwirkung auf. Bezüglich ihrer Li–O-Bindungslänge zeigen die beiden Strukturen **41** und **105** kaum Unterschiede. Die Li–N-Bindung ist in dem Aggregat **41** etwas länger als in Verbindung **105**. Eine Erklärung dafür könnte die Vielzahl an Aminhenkeln sein, die an der Strukturbildung sowie der Koordination beteiligt sind. Der sterische Anspruch der Gruppen kann somit dazu führen, dass die Li–N-Abstände vergrößert werden.



**Abb. 4-33:** Molekülstruktur von  $[Me_2N(CH_2)_2OLi]_8$  (**41**) aus der superbasischen Mischung von *n*-Butyllithium und Li-DMAE nach ANDREWS *et al.*<sup>[76]</sup>

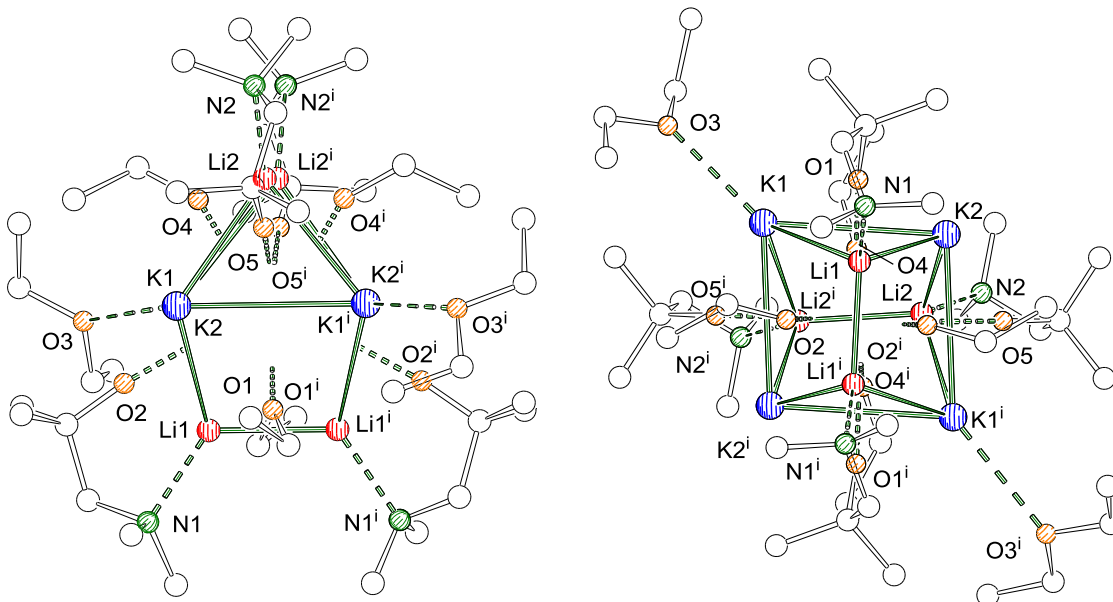
Das zweite Aggregat, welches erhalten werden konnte, ist in Abb. 4-34 dargestellt. Verbindung **106** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des bimetalischen Aggregats. Die Verbindung ist

insgesamt  $C_2$ -symmetrisch, wobei die zweizählige Drehachse senkrecht in der gebildeten  $K_4$ -Ebene und mittig zwischen den jeweiligen Li–Li-Bindungen steht. Das Strukturmotiv dieser Verbindung bildet ein  $K_4Li_4$ -Käfig, wie er auch schon von CLEGG *et al.* und UNKELBACH synthetisiert wurde.<sup>[92,105]</sup>



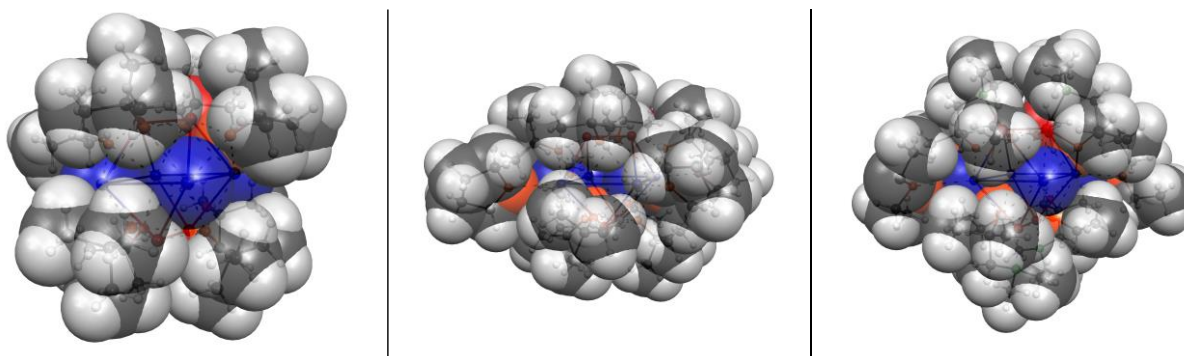
**Abb. 4-34:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **106** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel: K1–K2<sup>i</sup> 3.723(3), K1–K2 3.709(4), K1–O1 2.623(3), K1–O3 3.033(1), K1–Li2<sup>i</sup> 3.277(3), K1–Li1 3.242(3), K2–O1 2.599(2), Li1–N1 2.172(3), K2–K1–K<sup>i</sup> 84.3(1), O1–K2–O4 92.1(1), O1–K2–O2<sup>i</sup> 76.1(1). Symmetrieoperation:  $i = -x, y, 1.5-z$ . Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Metallzentren stellen einen unregelmäßig verdrehten Doppelkeil dar, bei dem die zentrale  $K_4$ -Ebene jeweils von zwei gegeneinander um  $90^\circ$  gedrehte  $Li_2$ -Kanten überkappt ist. Aus diesem gebildeten Gerüst resultieren vier Dreiecks- sowie vier Rechtecksflächen, welche je von einem Sauerstoffzentrum überkappt sind. Dabei werden die  $K_2Li$ -Dreiecksflächen von dem Alkoholat-Sauerstoff des Aminoalkoholats **57** überspannt und die  $K_2Li_2$ -Rechtecksflächen werden von je einem Ethanolat koordiniert. Das K1- sowie K1<sup>i</sup>-Zentrum wechselwirkt zusätzlich mit Diethylether-Molekülen, sodass sie vier Sauerstoffkontakte besitzen. An die Lithiumzentren, welche drei Sauerstoffkontakte ausbilden, koordiniert außerdem ein Stickstoffzentrum der Aminoalkoholate **57**.



**Abb. 4-35:** Zusätzliche Ansichten von Verbindung **106**.

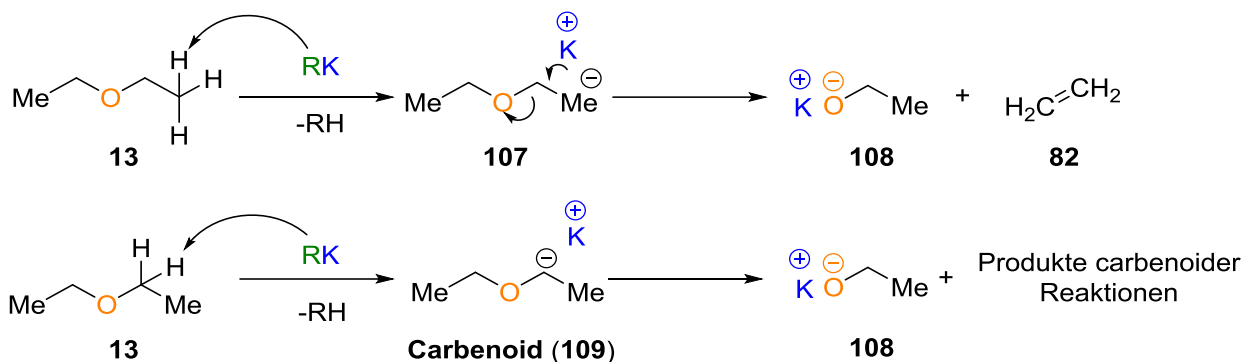
Die Gruppe um MULVEY bezeichnete dieses Strukturmotiv erstmals als „Brustharnisch“, als sie das bimetallische Aggregat  $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4]$  (**45**) darstellten.<sup>[105]</sup> Sie synthetisierten dieses Aggregat durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von Lithium- und Kalium-*tert*-butanolat in heißem Toluol und anschließender Umkristallisation aus TMEDA und Hexan. UNKELBACH gelang es, das THF-haltige Analogon  $[(t\text{-BuO})_8(\text{THF})_4\text{Li}_4\text{K}_4]$  (**46**) zu isolieren und charakterisieren.<sup>[92]</sup> Dazu setzte er TMP mit äquimolaren Mengen an *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat in THF ein. Zum Vergleich sind die drei Doppelkeil-Strukturen **45**, **46** und **106** als Kalottenmodelle in Abb. 4-36 gezeigt.



**Abb. 4-36** Kalottenmodelle von  $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4]$  (**45**) (links),  $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4(\text{THF})_4]$  (**46**) (mitte) und  $[\text{Li}_4\text{K}_4(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO})_4(\text{EtO})_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$  (**106**) (rechts).

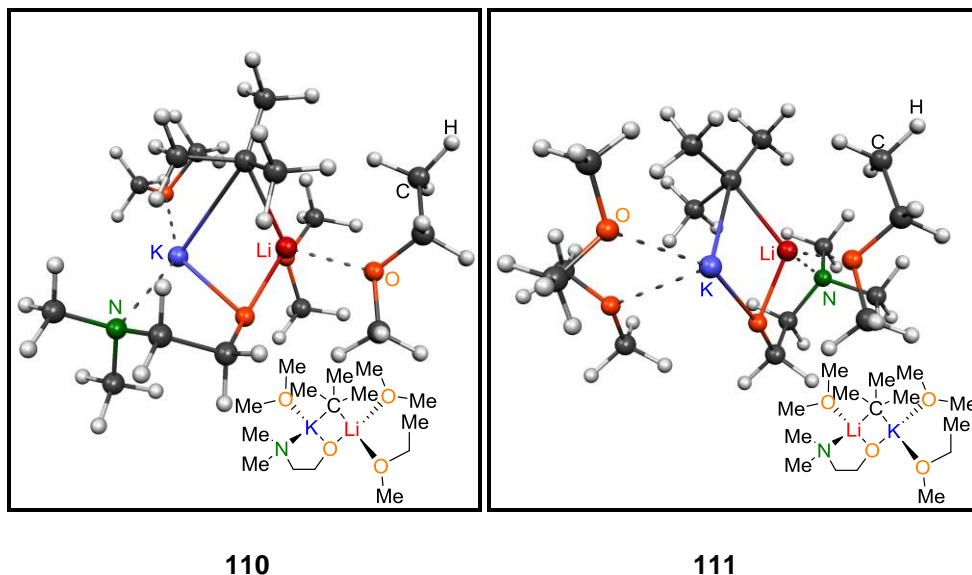
Da sowohl in Verbindung **105** als auch in Verbindung **106** Ethanolate zu finden waren, wird im Folgenden genauer auf die Lösungsmittelersetzung eingegangen, sowie auf die Energien, die

für die Deprotonierung des Ethers aufgewendet werden müssen. Die Deprotonierung des in diesem Fall eingesetzten Diethylethers kann in  $\alpha$ -, sowie in  $\beta$ -Position erfolgen. Schema 4-38 veranschaulicht die ablaufenden Reaktionen der Deprotonierung mit anschließender Spaltung des Lösungsmittels **13**.



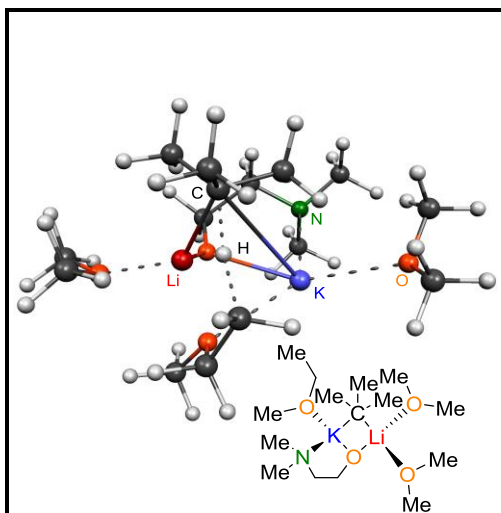
**Schema 4-38:** Spaltung von Diethylether (**13**) durch Deprotonierung in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position.

Es wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um die energetischen Barrieren der Ether-Deprotonierung zu ermitteln. Dabei wurde überprüft, ob diese Barrieren für die durchgeführten Reaktionen in einem realistischen Bereich liegen und ob die Deprotonierung unter normalen Reaktionsbedingungen ablaufen kann. Zunächst wurden unterschiedliche viergliedrige Grundstrukturen aus Kaliumaminoalkoholat, *tert*-Butyllithium und Methylether bzw. Ethylmethylether modelliert und mit Hilfe des Hartree-Fock-Funktional und des Basissatzes 3-21G optimiert. Ethylmethylether wurde anstelle des Diethylethers verwendet, da die Rechenzeit so geringfügig verkürzt werden konnte, ohne das Modell zu verfälschen, aber gleichzeitig die Deprotonierung in  $\beta$ -Position simulieren zu können. Auch die Methylgruppen des Kaliumalkoholats **104** wurden zur Verkürzung der Rechenzeit durch Wasserstoffatome ersetzt, sodass für das Modell K-DMAE (**84**) als Alkoholat verwendet wurde. Bei der Modellierung des viergliedrigen Li-C-K-O-Rings wurde der Aminhenkel des Aminoalkoholats **56** einmal so gedreht, dass er an das Lithiumzentrum koordiniert und in einer weiteren Berechnung wurde er so positioniert, dass er mit dem weicheren Kaliumzentrum wechselwirkt. Zwei auf diese Weise optimierten Grundstrukturen sind exemplarisch in Abb. 4-37 gezeigt.

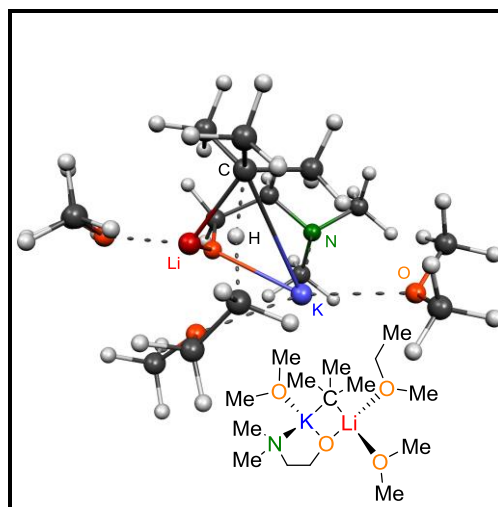


**Abb. 4-37:** Optimierte Grundstrukturen **110** (links) und **111** (rechts) der reaktiven Spezies.

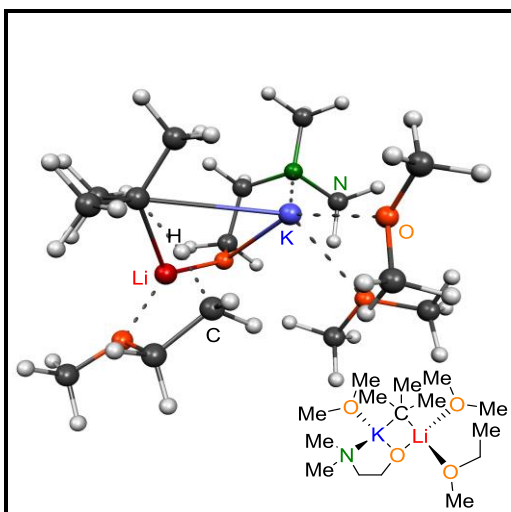
Die Energien der Strukturen **110** und **111** unterschieden sich nur geringfügig. Die Koordination des Stickstoffhenkels an das Kaliumzentrum (**110**) ist mit  $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegenüber der Koordination an das härtere Lithiumzentrum (**111**) energetisch leicht bevorzugt. Die Strukturen wurden im nächsten Schritt noch einmal mit dem für diese Systeme besser geeigneten Dichtefunktional RM062X und dem höheren Basissatz 6-31+G(d) berechnet. Insgesamt wurden so sechs Grundstrukturen dargestellt: Jedes der drei Ethermoleküle wurde einmal als Ethylmethylether gerechnet. Dabei wurde der Stickstoffhenkel je einmal so gedreht, dass er mit dem Kalium- oder dem Lithiumzentrum wechselwirkt. Als nächstes wurde zu jeder der sechs Grundstrukturen Übergangszustände zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Deprotonierung des Ethylmethylethers berechnet. Abb. 4-38 zeigt die relativen Energien der Übergangszustände der  $\beta$ -Deprotonierungen.



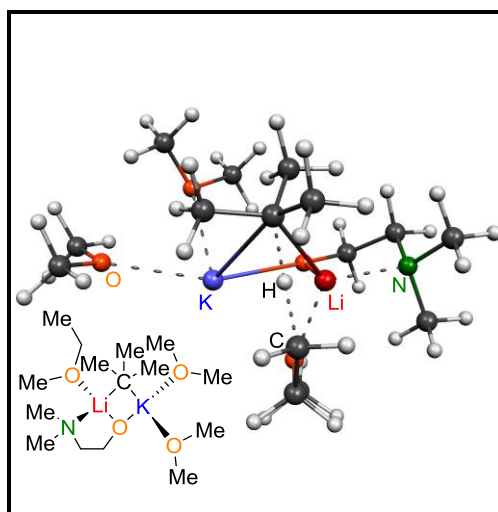
TS-112: Ue-1-N-K-methyl-1



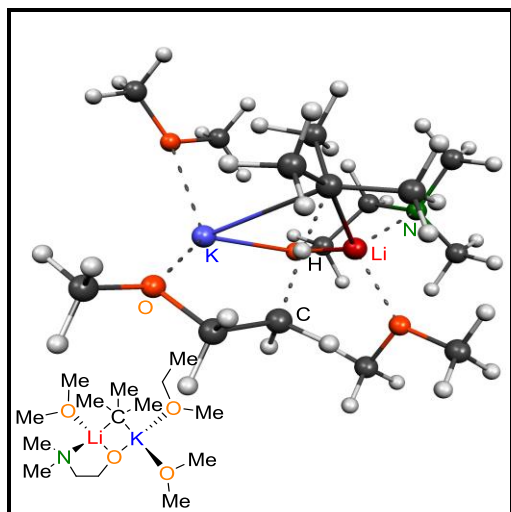
TS-113: Ue-1-N-K-methyl-2



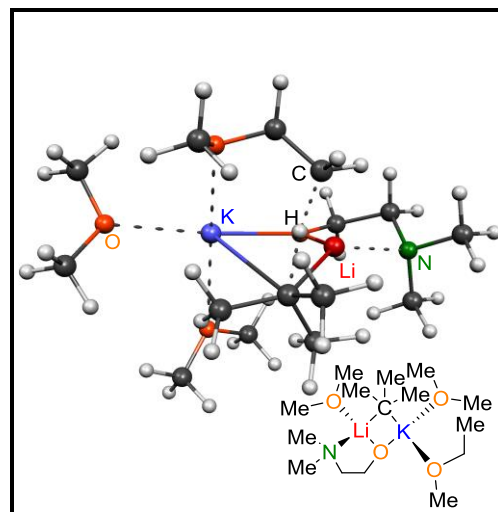
TS-114: Ue-1-N-K-methyl-3



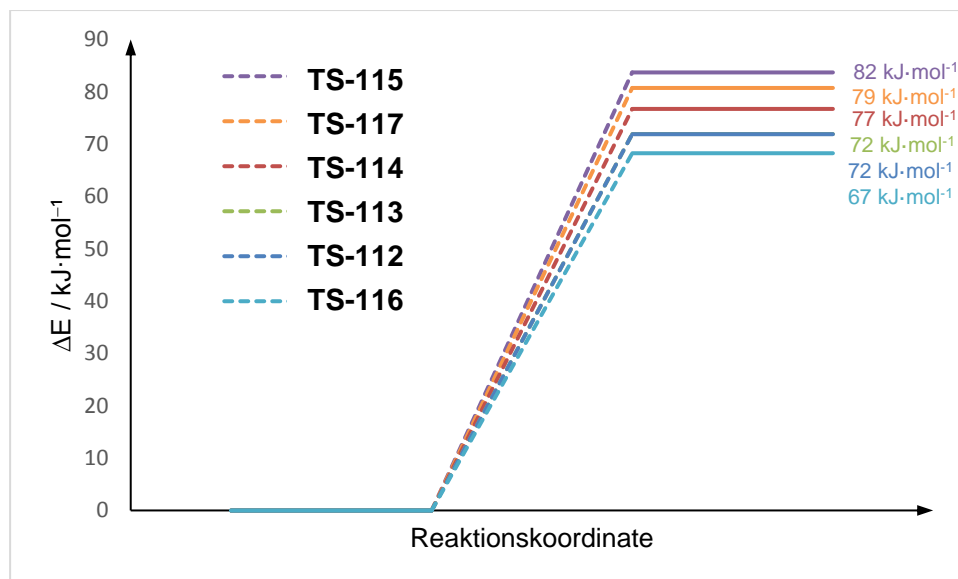
TS-115: Ue-3-N-Li-methyl-1



TS-116: Ue-3-N-Li-methyl-2



TS-117: Ue-3-N-Li-methyl-3



**Abb. 4-38:** Relative Energien der Übergangszustände der Deprotonierung von Diethylether mit einer bimetallischen Superbase (**112-117**), ausgehend von den Grundstrukturen **110** und **111**. RM062X/6–31+G(d).

Der Vergleich der Deprotonierungsbarrieren der  $\beta$ -Deprotonierung zeigt, dass die jeweiligen benötigten Energien dicht beieinander liegen, unabhängig davon, ob das Stickstoffzentrum des Aminoalkoholats **56** an Lithium oder Kalium koordiniert. Der Übergangszustand **TS-116** weist die geringste Deprotonierungsbarriere mit  $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf. Hier koordiniert der Stickstoff, welcher einer harten Base entspricht, entsprechend dem HSAB-Konzept an das härtere Lithiumzentrum. Des Weiteren stabilisiert Lithium diesen Übergangszustand besonders gut, da sich das entstandene Carbanion in räumlicher Nähe zum Lithiumzentrum befindet. Auch das Carbanion stellt eine harte Base dar, da es ein lokalisiertes Elektronenpaar besitzt und dadurch bevorzugt mit dem harten Alkalimetall wechselwirkt. Befindet sich die deprotonierte Gruppe in räumlicher Nähe zu dem Kaliumzentrum, kann beobachtet werden, dass die Deprotonierungsbarrieren steigen. Kalium als weiche Base wechselwirkt ungerne mit lokalisierten, sondern lieber mit delokalisierten Ladungen, wie sie zum Beispiel in Aromaten zu finden sind.

Da Kalium bekanntlich gerne viele Koordinationspartner besitzt, wurden weitere Modelle erstellt, bei denen drei Lösungsmittelmoleküle das Kaliumzentrum koordinieren. Somit kann die Deprotonierung in  $\beta$ -Position nun an vier verschiedenen Ethylmethylethern erfolgen. Tab. 4.16 veranschaulicht die erhaltenen Energien der Eduktstrukturen sowie der Übergangszustände.

**Tab. 4.16:** Übersicht über die Energien der Übergangszustände, bei dem Kalium von drei Lösungsmittelmolekülen koordiniert wird. Die Erklärung der Bezeichnungen folgt im Anhang, RM062X/6–31+G(d).

	Energie Edukt kJ·mol <sup>-1</sup>	Energie Übergangszustand kJ·mol <sup>-1</sup>	Differenz $\Delta E$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
Ue-2-N-K-methyl-1 ( <b>TS-118</b> )	-4494964	-4494601	363
Ue-2-N-K-methyl-2 ( <b>TS-119</b> )	-4494964	-4494550	414
Ue-2-N-K-methyl-3 ( <b>TS-120</b> )	-4494964	-4494899	65
Ue-2-N-K-methyl-4 ( <b>TS-121</b> )	-4494964	-4494684	280
Ue-4-N-Li-methyl-1 ( <b>TS-122</b> )	-4494976	-4494832	144
Ue-4-N-Li-methyl-2 ( <b>TS-123</b> )	-4494976	-4494756	221
Ue-4-N-Li-methyl-3 ( <b>TS-124</b> )	-4494976	-4494876	100
Ue-4-N-Li-methyl-4 ( <b>TS-125</b> )	-4494976	-4494886	90

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass sich die Deprotonierungsbarrieren stark unterscheiden. Es werden Energiedifferenzen zwischen dem Übergangszustand und dem Edukt von 65–414 kJ·mol<sup>-1</sup> erhalten. Hervorzuheben ist der Übergangszustand **TS-120**, dessen Deprotonierungsbarriere im Vergleich zu den anderen Übergangszuständen mit 65 kJ·mol<sup>-1</sup> am geringsten ist. Grund dafür könnte auch hier die räumliche Nähe von dem Lithiumzentrum zu dem Carbanion der deprotonierten Spezies sein, die sich aufgrund des HSAB-Konzepts stabilisierend auswirkt. Übergangszustände wie **TS-119**, die einen großen Abstand zwischen der deprotonierten Gruppe und dem harten Alkalimetall aufweisen, besitzen hohe Barrieren zur Deprotonierung. Die Ergebnisse zeigen, dass der Abstand zwischen Carbanion und Lithiumzentrum einen entscheidenden Einfluss auf die Deprotonierungsbarriere hat.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden auch für die Deprotonierung in  $\alpha$ -Position durchgeführt. Die Ergebnisse der  $\alpha$ - sowie  $\beta$ -Deprotonierung sind in Tab. 4.17 gegenübergestellt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die  $\beta$ -Deprotonierung in beinahe allen Berechnungen eine niedrigere Deprotonierungsbarriere aufweist. Ausnahmen stellen die Übergangszustände 4-N-Li-methyl-4 (**125** und **138**) und besonders 2-N-K-methyl-2 (**119** und **130**) dar. In diesen beiden Zuständen ist die Deprotonierung in  $\alpha$ -Position bevorzugt, da durch die räumliche Nähe zum Lithiumzentrum die negative Ladung an dieser Position deutlich besser stabilisiert wird als in  $\beta$ -Position des Ethers. Generell scheint jedoch die

$\beta$ -Deprotonierung leicht bevorzugt zu sein, da die  $\text{CH}_2$ -Gruppe aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs nur einen geringen induktiven Effekt ausübt, sodass die negative Ladung an der Methylgruppe deutlich besser stabilisiert wird. Darüber hinaus spielt, wie auch schon zuvor beschrieben, die räumliche Nähe des Carbanions zu dem Lithiumzentrum eine entscheidende Rolle. Bei der Betrachtung der optimierten Modelle der Übergangszustände zeigt sich, dass sich die deprotonierte Alkylgruppe so dreht, dass der Abstand zum Lithiumzentrum verringert wird.

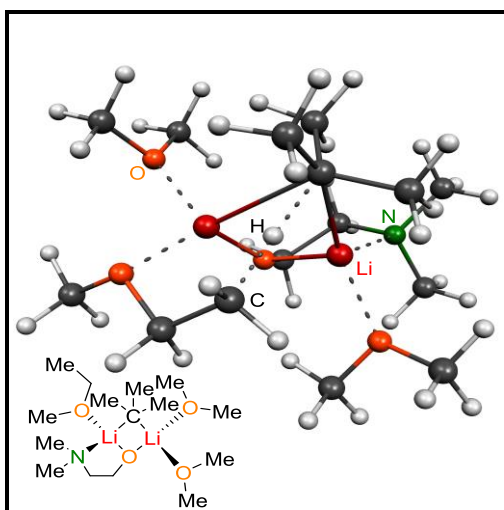
**Tab. 4.17:** Vergleich der Deprotonierungsbarrieren in  $\beta$ - und  $\alpha$ -Position. RM062X/6–31+G(d). Die Nummerierung der Verbindungen ist in Klammern in der Spalte der jeweiligen Deprotonierung zu finden.

	$\beta$ -Deprotonierung $\Delta E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\alpha$ -Deprotonierung $\Delta E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1-N-K-methyl-1	(112) 72	(126) 110
1-N-K-methyl-2	(113) 72	(127) 83
1-N-K-methyl-3	(114) 77	(128) 110
2-N-K-methyl-1	(118) 363	(129) 373
2-N-K-methyl-2	(119) 414	(130) 101
2-N-K-methyl-3	(120) 65	(131) 77
2-N-K-methyl-4	(121) 280	(132) 347
3-N-Li-methyl-1	(115) 82	(133) 81
3-N-Li-methyl-2	(116) 68	(134) 91
3-N-Li-methyl-3	(117) 81	(135) 85
4-N-Li-methyl-1	(122) 144	(136) 381
4-N-Li-methyl-2	(123) 221	–*
4-N-Li-methyl-3	(124) 100	(137) 101
4-N-Li-methyl-4	(125) 90	(138) 80

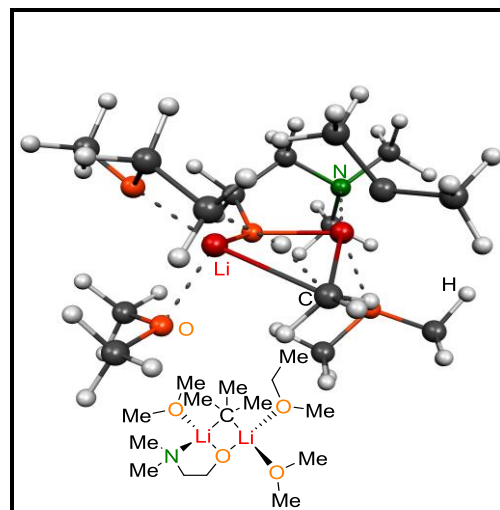
\*Rechnung aus Zeitgründen nicht fertig gestellt

Dass eine Deprotonierung von Ether durch eine bimetallische Lithium-Kalium-Spezies möglich ist, wurde mit Hilfe der Molekülstrukturen sowohl im Festkörper bewiesen als auch durch die quantenchemisch berechneten Energien theoretisch bewiesen. Als Nächstes stellte sich die Frage, wie hoch die Deprotonierungsbarrieren sind, wenn von einem monometallischen Lithium-System ausgegangen wird. Dazu wurden drei Grundstrukturen modelliert.

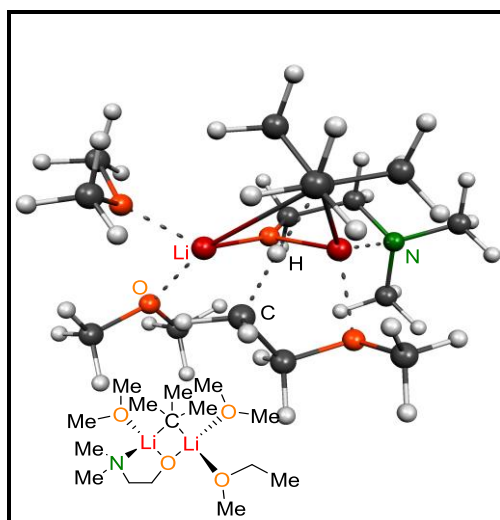
Aufgrund der Tatsache, dass die Deprotonierung in  $\beta$ -Position zuvor geringere Deprotonierungsbarrieren aufwies, wurden für diese Systeme nur die  $\beta$ -Deprotonierungsbarrieren berechnet. Auch hierzu wurde das Dichtefunktional RM062X und der Basissatz 6–31+G(d) verwendet. Abb. 4-39 zeigt die optimierten Modelle. Die relativen Energien der Übergangszustände der Deprotonierung durch die monometallische Spezies können Abb. 4-40 entnommen werden.



TS-139: Ue-1-Li-Li-methyl-1

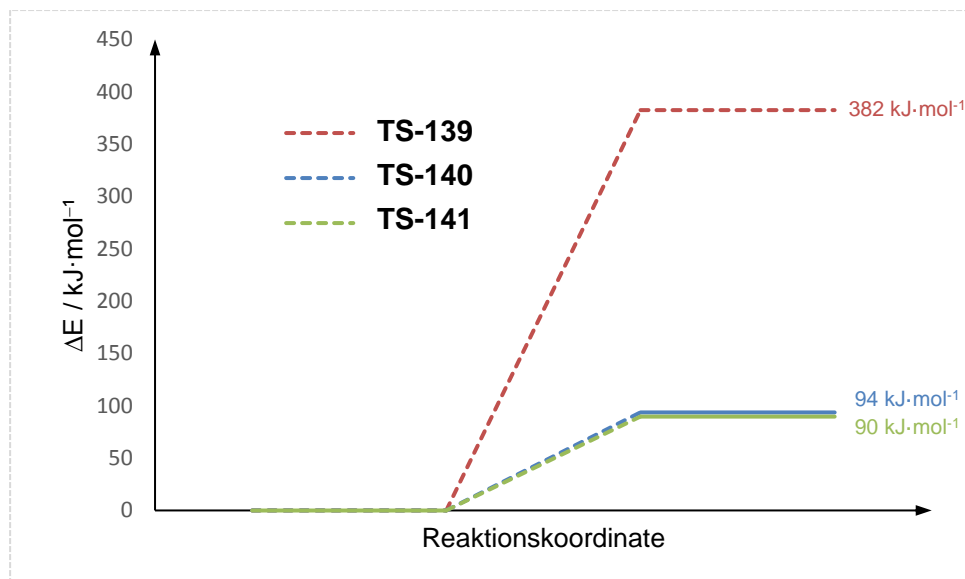


TS-140: Ue-1-Li-Li-methyl-2



TS-141: Ue-1-Li-Li-methyl-3

Abb. 4-39: Optimierte Übergangszustände der monometallischen reaktiven Spezies (TS-139, TS-140, TS-141).



**Abb. 4-40:** Relative Energien der Übergangszustände der Deprotonierung von Diethylether mit einer monometallischen Mischung als Lithiumorganyl und Lithiumalkoholat (**139-141**). RM062X, 6–31+G(d).

Bei Verwendung des Lithiumalkoholats **56** und *tert*-Butyllithium liegen die Deprotonierungsbarrieren für Ethylmethylether in  $\beta$ -Position zwischen 90  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und 382  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Diese Mischung ist vermutlich nicht in der Lage, unter den gewählten Reaktionstemperaturen von bis zu  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  das Lösungsmittel zu deprotonieren. Bei höheren Temperaturen könnte dies jedoch der Fall sein. Im Vergleich dazu ist die Reaktivität unter Verwendung eines Kaliumalkoholats deutlich erhöht, da dadurch die Energiebarriere um beinahe 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  niedriger liegt als bei der monometallischen Spezies. Durch diese Herabsetzung der Deprotonierungsenergie kann die Deprotonierung vermutlich bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  ablaufen, wodurch es dann folglich zur Zersetzung des Lösungsmittels kommt.

**Tab. 4.18:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **105** und **106**.

Verbindung	<b>105</b>	<b>106</b>
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> Li <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> K <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	175.12	488.68
Temperatur / K	99.99	100.01
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / Å	12.998(4)	23.29(2)
<i>b</i> / Å	12.998(4)	13.532(9)
<i>c</i> / Å	13.199(4)	21.12(3)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	90	121.01(4)
<i>γ</i> / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2230.1(15)	5705(10)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	8	8
Berechnete Dichte <i>ρ</i> / g·cm <sup>-3</sup>	1.043	1.138
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	0.069	0.360
<i>F</i> (000)	768.0	2128.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.36 × 0.21 × 0.2	0.25 × 0.24 × 0.21
Messbereich 2 <i>θ</i> / °	5.4 bis 51.986	4.902 bis 53.998
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	7719	6223
Unabhängige Reflexe	2175 [R <sub>int</sub> = 0.02464, R <sub>sigma</sub> = 0.0247]	6223 [R <sub>int</sub> = 0.0712, R <sub>sigma</sub> = 0.0265]
Daten / Restraints / Parameter	2175 / 0 / 132]	6223 / 0 / 377
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.108	1.070
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0440, wR <sub>2</sub> = 0.1132	R <sub>1</sub> = 0.0428, wR <sub>2</sub> = 0.0841
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0551, wR <sub>2</sub> = 0.1190	R <sub>1</sub> = 0.0622, wR <sub>2</sub> = 0.0907
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.23/-0.16	0.26/-0.27

## 4.6 Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren DMAE-Analogons mit zusätzlicher koordinierender Gruppe in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganyle als Metallierungsreagenzien

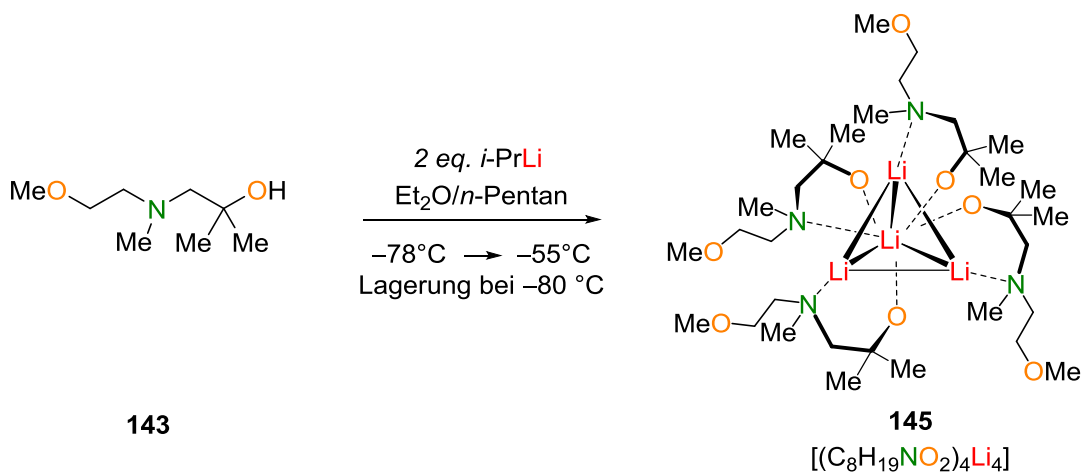
Im folgenden Kapitel wird der Aminoalkohol **143** eingesetzt, welcher auch ein DMAE-Analogon darstellt, der aber zusätzlich zu dem größeren sterischen Anspruch durch die Methylfunktionen eine weitere koordinierende Gruppe in Form einer Methoxyfunktion besitzt. Die Synthese fand auch hier ausgehend von einem 1,1-Dimethyloxiran (**96**) und einem sekundären Amin **142** statt und wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.<sup>[106]</sup> Dabei konnte die Ausbeute der Reaktion auf 75% erhöht werden (Literaturwert: 71%).



**Schema 4-39:** Synthese von 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) aus (2-Methoxyethyl)methylamin (**142**) und 1,1-Dimethyloxiran (**96**).<sup>[106]</sup>

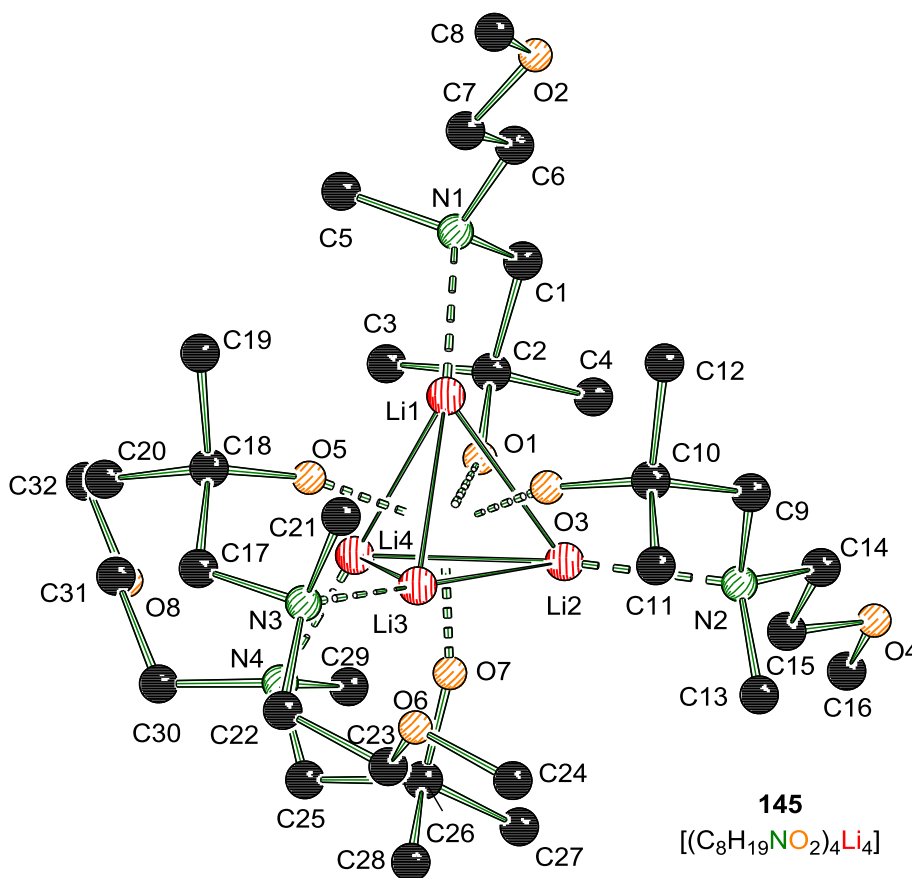
Mit Hilfe der weiteren koordinierenden Gruppe soll die Löslichkeit der entsprechenden Alkalimetallaminoalkoholate erhöht werden, sodass die Reaktivität der Reaktionsmischung aus Aminoalkoholat **58** und Organolithiumverbindung auch in *n*-Pentan ausreichend sein sollte, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in benzylicher Position zu deprotonieren.

### 4.6.1 Lithium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**144**)



**Schema 4-40:** Darstellung von **145** aus 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) und *iso*-Propyllithium in einem *n*-Pentan-Diethylether-Gemisch.

Zunächst wurden Kristallisationsversuche unternommen, um ein Lithiumalkoholat-Aggregat zu erhalten, welches aufgrund seiner Struktur Rückschlüsse auf die Löslichkeit zulässt. Dazu wurde der Aminoalkohol **143** mit Lithiumalkylen versetzt und bei tiefen Temperaturen zur Kristallisation gelagert. Aus einem Gemisch mit *iso*-Propyllithium konnten farblose Nadeln von Verbindung **145** isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

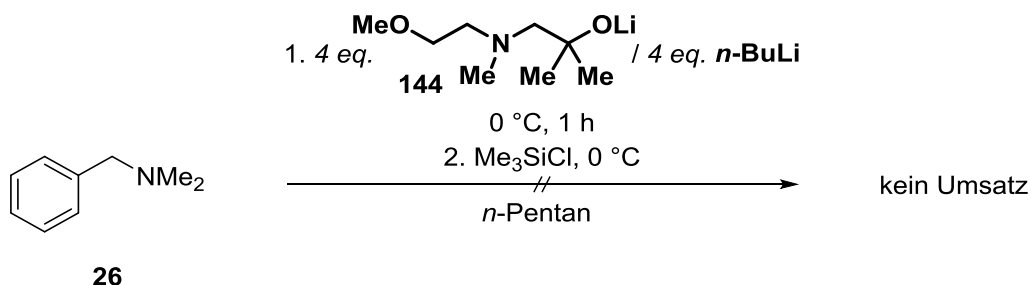


**Abb. 4-41:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **145** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel: Li1–Li2 2.532(5), Li1–Li3 2.528(5), O1–Li1 1.989(4), O1–Li2 1.900(4), O1–Li4 1.910(4), Li1–N1 2.099(4), O1–Li1–N1 88.25(16), Li1–Li2–Li3 60.06(14). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Das Lithiumalkoholat kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der asymmetrischen Einheit befanden sich zwei Tetramere. Ein Tetraeder besteht aus vier Lithiumzentren. Jede Li<sub>3</sub>-Dreiecksfläche ist von dem Sauerstoff einer tertiären Alkoholatfunktion überkappt (O1–Li1 1.989 Å, O1–Li2 1.900 Å, O1–Li4 1.910 Å), wobei dieser leicht zu dem Lithiumzentrum hin verschoben ist, an das das intramolekulare Stickstoffzentrum koordiniert (Li1–N1 2.099 Å). Eine solche Lithium-Stickstoff-Bindung wurde auch schon in Kapitel 4.5.1 in dem Tetramer des Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olats (**101**)

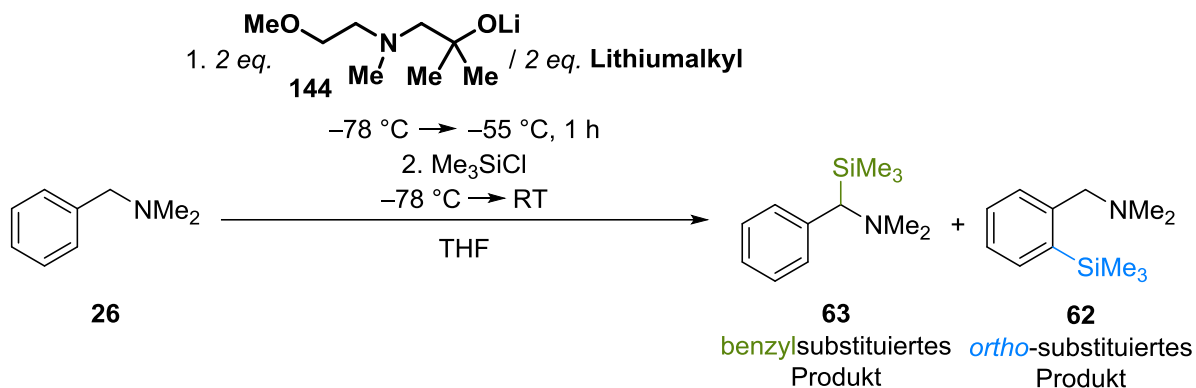
beobachtet. Durch diese kann kein Lösungsmittel an die Lithiumzentren koordinieren, wodurch die Löslichkeit des Aggregats erhöht sein sollte. Die zusätzlichen Methoxygruppen des Aminoalkohols **143** besitzen keinen Koordinationspartner und geben der äußeren Schale der Struktur einen zum Teil polaren Charakter. Bei dem hier isolierten Lithiumalkoholat-Nebenprodukt **145** handelt es sich um ein definiertes Nebenprodukt, in das kein Kalium eingebaut wurde, welches somit für die Metallierung eines eingesetzten Moleküls zur Verfügung steht. Fraglich ist, wie sich die zusätzliche koordinierende Gruppe auf die Aggregatbildung reaktiver Spezies auswirkt. Im Folgenden werden, wie auch schon in den vorherigen Kapiteln, Reaktivitätsstudien der gemischten Verbindungen an dem Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) durchgeführt.

Zuerst wurde auch hier die Reaktion mit dem neuartigen Gemisch aus Lithiumaminoalkoholat (**144**) und Lithiumalkyl durchgeführt, wobei dieselben Reaktionsbedingungen, die GROS *et al.* für ihr Testsystem verwendeten, gewählt wurden.<sup>[69]</sup> Dabei konnte jedoch keine Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) beobachtet werden.



**Schema 4-41:** Reaktion einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Lithium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**144**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Im nächsten Schritt wurde die Reaktion in THF durchgeführt und die Temperatur aufgrund der möglichen Zersetzung des Lösungsmittels herabgesetzt.



**Schema 4-42:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Lithium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**144**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Tab. 4.12 zeigt die Ergebnisse der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) durch eine Kombination aus Lithiumaminoalkoholat **144** und *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium oder Methyllithium. Nur erstere Mischung war reaktiv genug um das Testmolekül **26** zu metallieren. Im Gegensatz zu der Kombination aus *tert*-Butyllithium und dem Lithiumaminoalkoholat **100** (siehe Kapitel 4.5.1), welche in der Lage war 13% *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit einer Selektivität von 7:93 (benzyl:ortho) zu deprotonieren, konnte mit Hilfe der zusätzlichen koordinierenden Methoxy-Gruppe am Aminoalkohol **143** ein besseres Ergebnis erzielt werden. Die Selektivität verbesserte sich zugunsten des benzylsubstituierten Produkts **63**, sodass 60% des deprotonierten Testmoleküls **26** als thermodynamisches Produkt (**63**) vorlagen. Der Umsatz war mit 26% immer noch mäßig, jedoch doppelt so hoch wie bei der Verwendung des Aminoalkoholats ohne Methoxy-Funktion (**57**).

**Tab. 4.19:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**144**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

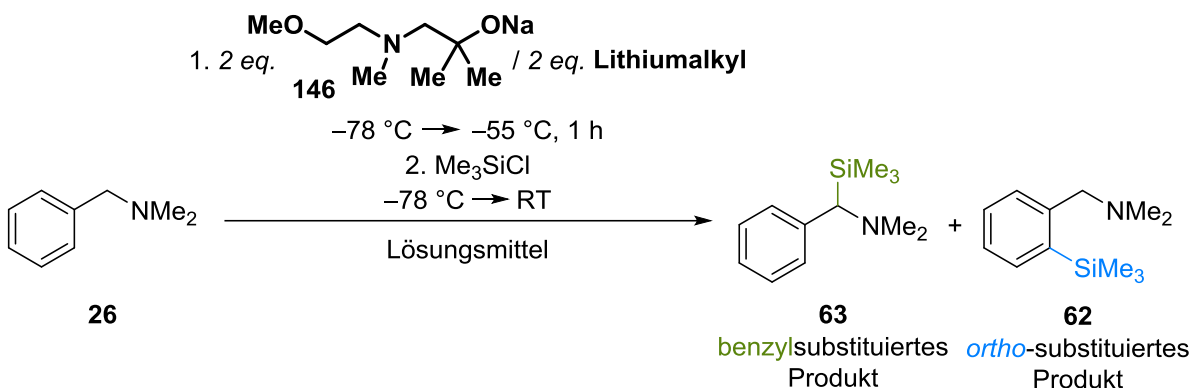
	THF	
	Umsatz/%	benzyl:ortho
<i>t</i> -BuLi	26	60:40
<i>n</i> -BuLi	0	-:-
MeLi	0	-:-

**Tab. 4.20:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **145**.

Verbindung	<b>145</b>
Empirische Formel	$C_{64}H_{143}Li_8N_8O_{16}$
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1336.38
Temperatur / K	100.02
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ / Å	20.6642(12)
$b$ / Å	19.9484(14)
$c$ / Å	19.8692(11)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	91.024(2)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	8189.1(9)
Formeleinheit pro Zelle $Z$	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.084
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.074
$F(000)$	2940.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.64 × 0.18 × 0.12
Messbereich $2\theta$ / °	4.518 bis 54
Index-Breite	-25 ≤ $h$ ≤ 26 -22 ≤ $k$ ≤ 25 -25 ≤ $l$ ≤ 24
Gemessene Reflexe	77683
Unabhängige Reflexe	17852 [ $R_{int} = 0.0600$ , $R_{sigma} = 0.0540$ ]
Daten / Restraints / Parameter	17852 / 0 / 917
Goodness-of-fit an $F^2$	1.026
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0681$ , $wR_2 = 0.1608$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1067$ , $wR_2 = 0.1814$
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.59/-0.52

#### 4.6.2 Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**)

Auch hier wurde das natriumhaltige Aminoalkoholat **146** in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln eingesetzt, um zu testen, ob die Gemische in der Lage sind, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in benzylicher Position zu deprotonieren, um so auf mögliche superbasische Eigenschaften der neuartigen Mischung schließen zu können.



**Schema 4-43:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Wird eine Kombination aus Natriumalkoholat **146** und *tert*-Butyllithium eingesetzt, wird in THF, Diethylether und *n*-Pentan jeweils ein Stoffgemisch aus benzylsubstituiertem Produkt **63** und *ortho*-substituiertem Produkt **62** erhalten. Dagegen läuft die Reaktion selektiv ab, wenn anstelle des *tert*-Butyllithiums das sterisch weniger anspruchsvolle *n*-Butyllithium eingesetzt wird. Es wird ausschließlich das gewünschte thermodynamische Produkt **63** gebildet. Der Umsatz in THF liegt dabei bei guten 77%. In Diethylether und *n*-Pentan werden jedoch nur 15% bzw. 5% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) umgesetzt.

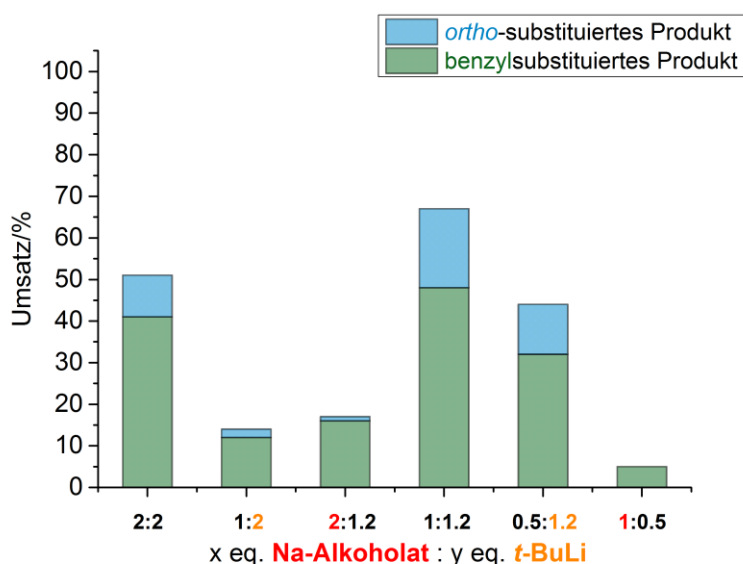
**Tab. 4.21:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl:ortho	Umsatz/%	benzyl:ortho	Umsatz/%	benzyl:ortho
<i>t</i> -BuLi	51	80:20	100	72:28	87	62:38
<i>n</i> -BuLi	77	100:0	15	100:0	5	100:0
MeLi	0	-:-	0	-:-	0	-:-

Durch die Methoxyfunktion als zusätzliche koordinierende Gruppe sollte eine bessere Löslichkeit des Alkoholats erreicht werden. Ohne das weitere Sauerstoffzentrum konnte in

*n*-Pentan kein Umsatz des Testmoleküls **26** beobachtet werden (siehe Kapitel 4.5.2). Hier jedoch scheint die Löslichkeit des Natriumaminoalkoholats **146** besser zu sein, da nicht nur eine Metallierung des Edukts **26** erfolgt, sondern auch zum größten Teil benzylsubstituiertes Produkt **63** gebildet wird.

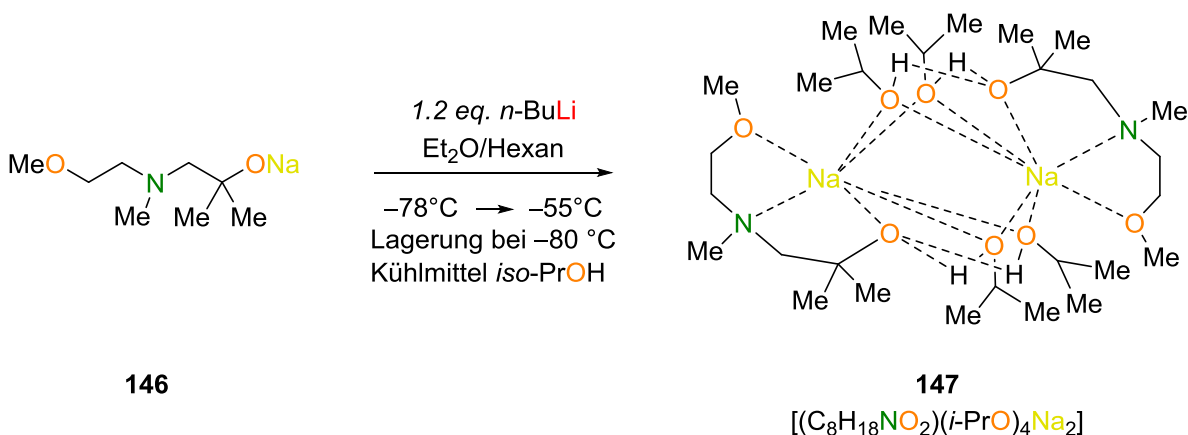
Um zu testen, ob das Verhältnis der Komponenten zueinander einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat, wurde die Deprotonierung eines Äquivalents *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit unterschiedlichen Äquivalenten Natriumalkoholat **146** und *tert*-Butyllithium durchgeführt.



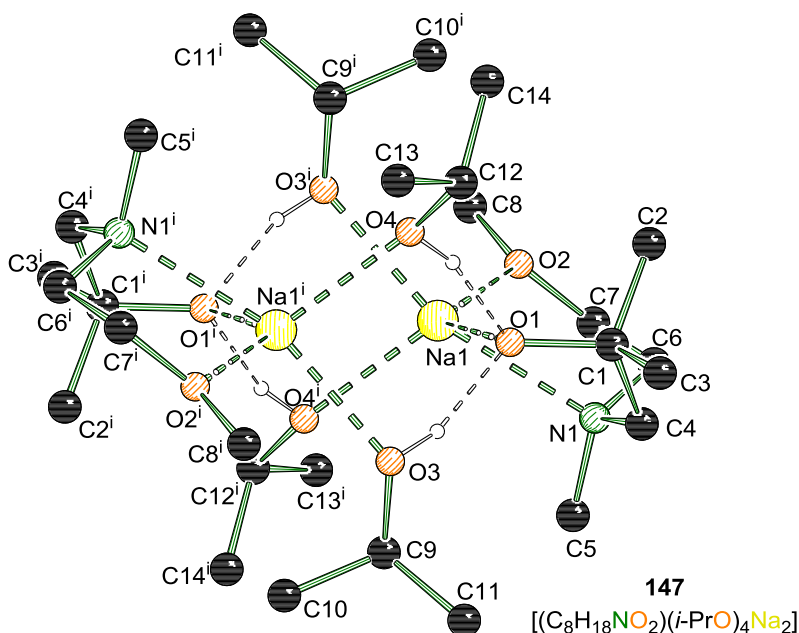
**Abb. 4-42:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Wie in Abb. 4-42 zu sehen ist, hat das Verhältnis der Komponenten kaum Einfluss auf die Selektivität der Reaktion. Werden äquimolare Mengen des Natriumalkoholats **146** und Lithiumalkyls eingesetzt oder ein Überschuss an *tert*-Butyllithium, wird zu 70% bis 80% benzylsubstituiertes Produkt **63** erhalten. Dagegen wurde ein Verhältnis von 93:7 (benzyl:ortho) durch den Einsatz von zwei Äquivalenten Natriumalkoholat **146** und 1.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium erzielt. So führt ein Überschuss an Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) zur vermehrten Bildung des gewünschten thermodynamischen Produkts **63**.

Nachdem das Lithiumalkoholat **145**, welches ein Nebenprodukt der Reaktion darstellt, erfolgreich kristallisiert und charakterisiert werden konnte, wurde versucht, die reaktive bimetallische Natriumalkoholat-Lithiumalkyl-Spezies zu kristallisieren. Dazu wurde das Natriumalkoholat **146** mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen versetzt. Erst nach 90 Tagen bildeten sich Kristalle von **147**, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten.



**Schema 4-44:** Darstellung von Verbindung **147** aus Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**147**) und *n*-Butyllithium.



**Abb. 4-43:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **147** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel: Na1–O1 2.311(2), Na1–O2 2.372(2), Na1–N1 2.569(2), O1–H3 1.699(1), O3–H3 0.866(1), O1–H4 1.775(1), O4–H4 0.837(1), Na1–Na1<sup>i</sup> 3.914(2), Na1–O3–Na1<sup>i</sup> 75.70, O1–H3–O3 164.31(1), O1–H4–O4 163.89(1). Symmetrieoperation  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ . Die Wasserstoffatome, welche nicht in Wasserstoff-Brücken involviert sind, wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

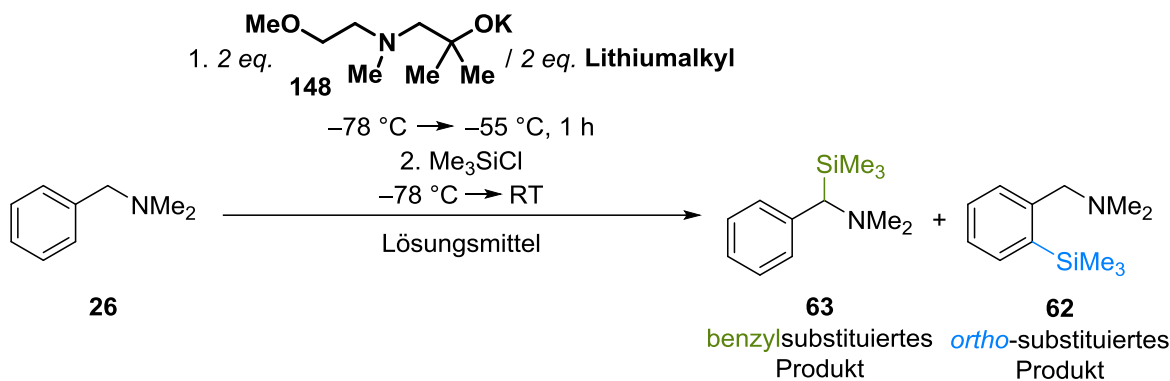
Die farblosen Plättchen kristallisierten in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit war die Hälfte von Verbindung **147** enthalten. Es handelt sich um ein Natrium-Dimer, wobei je ein Alkoholat **58** mit seinen drei koordinierenden Gruppen ein Natriumzentrum koordiniert (Na1–O1 2.311 Å, Na1–O2 2.372 Å, Na1–N1 2.569 Å). Die Verbrückung der Natriumzentren erfolgt über *iso*-Propanol-Moleküle. Diese sind vermutlich auf Grund der langen Lagerzeit in dem Kühlmittel (*iso*-Propanol) in das Schlenkrohr diffundiert. Somit handelt es sich bei der Struktur leider nicht um die erhoffte reaktive Spezies. Allerdings kann aufgrund der im Aggregat vorhandenen Wasserstoffbrücken gezeigt werden, dass der Aminoalkoholat-Sauerstoff acider ist als die Alkoholfunktion des *iso*-Propanols (O1–H3 1.699 Å, O3–H3 0.866 Å, O1–H4 1.775 Å, O4–H4 0.837 Å).

**Tab. 4.22:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **147**.

Verbindung	<b>147</b>
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> NNaO <sub>4</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	303.41
Temperatur / K	99.99
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9.939(5)
<i>b</i> / Å	10.302(6)
<i>c</i> / Å	11.094(6)
$\alpha$ / °	103.433(15)
$\beta$ / °	108.200(14)
$\gamma$ / °	111.747(19)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	921.0(8)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.094
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.097
<i>F</i> (000)	336.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.31 × 0.29 × 0.14
Messbereich 2 $\theta$ / °	4.632 bis 52.924
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	19057
Unabhängige Reflexe	3789 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0358, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0245]
Daten / Restraints / Parameter	3789 / 0 / 197
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.204
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0382, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1133
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0546, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1360
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.47/-0.38

### 4.6.3 Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**)

Auch das Kaliumalkoholat **148** wurde in Kombination mit verschiedenen Organolithiumverbindungen auf seine Fähigkeit hin getestet, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) selektiv in benzyli-scher Position zu deprotonieren.



**Schema 4-45:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

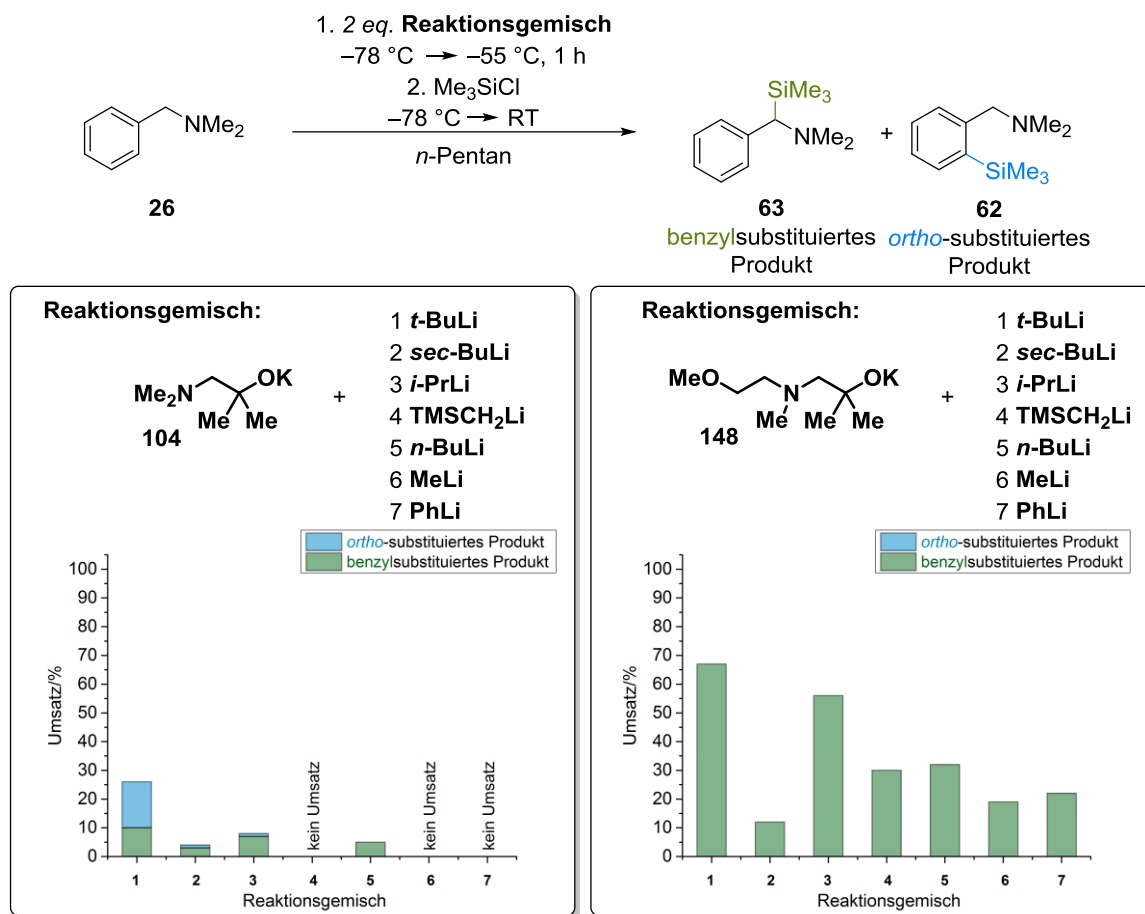
Tab. 4.23 zeigt die erhaltenen Umsätze der Deprotonierung und das Produktverhältnis. Auffällig ist, dass bei allen Versuchen, bei denen *sec*-Butyllithium als Teil der Reaktionsmischung verwendet wurde, unabhängig vom Lösungsmittel das Testmolekül **26** kaum bis gar nicht deprotoniert wurde. Vermutlich war die *sec*-Butyllithium-Lösung zu alt oder verunreinigt. Aus Zeitgründen konnte dieser Versuch leider nicht ein weiteres Mal mit frischem Lithiumalkyl durchgeführt werden. In der Diskussion werden die drei Reaktionen, in den *sec*-Butyllithium verwendet wurde, ausgelassen.

**Tab. 4.23:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**148**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	100	100:0	100	100:0	67	100:0
<i>sec</i> -BuLi	0	-:-	7	100:0	12	100:0
<i>i</i> -PrLi	100	100:0	91	100:0	56	100:0
TMSCH <sub>2</sub> Li	100	100:0	64	100:0	30	100:0
<i>n</i> -BuLi	100	100:0	100	100:0	32	100:0
MeLi	84	100:0	6	100:0	19	100:0
PhLi	100	100:0	33	100:0	22	100:0

---

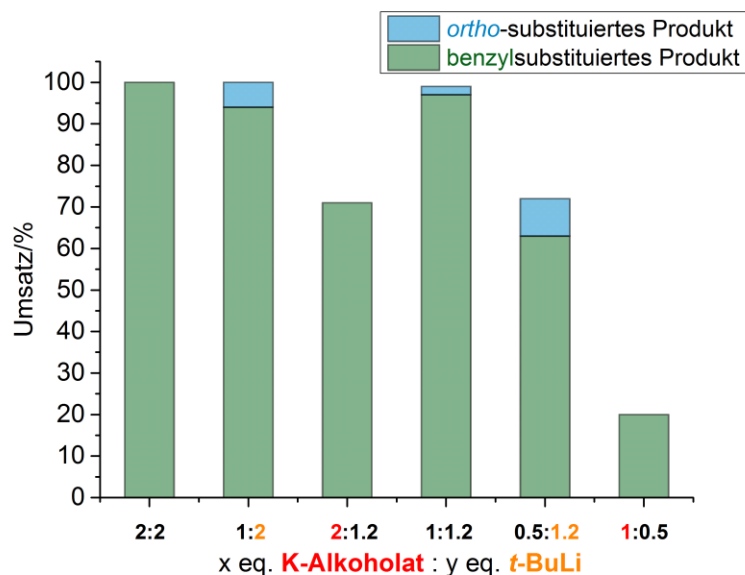
Die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) verlief mit allen Mischungen aus Kaliumalkoholat **148** und Organolithiumverbindung selektiv und meist mit sehr guten bis vollständigen Umsätzen. In dem polaren Lösungsmittel THF wurde das Testmolekül **26** durch alle Kombinationen ausschließlich in benzylicher Position deprotoniert. Dabei wurde, bis auf eine Ausnahme, ein vollständiger Umsatz beobachtet. In dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan konnte durch die zusätzliche Methoxygruppe die Löslichkeit nicht ausreichend erhöht werden, um dieselbe Reaktivität der Komponenten wie in THF zu erreichen, jedoch konnte die Selektivität und der Umsatz der Reaktion hier durch die zusätzliche koordinierende Methoxyfunktion deutlich verbessert werden, sodass in Kombination mit allen verwendeten Lithiumalkylen ausschließlich das gewünschte thermodynamische Produkt **63** erhalten wurde. Auch in Diethylether fiel der Umsatz geringer aus als in THF, jedoch ist auch hier anzumerken, dass sowohl der Umsatz wie auch die Selektivität der Deprotonierung durch die zusätzliche Methoxygruppe deutlich erhöht wurden.



**Schema 4-46:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen Reaktionsgemischen, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate (**104** oder **148**) beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Anhand von Schema 4-46, welches die Ergebnisse der Deprotonierung mit verschiedenen Komponenten in *n*-Pentan darstellt, wird die Reaktivitätssteigerung deutlich. Diese ist vermutlich auf die zusätzliche koordinierende Gruppe und die damit einhergehende verbesserte Löslichkeit zurückzuführen. Wurde das in Kapitel 4.5.3 vorgestellte Kaliumalkoholat **104** verwendet, wurden Produktgemische von **62** und **63** bei niedrigem Umsatz isoliert. Wurde jedoch **148** eingesetzt, welche die zusätzliche koordinierende Methoxyfunktion besitzt, wurde selektiv nur das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** gebildet. Dabei konnte in Kombination mit *tert*-Butyllithium ein Umsatz von bis zu 67% in *n*-Pentan erzielt werden.

Um zu testen, ob das Verhältnis der Komponenten zueinander Auswirkungen auf die Reaktivität hat, wurden verschiedenen Äquivalente des Kaliumalkoholats **148** und von *tert*-Butyllithium auf ein Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF eingesetzt.



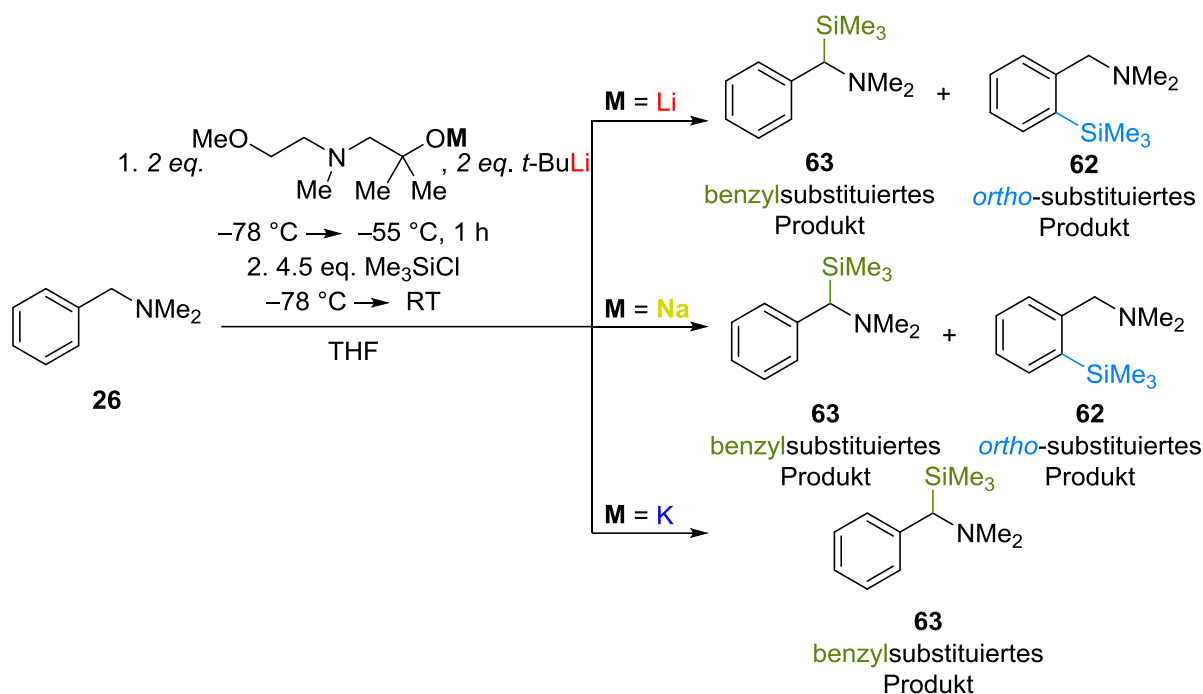
**Abb. 4-44:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Wurden äquimolare Mengen der Komponenten oder ein Überschuss an Kaliumalkoholat **148** oder Lithiumalkyl eingesetzt, konnten gute Umsätze erzielt werden. Die Selektivität nahm leicht ab, wenn ein Überschuss an *tert*-Butyllithium eingesetzt wurde, sodass nicht nur benzylsubstituiertes Produkt **63**, sondern auch *ortho*-substituiertes Produkt **62** gebildet wurde. Im Vergleich zu den Mischungen aus K-DMAE (**84**) und *tert*-Butyllithium (siehe Kapitel 4.4.3) oder Kaliumalkoholat **104** und *tert*-Butyllithium (siehe Kapitel 4.5.3), konnten hier mit dem Kaliumalkoholat **148**, welches eine zusätzliche koordinierende Gruppe besitzt, bessere Ergebnisse hinsichtlich des Umsatzes und der Selektivität erzielt werden.

#### 4.6.4 Zwischenfazit IV

Die Reaktivität der Mischung aus Organolithiumverbindung und Alkalimetallalkoholat konnte bezüglich der Deprotonierung des Testmoleküls *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in diesem Kapitel deutlich verbessert werden. Das synthetisierte 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) besitzt gegenüber dem von GROS *et al.*<sup>[69,71]</sup> eingesetzten Aminoalkohol DMAE (**85**) zusätzliche Methylgruppen, wodurch das Molekül eine tertiäre Alkoholfunktion beinhaltet. Diesem Aminhenkel wurde durch eine Methoxyfunktion außerdem eine weitere koordinierende Gruppe hinzugefügt, welche einen positiven Einfluss auf die

Löslichkeit der Alkoholate **146** und **148** ausübt, wie aus den Reaktionen in *n*-Pentan ersichtlich wurde.



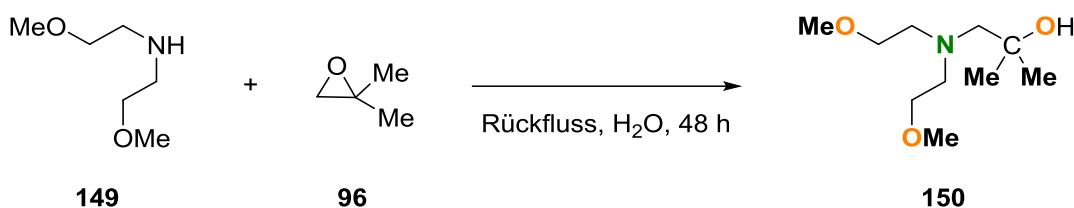
**Schema 4-47:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetallaminoalkoholat (**144**, **146** oder **148**).

Schema 4-47 zeigt beispielhaft die Reaktionsprodukte der Deprotonierung des Testmoleküls **26** mit einem Gemisch aus *tert*-Butyllithium und den Alkalimetallalkoholaten **144**, **146** und **148** in dem polaren Lösungsmittel THF. Mit Hilfe der monometallischen Spezies wurde ein Produktgemisch erhalten, wobei das Verhältnis von benzyl- **63** zu *ortho*-substituiertem Produkt **62** 60:40 betrug und somit das gewünschte thermodynamische Produkt im leichten Überschuss erhalten wurde. Auch die bimetallische Spezies aus Natriumalkoholat **146** und *tert*-Butyllithium konnte *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) nicht vollständig selektiv deprotonieren, sodass zu 80% das benzyl- (**63**) und zu 20% *ortho*-substituiertes Produkt (**62**) gebildet wurden. Selektiv verlief die Reaktion in Anwesenheit von *n*-Butyllithium und dem Natriumalkoholat **146**. Die besten Ergebnisse konnten auch hier mit einem Reaktionsgemisch aus Kaliumalkoholat **148** und Lithiumalkyl erzielt werden. Nicht nur eine Kombination aus *tert*-Butyllithium und Kaliumalkoholat **148** in THF lieferte ausschließlich benzylsubstituiertes Produkt **63** bei vollständigem Umsatz, sondern auch andere Organolithiumverbindungen sorgen für einen selektiven Umsatz des Testmoleküls **26** in das gewünschte thermodynamische Produkt **63**

unabhängig vom Lösungsmittel, wenn auch das Edukt **26** nicht immer vollständig umgesetzt werden konnte.

#### 4.7 Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren DMAE-Analogons mit zwei zusätzlichen koordinierenden Gruppen in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganylanen als Metallierungsreagenzien

Aufgrund der Tatsache, dass der in Kapitel 4.6 eingesetzte Aminoalkohol **143** durch seine zusätzliche koordinierende Methoxygruppe eine deutlich bessere Reaktivität bezüglich der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) im Vergleich zu DMAE (**84**) oder dem DMAE-Analogen **97** zeigte, wurde ein weiterer Aminoalkohol (**150**) synthetisiert. Dieser besitzt nicht nur eine tertiäre Alkoholfunktion, sondern auch zwei Methoxygruppen. Somit sind mit dem Stickstoffzentrum des Aminhenkels vier koordinierende Gruppen in dem Molekül **150** enthalten. Durch die weitere Methoxyfunktion soll die Löslichkeit der Alkalimetallalkoholate erhöht werden und somit die Reaktivität der Mischung aus Alkalimetallalkoholat und Organolithiumverbindung gesteigert werden.



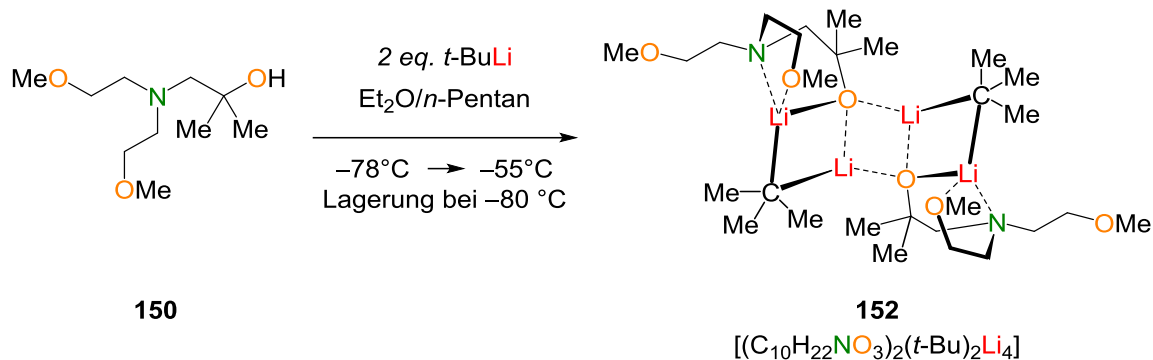
**Schema 4-48:** Synthese von 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) aus Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**) und 1,1-Dimethyloxiran (**96**).

Die Synthese des Aminoalkohols **150** erfolgte über die Edukte 1,1-Dimethyloxiran (**96**) und Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**). Dieser Aminoalkohol **150** wurde bisher noch von keiner anderen Arbeitsgruppe synthetisiert. Daher erfolgte im Rahmen dieser Arbeit eine vollständige Charakterisierung dieses Moleküls, welches in einer Ausbeute von 51% erhalten werden konnte.

##### 4.7.1 Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**)

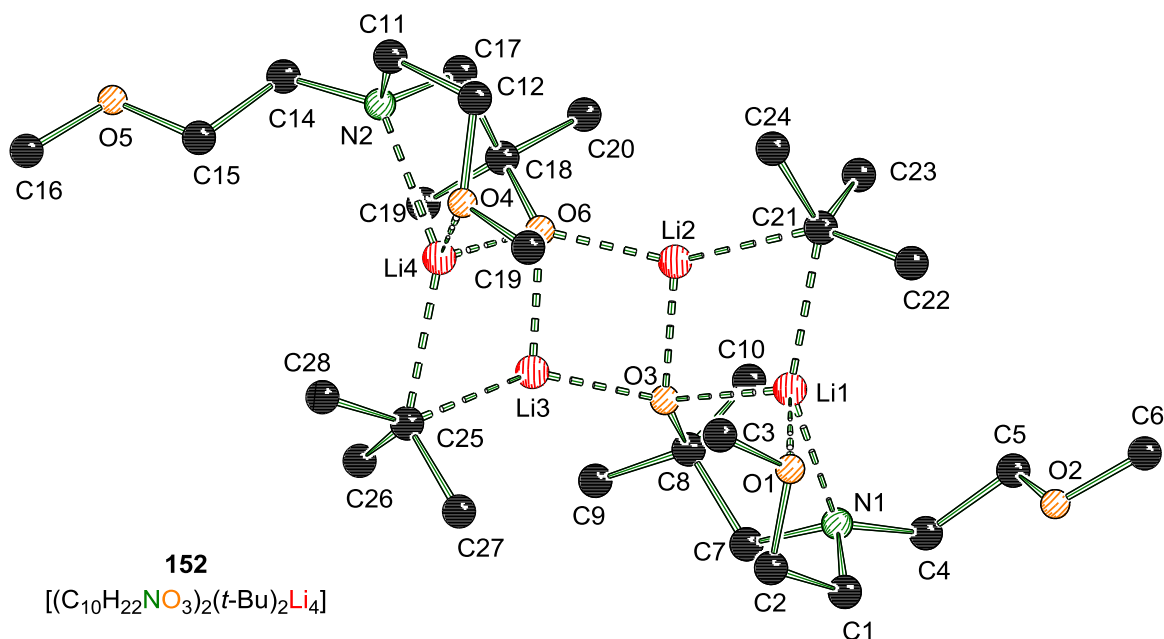
Um mögliche monometallische reaktive Spezies charakterisieren zu können, wurden zunächst Kristallisationsversuche unternommen. Dazu wurde der Aminoalkohol **150** vorsichtig bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *tert*-Butyllithium in einem *n*-Pentan-Diethylether-Gemisch überschichtet und bis

–55 °C erwärmt. Nach siebentägiger Lagerung bei –80 °C wurden farblose Blöcke erhalten, welche in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisierten. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül **152**.



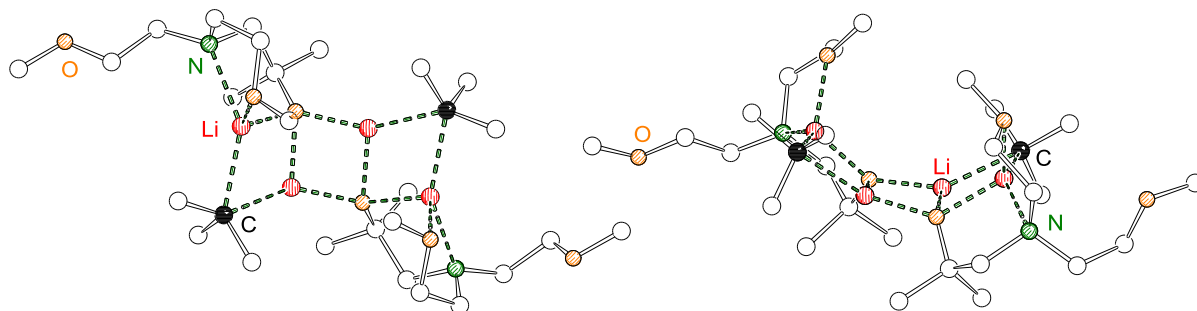
**Schema 4-49:** Darstellung von Verbindung **152** aus 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und *tert*-Butyllithium.

Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung **152** ist eine viersprossige Leiterstruktur, welche aus vier Lithium-, zwei Alkoholat-Sauerstoff- sowie zwei carbanionischen Kohlenstoffzentren des Alkylrests aufgebaut wird. Damit stellt diese Struktur ein möglicherweise reaktives Aggregat dar, da es sich aus allen eingesetzten Komponenten zusammensetzt: Lithium, Aminoalkoholat und *tert*-Butylanion. Zudem sind die Carbanionen wenig abgeschirmt und somit gut zugänglich für Reaktionspartner, welche durch die Lithiumzentren vorkoordiniert werden können.



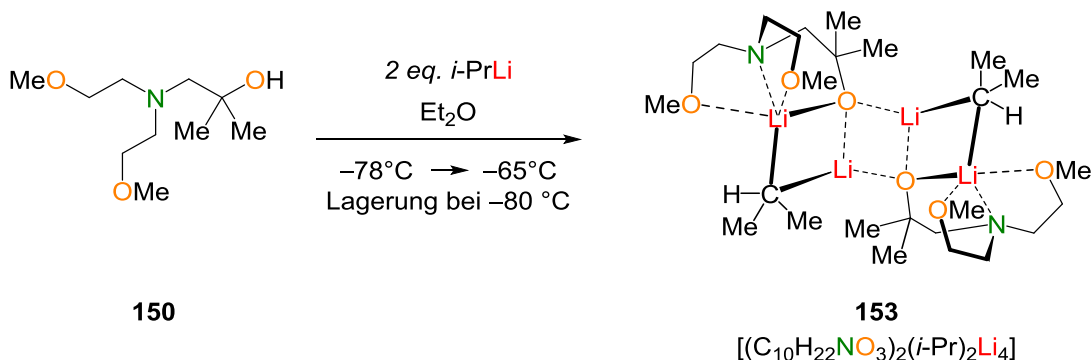
**Abb. 4-45:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **152** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: C21–Li1 2.243(2), C21–Li2 2.202(2), C25–Li3 2.212(2), C25–Li4 2.279(2), Li1–N1 2.176(2), Li1–O1 1.982(2), Li1–O3 1.974(2), Li2–O3 1.919(2), Li2–O6 1.885(2), Li3–O3 1.896(2), Li3–O6 1.917(2), Li4–O4 1.970(2), Li4–O6 1.920(2), C25–Li3–Li2 144.6(1), C25–Li3–Li4 58.8(1), N2–Li4–C25 145.0(1). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Leiterebene wird größtenteils durch Lithiumzentren aufgebaut, die durch zwei Alkoholat-Sauerstoffzentren verbrückt sind (Li–O 1.885 Å bis 1.974 Å). Die carbanionischen Alkylreste der *tert*-Butylgruppen schließen die Leiter zu beiden Seiten durch eine Koordination an zwei Lithiumzentren ab (C–Li 2.202 Å bis 2.279 Å). Die Wechselwirkungen der Stickstoffzentren und Methoxygruppen des Aminoalkoholats **59** mit den Lithiumzentren vervollständigen die Koordinationssphäre der Metalle, sodass diese vier Wechselwirkungen eingehen (Li1–N1 2.176 Å, Li1–O1 1.982 Å). Durch eine Koordination der Methoxy-Sauerstoffe O2 und O5 könnte die Koordinationszahl vermutlich auf fünf erhöht werden, jedoch ist die sterische Abschirmung des Li1- sowie Li4-Zentrums bereits zu groß, um noch Platz für eine weitere Wechselwirkung mit einer Methoxyfunktion zu bieten. Die Lithiumzentren Li2 und Li3 besitzen jeweils nur drei Koordinationspartner, sodass sich für die äußeren Lithiumzentren eine C-N-O-O- und für die innenliegenden Lithiumzentren eine C-O-O-Umgebung ergibt.



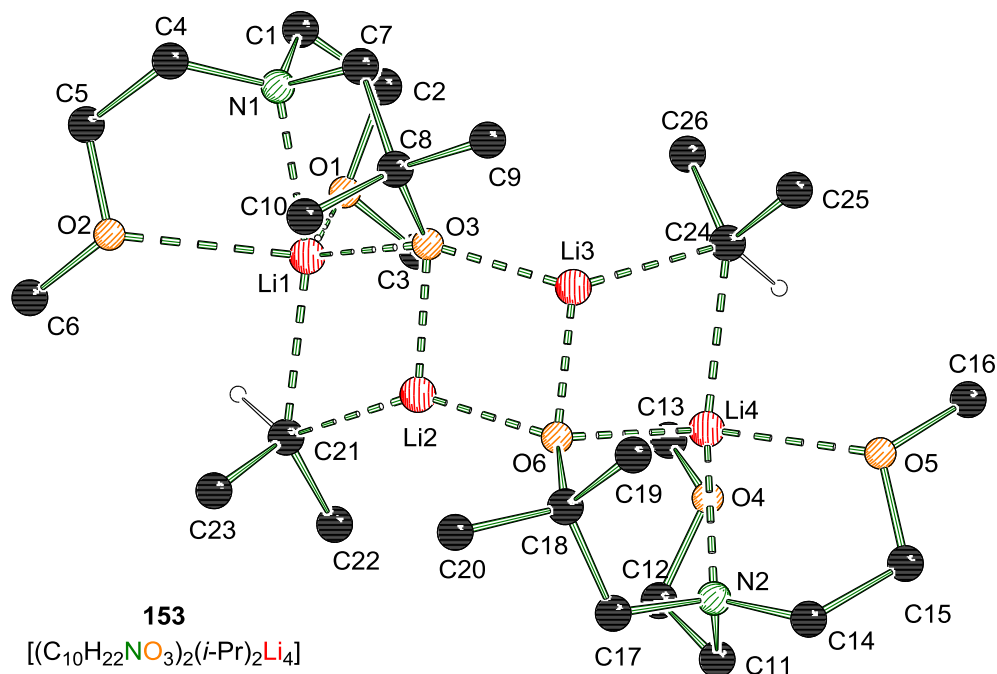
**Abb. 4-46:** Zusätzliche Ansichten von Verbindung **152** um jeweils 90° gedreht.

Im nächsten Schritt wurde das im Vergleich zu *tert*-Butyllithium etwas weniger sterisch anspruchsvolle *iso*-Propyllithium in Kristallisationsversuchen eingesetzt. Hier konnten unter denselben Kristallisationsbedingungen, wie sie für Verbindung **152** verwendet wurden, farblose Nadeln von **153** erhalten werden.



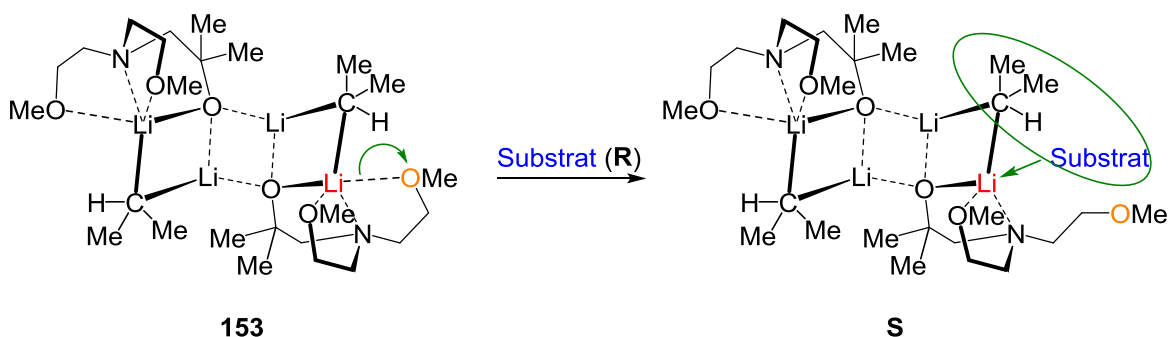
**Schema 4-50:** Darstellung von Verbindung **153** aus 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und *iso*-Propyllithium.

Die Verbindung **153** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit beinhaltet das ganze Molekül. Es wurde wieder das Strukturmotiv der viersprossigen Leiter erhalten, wobei die Atome dieselben Positionen besetzen wie in Verbindung **152**. Vier Lithiumzentren bilden zusammen mit den Alkoholat-Sauerstoffen (Li–O 1.898 Å bis 2.024 Å) sowie den Carbanionen der *iso*-Propylgruppe das Grundgerüst (C21–Li1 2.292 Å, C21–Li2 2.168 Å, C24–Li3 2.162 Å, C24–Li4 2.358 Å). Auffallend ist, dass durch die weniger sterisch anspruchsvolle *iso*-Propylgruppe die zweite Methoxygruppe der Aminoalkoholate **59** nun in der Lage ist, die äußeren Lithiumzentren zu koordinieren (Li1–O2 2.529 Å, Li4–O5 2.308 Å).



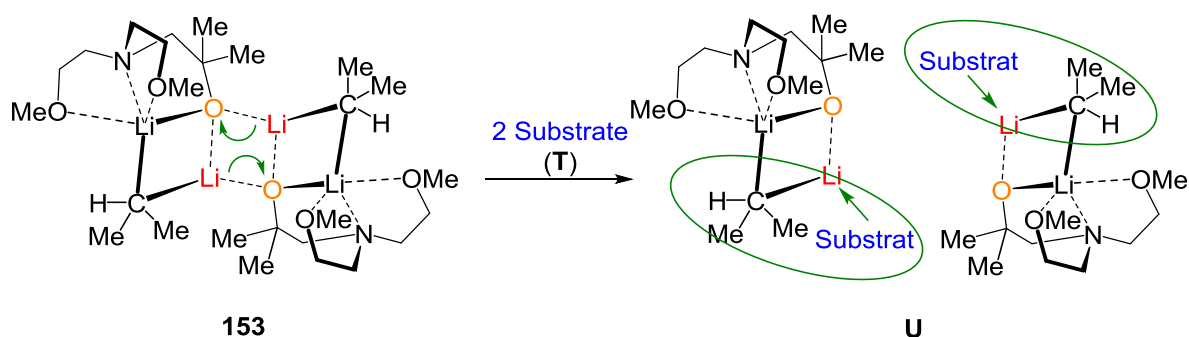
**Abb. 4-47:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **153** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: C21–Li1 2.292(3), C21–Li2 2.168(2), C24–Li3 2.162(2), C24–Li4 2.358(2), Li1–N1 2.213(2), Li1–O1 2.055(2), Li1–O2 2.529(2), Li1–O3 1.979(2), Li2–O3 1.898(2), Li2–O6 1.913(2), Li3–O3 1.910(2), Li3–O6 1.905(2), Li4–O4 2.038(2), Li4–O5 2.308(2), Li4–O6 2.024(2), O6–Li4–O5 139.2(1), O4–Li4–O5 102.3(1), O3–Li1–O1 111.4(1), O3–Li1–O2 129.7(1), O1–Li1–O2 109.0(1), Li3–C24–Li4 66.9(1), Li2–C21–Li1 66.9(1). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Bei der hier isolierten und charakterisierten Verbindung **153** könnte es sich wiederum auch um eine reaktive Spezies handeln, da alle eingesetzten Komponenten Teil des Aggregats sind. Außerdem liegen die Carbanionen so vor, dass sie gut zugänglich sind und damit in der Lage sein sollten, durch Lithium vorkoordinierte Moleküle zu deprotonieren. In Schema 4-51 und Schema 4-52 werden zwei unterschiedliche Mechanismen vorgestellt, wie diese Vorkoordination ablaufen könnte.



**Schema 4-51:** Möglicher Mechanismus (I) zur Vorkoordination eines Substrats an die mögliche reaktive Spezies (**153**).

Schema 4-51 zeigt die erste Theorie: Die Methoxygruppe, welche ein äußeres Lithiumzentrum koordiniert, könnte sich von diesem lösen, sodass das Metallzentrum frei zugänglich wird. Dass eine solche freie Konformation des Henkels vorliegen kann und dass das Aggregat weiterhin in Form einer Leiterstruktur besteht, war in Verbindung **152** zu sehen. Durch die dort sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe konnte der Henkel nicht mit dem Lithiumzentrum wechselwirken. Das Lithiumzentrum in Verbindung **153** besitzt nach der Lösung der Methoxygruppe eine „leere“ Koordinationsstelle. Ein Substrat kann die Koordinationssphäre des Metalls wieder auffüllen und gelangt dabei in räumliche Nähe des Carbanions, woraufhin die Deprotonierung erfolgen kann (**S**).

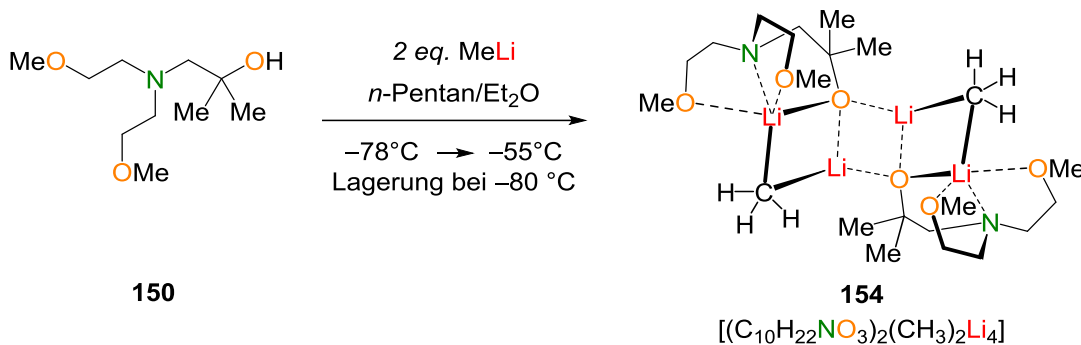


**Schema 4-52:** Möglicher Mechanismus (II) zur Vorkoordination eines Substrats an die mögliche reaktive Spezies (**153**).

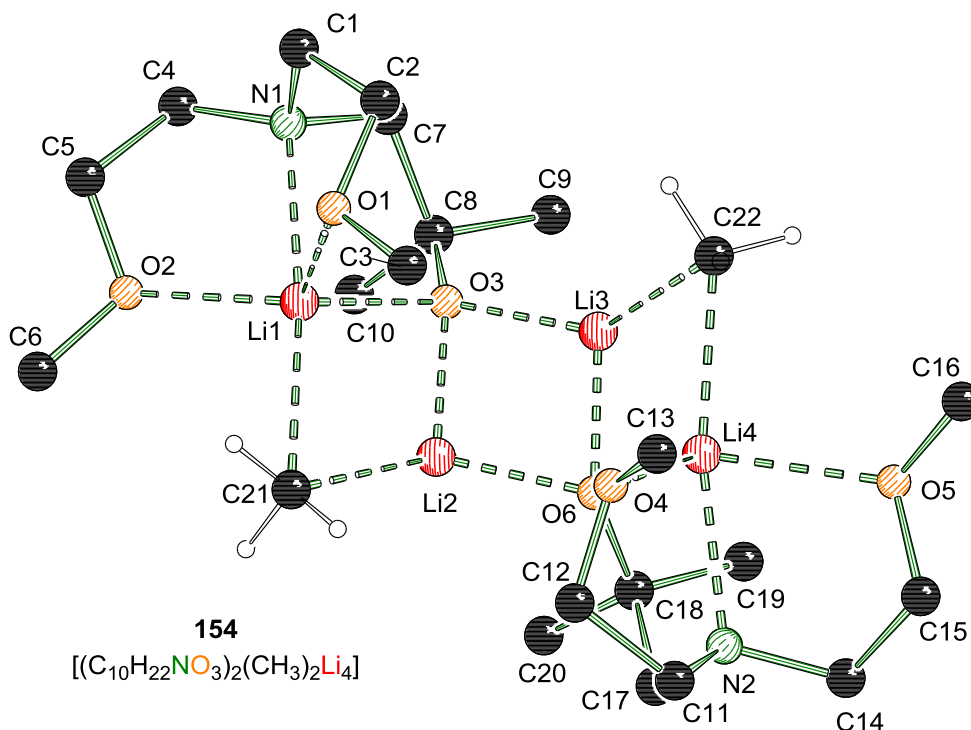
Schema 4-52 zeigt eine weitere Theorie, wie die Vorkoordination eines Substrats ablaufen könnte. Dabei löst sich der Li–O–Li–O-Vierring im Zentrum der Leiterstruktur auf, sodass zwei Li–O–Li–C-Vierringe entstehen. Die nun nur noch zweifach koordinierten Lithiumzentren können jeweils von einem Substrat koordiniert werden (**U**). Dabei darf das Substrat sterisch anspruchsvoll sein, da das Lithiumzentrum gut zugänglich vorliegt. Nach der Vorkoordination kann die Deprotonierung durch das Carbanion der *iso*-Propylgruppe erfolgen. Ein solcher Mechanismus wurde bereits von STROHMANN und GESSNER für ein Aggregat aus *n*-Butyllithium und (*R,R*)-TMCDAs postuliert.<sup>[44]</sup>

Die Energie, welche für die Ablösung des Methoxyhenkels, wie im ersten Molekül vorgestellt, aufgewendet werden muss, wird geringer sein als die für die Spaltung des Vierrings (Theorie 2). Um genaue Aussagen darüber zu machen, welche Werte die jeweiligen Aktivierungsenergien besitzen, müssten quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden. Die Modellierung und Berechnung der jeweiligen Strukturen ist jedoch sehr aufwendig und konnte aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

Im nächsten Schritt wurde das sterisch wenig anspruchsvolle Methyllithium mit dem Aminoalkohol **150** umgesetzt. Die farblosen Blöcke von **154** kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül.

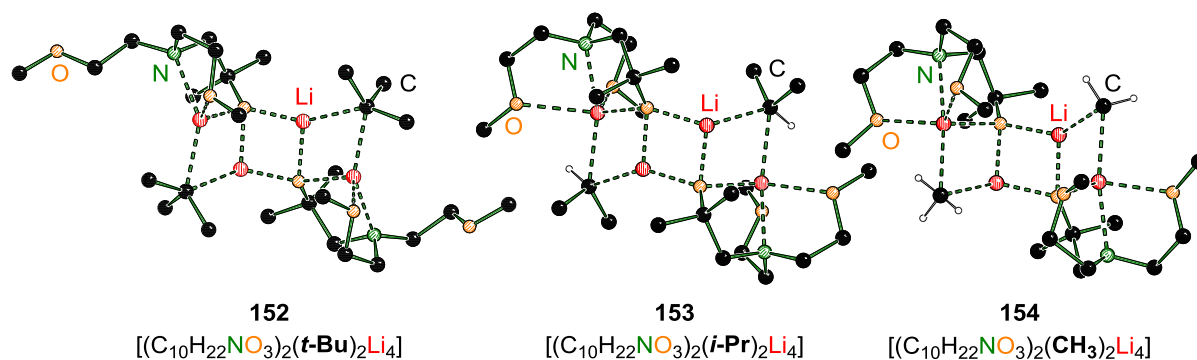


**Schema 4-53:** Darstellung von Verbindung **154** aus 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und Methyllithium.



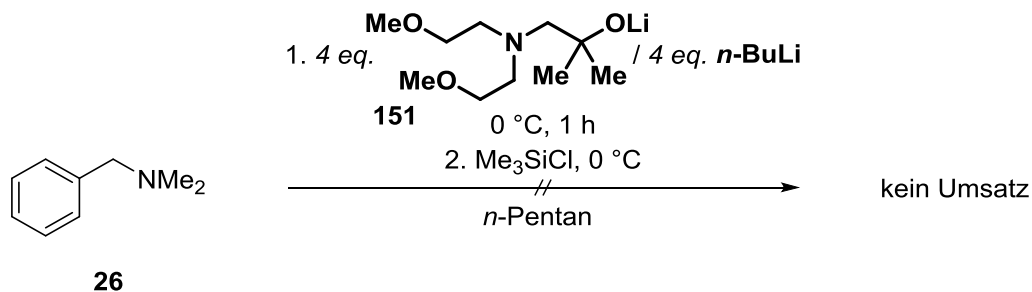
**Abb. 4-48:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **154** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: C21–Li1 2.313(3), C21–Li2 2.127(2), C22–Li3 2.139(2), C22–Li4 2.311(2), Li1–N1 2.237(2), Li1–O1 2.119(2), Li1–O2 2.166(2), Li1–O3 1.977(2), Li2–O3 1.879(2), Li2–O6 1.898(2), Li3–O3 1.887(2), Li3–O6 1.876(2), Li4–O4 2.092(2), Li4–O5 2.289(2), Li4–O6 1.969(2), Li2–C21–Li1 66.8(1), Li3–C22–Li4 66.3(1), O1–Li1–O2 116.7(1), O3–Li1–N1 82.4(1), Li2–O3–Li1 78.8(1). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Wie auch Verbindung **152** und **153** bildet **154** eine vierstufige Leiter aus. Das Grundmotiv bilden wieder vier Lithiumzentren aus sowie zwei Carbanionen (C21–Li1 2.313 Å, C21–Li2 2.127 Å, C22–Li3 2.139 Å, C22–Li4 2.311 Å) und zwei Alkoholat-Sauerstoffe der Aminoalkoholate **59** (Li–O 1.876 Å bis 1.977 Å). Die Methoxygruppen koordinieren an das L1- bzw. Li4-Zentrum, sodass auch hier durch den geringen sterischen Anspruch des Methylolithiums eine Koordination des zweiten Henkels stattfindet (Li1–O2 2.166 Å, Li4–O5 2.289 Å). Die Mechanismen zur Vorkoordination eines Substrats können somit ähnlich wie in Verbindung **153** ablaufen. Die Bindungslängen unterschieden sich kaum von denen der beiden Aggregate **152** und **153** und werden daher nicht näher diskutiert. Wie strukturell ähnlich sich die erhaltenen Aggregate **152**, **153** und **154** sind, zeigt Abb. 4-49, welche alle drei isolierten und charakterisierten Leiterverbindungen noch einmal nebeneinander darstellt.



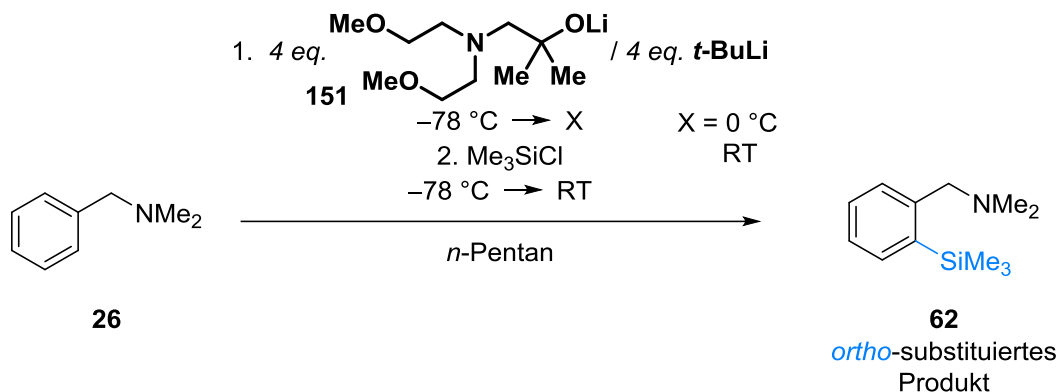
**Abb. 4-49:** Viersprossige Leiterstrukturen von **152** (links), **153** (mitte) und **154** (rechts).

Im nächsten Schritt wurde die Reaktivität der neuartigen monometallischen Gemische getestet. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen, welche von GROS *et al.* eingesetzt wurden, verwendet, um die neuartige Mischung von **151** und *n*-Butyllithium an *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu testen.<sup>[69]</sup>



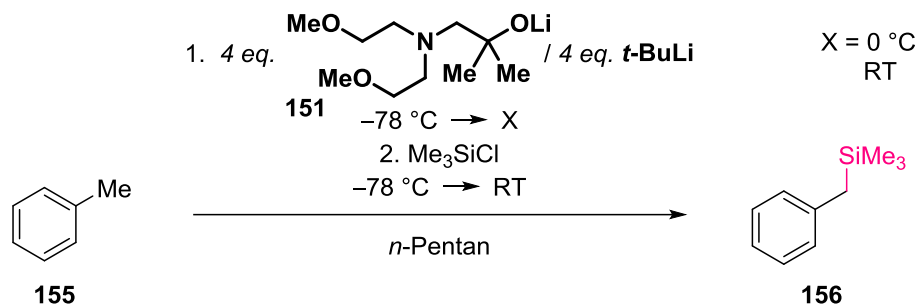
**Schema 4-54:** Reaktion einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

In Anwesenheit des Lithium-Aminoalkoholats **151** und des Lithiumalkyls *n*-Butyllithium konnte in *n*-Pentan keine Deprotonierung des Testmoleküls **26** bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C beobachtet werden. Da häufig bessere Ergebnisse erhalten werden konnten, wenn statt des *n*-Butyllithiums das sterisch anspruchsvollere *tert*-Butyllithium verwendet wurde, wurde die Reaktion noch einmal in Anwesenheit von *tert*-Butyllithium und dem Lithium-Aminoalkoholat **151** durchgeführt, wobei die anderen Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Temperatur oder Menge der eingesetzten Reaktionspartner nicht verändert wurden.



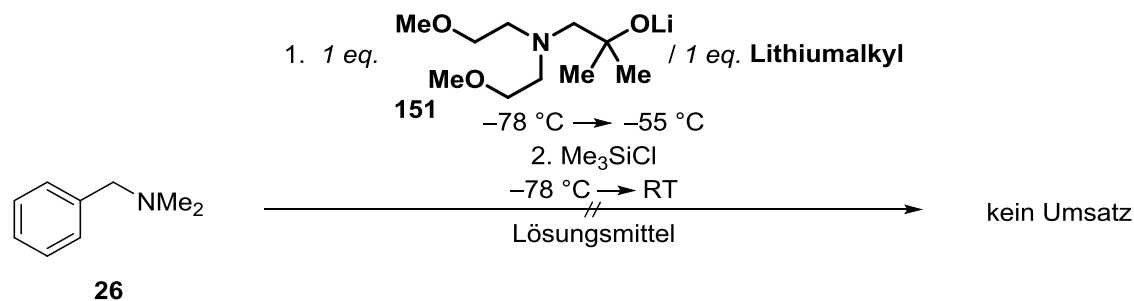
**Schema 4-55:** Reaktion einer Mischung aus *tert*-Butyllithium und Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Mit dieser Kombination konnten 13% des Testmoleküls deprotoniert werden, wobei jedoch ausschließlich *ortho*-substituiertes Produkt **62** erhalten wurde, was darauf hindeutet, dass es sich bei der Kombination aus Aminoalkoholat **59** und *tert*-Butyllithium nicht um ein superbasisches Gemisch handelt. Um zu testen, wie sich das Ergebnis der Deprotonierung ändert, wenn höhere Temperaturen während der Reaktion herrschen, wurde das Reaktionsgemisch bis auf Raumtemperatur erwärmt. Auch hier konnte nur *ortho*-substituiertes Produkt **62** isoliert werden, jedoch in einem geringen Umsatz von 7%. Somit sank der Umsatz mit steigender Reaktionstemperatur. Grund dafür könnten Nebenreaktionen sein, die ablaufen, wenn das Reaktionsgemisch warm wird. Durch den Verbrauch der Komponenten in den Nebenreaktionen könnte nicht mehr genügend Alkoholat **59** und Lithiumalkyl in der Reaktion zugänglich sein, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.



**Schema 4-56:** Reaktion einer Mischung aus *tert*-Butyllithium und Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) mit Toluol (**155**).

Aufgrund der Tatsache, dass zuvor mögliche reaktive Spezies kristallisiert werden konnten, wurde die Reaktion noch einmal mit einem anderen Testmolekül – Toluol (**155**) – durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde auch hier auf 0 °C bzw. Raumtemperatur erwärmt. Es wurden nur kleine Mengen der Komponenten in der Reaktion eingesetzt, wodurch nicht genug Produkt für eine ausreichende Aufreinigung nach der Aufarbeitung der Reaktion vorhanden war, um eine genaue Ausbeute zu bestimmen. So wurde nur eine GC-MS-Analyse durchgeführt. Die Auswertung der analytischen Daten ergab, dass kleine Mengen des Toluols deprotoniert worden sind und somit als silyliertes Toluol vorlagen. Dies zeigt, dass das monometallische Gemisch aus Alkoholat **59** und *tert*-Butyllithium doch superbasische Eigenschaften besitzen könnte und *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in diesem Fall nicht als Testmolekül geeignet ist.



**Schema 4-57:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

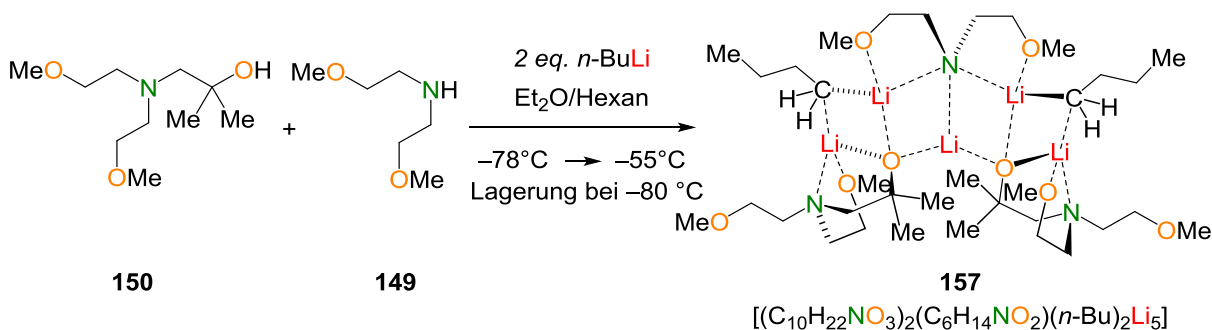
Im nächsten Schritt wurden die Komponenten in den Lösungsmitteln THF und *n*-Pentan bei niedrigen Temperaturen getestet. Hier wurde *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) wieder als Testmolekül verwendet. In vorherigen Experimenten, in denen andere Aminoalkoholate eingesetzt wurden, zeigte sich, dass das Substrat **26** in dem polaren Lösungsmittel häufig trotzdem von den monometallischen Komponenten deprotoniert wird, auch wenn dies in *n*-Pentan zuvor nicht der Fall gewesen ist.

Die Mischungen aus Aminoalkoholat **59** und *tert*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, *n*-Butyllithium oder Methyllithium waren jedoch allesamt nicht in der Lage, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren (siehe Tab. 4.24). Dies lässt nun entweder darauf schließen, dass die neuartigen monometallischen Mischungen keine superbasischen Eigenschaften besitzen, oder *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in diesem Fall, wie auch schon zuvor vermutet, nicht als Testmolekül geeignet ist. Um dies herauszufinden, müssten die Komponenten auf andere Testmoleküle angewandt werden.

**Tab. 4.24:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl:ortho	Umsatz/%	benzyl:ortho
<i>t</i> -BuLi	0	-:-	0	-:-
<i>i</i> -PrLi	0	-:-	0	-:-
<i>n</i> -BuLi	0	-:-	0	-:-
MeLi	0	-:-	0	-:-

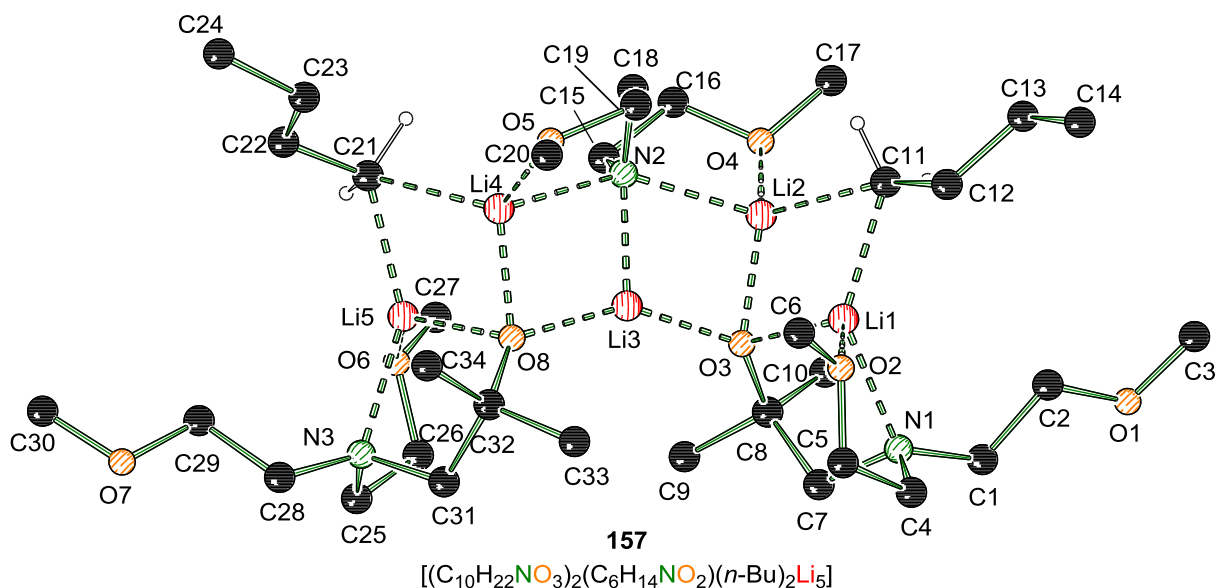
Die drei gezeigten Leiterstrukturen **152**, **153** und **154** wurden aus dem Aminoalkohol **150** und *tert*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium oder Methyllithium synthetisiert. Es wurden auch Versuche unternommen, eine solche viersprossige Leiterstruktur zu kristallisieren, welche *n*-Butyllithium enthält. Dazu wurde das Rohprodukt aus der Aminoalkohol-Synthese als Edukt verwendet, bevor es destilliert wurde.



**Schema 4-58:** Darstellung von Verbindung **157** aus 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**), Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**) und *n*-Butyllithium.

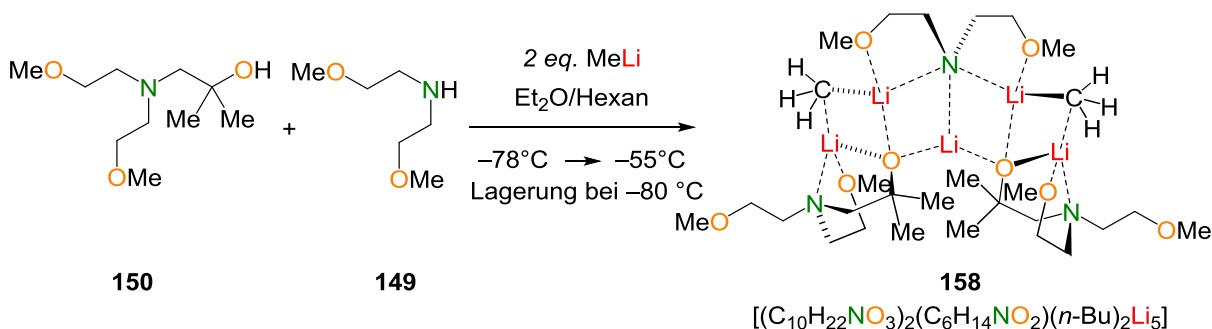
Wie in Schema 4-58 gezeigt, handelte es sich bei dem Rohprodukt nicht nur um den Aminoalkohol **150**. Es enthielt auch kleine Mengen von dem Edukt Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**). Dieses Rohprodukt kristallisierte in Anwesenheit von *n*-Butyllithium als

farblose Blöcke der Verbindung **157** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Strukturmotiv stellte auch hier eine Leiter dar, jedoch handelte es sich um eine fünfsprossige Leiter, deren Grundgerüst aus fünf Lithiumzentren, zwei Alkoholat-Sauerstoffen, zwei Carbanionen der *n*-Butylgruppe und einem Stickstoffzentrum des Bis(2-methoxyethyl)amids (**149**) besteht. Die Leiter ist dabei symmetrisch aufgebaut: Die mittlere „Sprosse“ stellt eine Lithium-Stickstoff-Wechselwirkung dar (N2–Li3 2.010 Å). Die darauf folgende „Sprosse“ zur linken und rechten Seite entsteht durch die Koordination der Alkoholat-Sauerstoffzentren mit einem Lithiumzentrum (O3–Li2 1.956 Å, O8–Li4 1.942 Å). Die Lithiumzentren werden außerdem von den Sauerstoffzentren der Methoxygruppen des Amins (**149**) koordiniert (O4–Li2 2.014 Å, O5–Li4 2.036 Å). Die äußeren „Sprossen“ werden durch die Wechselwirkung zwischen dem *n*-Butylcarbanion und einem Lithiumzentrum ausgebildet (C11–Li1 2.160 Å, C21–Li5 2.169 Å). Dieses Lithiumzentrum wird außerdem von drei der vier koordinierenden Gruppen des Aminoalkoholats **59** koordiniert (N1–Li1 2.170 Å, O2–Li1 1.985 Å, O3–Li1 1.925 Å), wobei auch hier eine Methoxygruppe keine Wechselwirkung mit dem Aggregat eingeht, wie es schon in Verbindung **152** der Fall war.

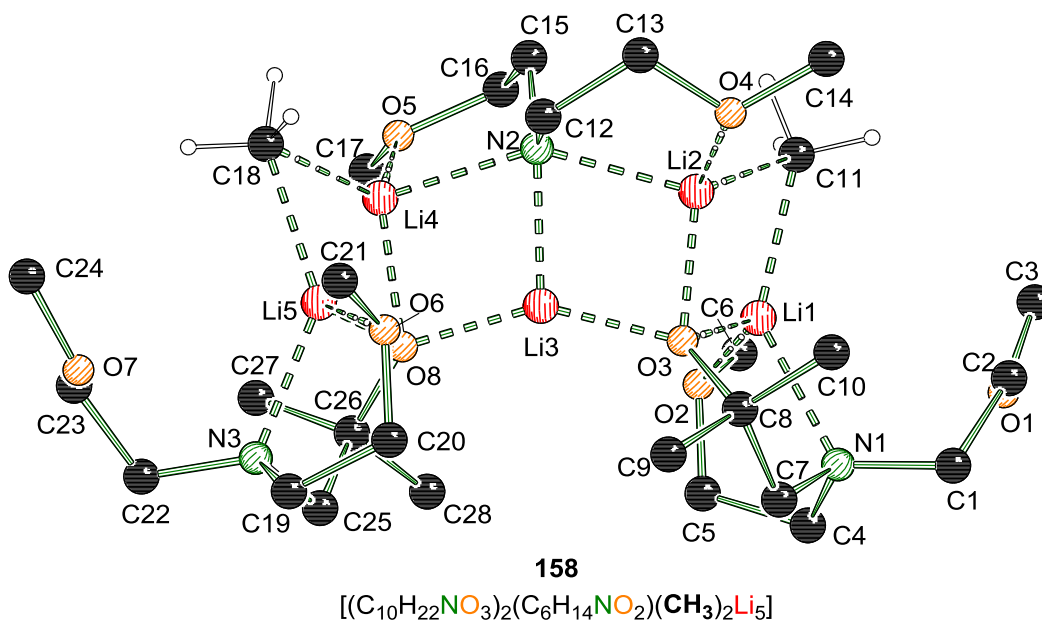


**Abb. 4-50:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **157** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel: O2–Li1 1.985(3), O3–Li1 1.925(3), O3–Li2 1.956(3), O3–Li3 1.844(3), O4–Li2 2.014(3), O5–Li4 2.036(3), O6–Li5 2.018(3), O8–Li5 1.936(3), O8–Li4 1.942(3), O8–Li3 1.854(3), N1–Li1 2.170(3), N2–Li3 2.010(3), N3–Li5 2.204(3), C11–Li1 2.160(3), C11–Li2 2.198(3), C21–Li5 2.169(3), C21–Li4 2.238(3), Li5–C21–Li4 66.7(1), Li1–C11–Li2 66.6(1), Li2–N2–Li4 143.2(1). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

In den viersprossigen Leiterstrukturen konnte der Methoxyhenkel an das äußere Lithiumzentrum koordinieren, wenn sterisch weniger anspruchsvolle Lithiumalkyle eingesetzt wurden. Um zu sehen, ob und wie sich die Struktur der fünfsprossigen Leiter verändert, wenn kleinere Lithiumalkyle eingesetzt werden, wurde das Rohprodukt aus Aminoalkohol **150** und Amin **149** mit Methyllithium versetzt.



**Schema 4-59:** Darstellung von Verbindung **158** aus 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**), Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**) und *n*-Butyllithium.

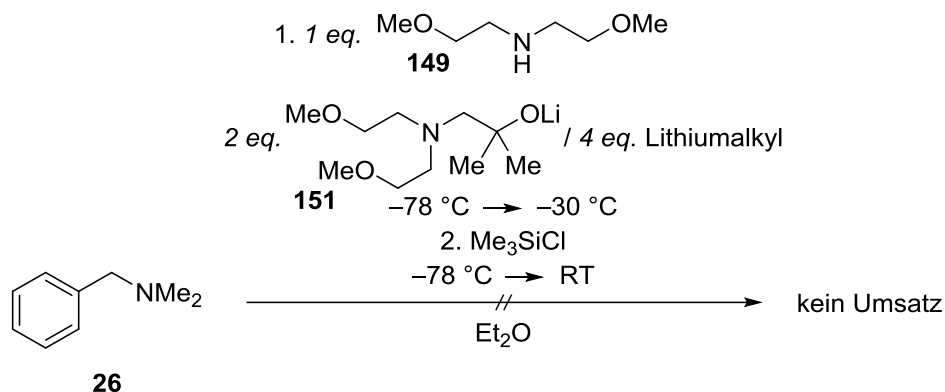


**Abb. 4-51:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **158** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel: C11–Li1 2.176(6), C11–Li2 2.208(6), C18–Li4 2.197(5), C18–Li5 2.166(6), Li1–N1 2.160(6), Li1–O2 2.005(6), Li1–O3 1.929(5), Li2–N2 2.129(5), Li2–O3 1.955(5), Li2–O4 2.049(5), Li4–N2 2.118(5), Li4–O5 1.963(5), Li4–O8 1.931(5), Li5–N3 2.176(5), Li5–O6 1.988(5), Li5–O8 1.917(5), Li1–C11–Li2 65.8(2), Li5–C18–Li4 66.2(2), N2–Li4–C18 126.5(2), O8–Li5–C18 109.2(2), N2–Li2–C11 113.6(2), O3–Li1–C11 109.8(2), Li4–N2–Li2 142.6(2), O3–Li3–O8 149.4(3). Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die farblosen Blöcke, welche isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten, kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Strukturmotiv von

Verbindung **158** ist identisch mit dem von Verbindung **157**. Auch hier handelt es sich um eine fünfstufige Leiterstruktur, die aus dem Amin **149**, zwei Aminoalkoholaten **59**, fünf Lithiumzentren sowie zwei Methylanionen aufgebaut ist (C11–Li1 2.176 Å, C11–Li2 2.208 Å, C18–Li4 2.197 Å, C18–Li5 2.166 Å). Trotz des geringeren sterischen Anspruchs der Methylgruppe im Vergleich zur *n*-Butylgruppe von Verbindung **157** koordiniert jeweils eine Methoxyfunktion nicht an ein Lithiumzentrum, obwohl sie sich dem Kation schon deutlich annähert. Der Li1–O1- bzw. Li5–O7-Abstand beträgt jedoch über 3.6 Å und ist damit zu groß für eine Lithium-Sauerstoff-Wechselwirkung.

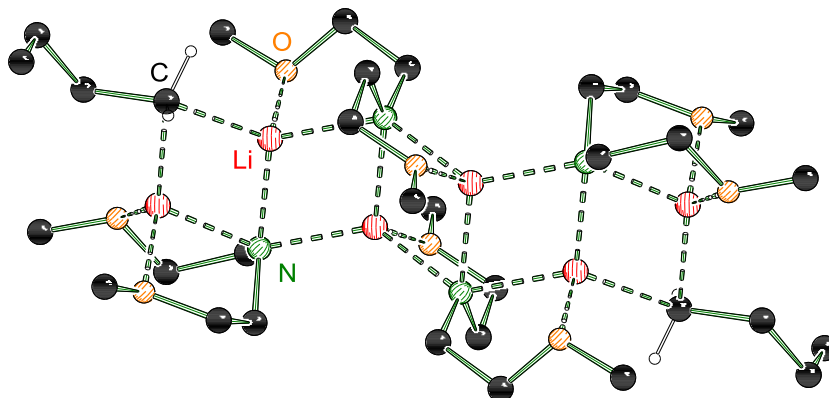
Da es sich bei den hier isolierten Verbindungen **157** und **158** um mögliche reaktive Spezies handeln könnte, da sowohl das Alkoholat als auch Lithiumalkyl in der Struktur zu finden sind, wurden Reaktivitätsstudien an dem Testmolekül **26** durchgeführt (siehe Schema 4-60). Dabei wurde eine Mischung von einem Äquivalent Amin **149**, zwei Äquivalenten Aminoalkohol **150** und sechs Äquivalenten *n*-Butyllithium bzw. Methyllithium eingesetzt, um ein Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Die Deprotonierung blieb jedoch aus und es konnte nur reisoliertes Edukt erhalten werden. Somit scheint es sich auch hier nicht um eine reaktive Spezies zu handeln, oder das Testmolekül **26** ist für diese Reaktion nicht geeignet. Diesen Vermutungen müsste in zukünftigen Experimenten auf den Grund gegangen werden.



**Schema 4-60:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen, Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) und Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

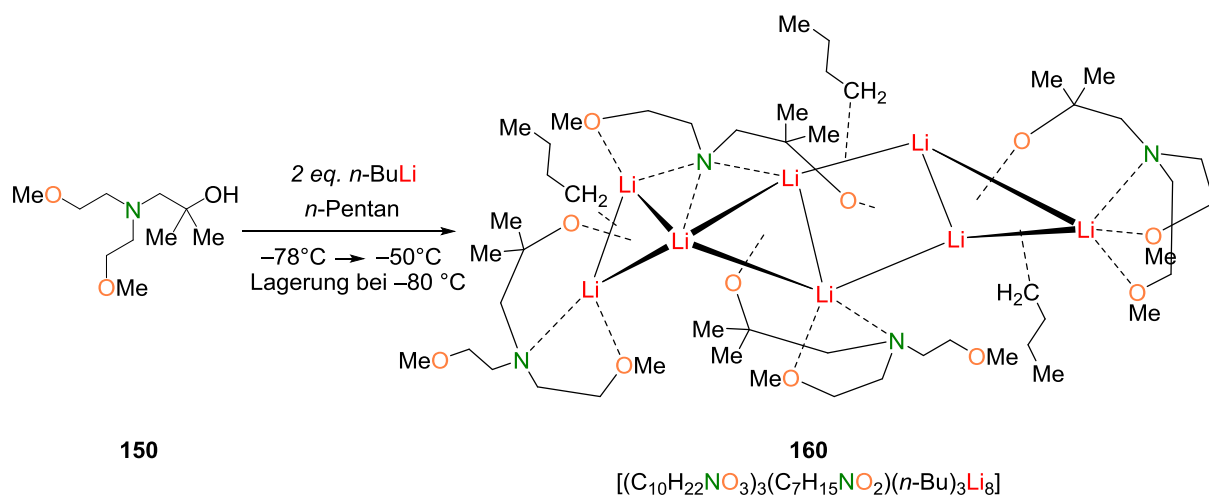
Noch einmal zurück von den Reaktivitätsstudien zu den bereits isolierten Molekülstrukturen im Festkörper: Mit Hilfe des Aminoalkohols **150** und einem Lithiumalkyl konnte eine viersprossige Leiterstruktur kristallisiert werden und eine fünfsprossige Leiterstruktur wurde durch Zusatz desamins **149** erhalten. Interessanterweise gelang es UNKELBACH, eine sechssprossige Leiterstruktur zu isolieren, die er aus dem Amin **149** und *n*-Butyllithium kristallisierte (siehe Abb.

4-52).<sup>[92]</sup> Dabei bildeten die Stickstoffzentren von vier Bis(2-methoxyethyl)aminen (**149**) zusammen mit sechs Lithiumzentren und zwei Carbanionen der *n*-Butylgruppe das Grundgerüst. Die Alkylgruppen waren auch hier an den äußeren Enden der Struktur zu finden.



**Abb. 4-52:** Molekülstruktur im Festkörper der sechssprossigen Leiterstruktur von Verbindung **159**.<sup>[92]</sup> Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

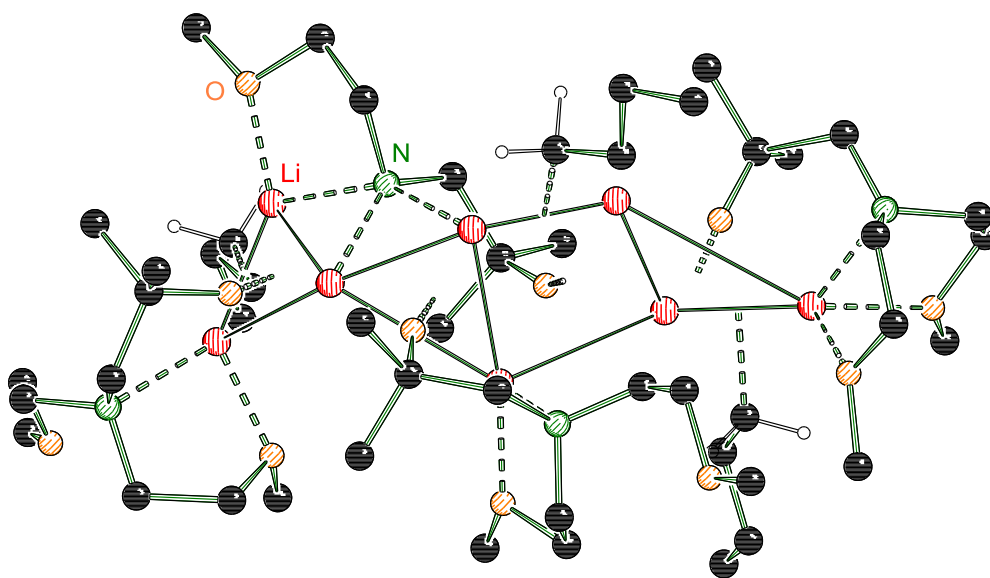
Nachdem aufgrund der Verunreinigung des Aminoalkohols **150** durch das Amin **149** noch keine vierstufige Leiterstruktur isoliert werden konnte, in die *n*-Butyllithium eingebaut wurde, wurden neue Kristallisationsversuche mit reinem Aminoalkohol **150** und dem Lithiumalkyl durchgeführt.



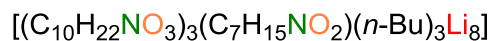
**Schema 4-61:** Darstellung von Verbindung **160** aus 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und *n*-Butyllithium.

Die farblosen Blöcke von Verbindung **160** kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Aufgrund der Tatsache, dass nur sehr schlechte Kristalle isoliert werden konnten, die sehr schlecht streuten, wurde nur ein 180°-Phi-Scan bei 0° Theta mit langer Belichtungszeit

durchgeführt, um die Grundstruktur des Aggregats aufzuklären. Das Grundgerüst bilden acht Lithiumzentren. Drei Aminoalkoholate **59** sowie drei *n*-Butylanionen wechselwirken mit den Metallzentren bzw. mit den Li<sub>3</sub>- und Li<sub>4</sub>-Flächen. Teil der Struktur ist außerdem ein weiterer Aminoalkohol. Bei diesem handelt es sich um ein Zersetzungsprodukt des Aminoalkohols **150**, bei dem der Methoxyhenkel des Amins eliminiert wurde. Die Zersetzung muss im Schlenkcolben des Kristallisationsansatzes stattgefunden haben, da eine solche Verbindung nicht im NMR-Spektrum des eingesetzten Aminoalkohols **150** nachgewiesen werden konnte. Bindungslängen und -winkel können für diese Struktur aufgrund der wenigen gesammelten Daten nicht angegeben werden.



160



**Schema 4-62:** Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **150**. Aufgrund der schlechten Daten sind keine Bindungslängen und -winkel angegeben. Nicht-carbanionische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt, wobei die carbanionischen Wasserstoffatome hier berechnet und nicht wie üblich frei verfeinert wurden.

**Tab. 4.25:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **152**, **153** und **154**.

Verbindung	<b>152</b>	<b>153</b>	<b>154</b>
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> Li <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>50</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	275.28	522.50	466.40
Temperatur / K	99.99	100.0	100.01
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.9122(8)	16.8564(9)	15.696(3)
<i>b</i> / Å	13.2804(10)	19.0045(15)	9.3886(17)
<i>c</i> / Å	14.5570(12)	20.4178(12)	19.721(4)
$\alpha$ / °	81.866(3)	90	90
$\beta$ / °	88.357(3)	90	92.353(7)
$\gamma$ / °	68.748(3)	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1767.4(2)	6540.8(7)	2903.8(10)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	8	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.035	1.061	1.067
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.068	0.071	0.073
<i>F</i> (000)	608.0	2304.0	1024.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	1.32 × 0.96 × 0.27	0.49 × 0.16 × 0.15	0.35 × 0.23 × 0.14
Messbereich 2 $\theta$ / °	4.41 bis 58	4.664 bis 54	5.056 bis 52
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	86037	53100	76371
Unabhängige Reflexe	9360 [R <sub>int</sub> = 0.0680, R <sub>sigma</sub> = 0.0339]	7136 [R <sub>int</sub> = 0.0439, R <sub>sigma</sub> = 0.0273]	5705 [R <sub>int</sub> = 0.0453, R <sub>sigma</sub> = 0.0203]
Daten / Restraints / Parameter	9360/0/455	7136 / 0 / 386	5705 / 0 / 340
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.022	1.026	1.058
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0461, wR <sub>2</sub> = 0.1228	R <sub>1</sub> = 0.0390, wR <sub>2</sub> = 0.0913	R <sub>1</sub> = 0.0358, wR <sub>2</sub> = 0.0855
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sub>2</sub> = 0.1291	R <sub>1</sub> = 0.0587, wR <sub>2</sub> = 0.1020	R <sub>1</sub> = 0.0457, wR <sub>2</sub> = 0.0915
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.50/-0.24	0.30/-0.19	0.28/-0.19

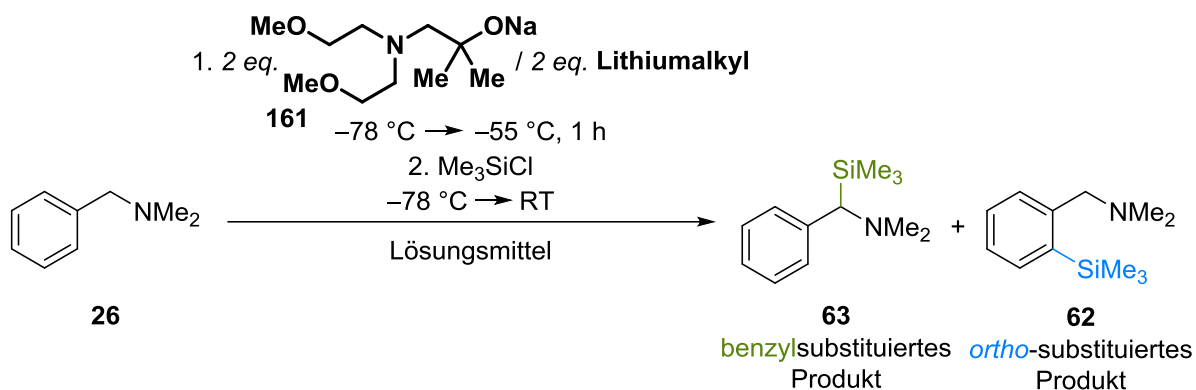
**Tab. 4.26:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **157**, **158** und **160**.

Verbindung	<b>157</b>	<b>158</b>	<b>160*</b>
Empirische Formel	C <sub>34</sub> H <sub>76</sub> Li <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>64</sub> Li <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>108</sub> Li <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	689.67	605.52	1003.73
Temperatur / K	99.98	99.99	100.0
Wellenlänge / Å	0.71073	1.54178	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> / Å	13.137(6)	18.2841(8)	11.323(7)
<i>b</i> / Å	17.220(8)	9.1092(4)	31.44(2)
<i>c</i> / Å	19.039(9)	24.3776(10)	21.554(13)
$\alpha$ / °	90	90	90
$\beta$ / °	96.585(12)	111.387(2)	93.006(10)
$\gamma$ / °	90	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	4279(4)	3780.6(3)	7662(9)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.071	1.064	0.870
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.072	0.586	0.058
<i>F</i> (000)	1520.0	1328.0	2206.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.41 × 0.22 × 0.14	0.35 × 0.20 × 0.19	0.32 × 0.31 × 0.21
Messbereich 2 $\theta$ / °	4.914 bis 51.998	5.19 bis 135.984	4.324 bis 44.998
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	41663	63345	40584
Unabhängige Reflexe	8397 [R <sub>int</sub> = 0.0417, R <sub>sigma</sub> = 0.0388]	6869 [R <sub>int</sub> = 0.1315, R <sub>sigma</sub> = 0.0627]	9932 [R <sub>int</sub> = 0.2988, R <sub>sigma</sub> = 0.2627]
Daten / Restraints / Parameter	8397 / 0 / 521	6869 / 6 / 431	9932 / 0 / 307
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031	1.032	1.606
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0449, wR <sub>2</sub> = 0.1106	R <sub>1</sub> = 0.0792 wR <sub>2</sub> = 0.2108	R <sub>1</sub> = 0.2321, wR <sub>2</sub> = 0.5288
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0629, wR <sub>2</sub> = 0.1212	R <sub>1</sub> = 0.1013 wR <sub>2</sub> = 0.2261	R <sub>1</sub> = 0.3778, wR <sub>2</sub> = 0.5829
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.34/-0.29	0.74/-0.36	1.27/-0.58

\* Bei der Messung handelt es sich um einen 180°-Phi-Scan bei 0° Theta. Aus diesem Grund sind die Daten unvollständig.

#### 4.7.2 Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**)

Auch hier wurden bimetallische Gemische aus Natriumalkoholat **161** und Lithiumalkyl auf ihre Fähigkeit getestet, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bevorzugt in benzyli-scher Position zu deprotonieren. Das Natriumalkoholat **161** wurde zunächst aus dem Alkohol **150** und Natriumhydrid synthetisiert. Das Salz wurde als zweimolare Lösung in THF erhalten. Aus diesem Grund sind auch in den Reaktionen, die in Diethylether oder *n*-Pentan durchgeführt wurden, immer kleine Mengen des polaren THFs enthalten.



**Schema 4-63:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Die Ergebnisse der Deprotonierung des Testmoleküls **26** sind ähnlich mit den Resultaten aus Kapitel 4.6.2, bei denen ein Natriumalkoholat eingesetzt wurde, welches eine Methoxyfunktion weniger als das hier eingesetzte Alkoholat **161** besitzt.

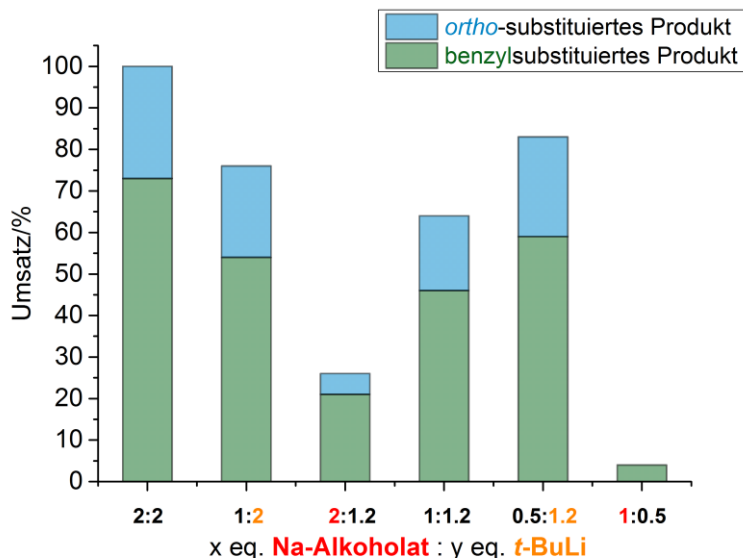
**Tab. 4.27:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	100	73:27	98	50:50	83	47:53
<i>n</i> -BuLi	68	100:0	6	100:0	31	100:0
MeLi	0	-:-	0	-:-	18	100:0

Der Umsatz stieg auf 100% an, wenn eine Mischung aus Natriumalkoholat **161** und *tert*-Butyllithium in THF eingesetzt wurde. Wurde das Natriumalkoholat **146** aus Kapitel 4.6.2 verwendet, betrug der Umsatz nur 51%. Die Selektivität der Reaktion verbesserte sich jedoch nicht. In den

Lösungsmitteln Diethylether und *n*-Pentan nahm die Selektivität sogar für diese Komponentenmischung ab, sodass das benzyl- **63** sowie *ortho*-substituierte Produkt **62** zu gleichen Teilen erhalten wurden. Auffallend ist wieder, dass bei Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen *n*-Butyllithiums ausschließlich gewünschtes, benzylsubstituiertes Produkt **63** gebildet wurde, wenn auch der Umsatz in einigen Fällen eher mäßig ausfiel. Des Weiteren ist auffällig, dass das Natriumalkoholat **161** in Kombination mit Methyllithium in *n*-Pentan in der Lage ist, bei einem Umsatz von 18% ausschließlich benzylsubstituiertes Produkt **63** zu bilden. Kein anderes in dieser Arbeit verwendete Natriumalkoholat war in Kombination mit Methyllithium reaktiv genug, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Da die Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium und Natriumalkoholat **161** ein Produktgemisch aus **62** und **63** lieferte, wurde in den folgenden Reaktionen getestet, inwieweit die eingesetzten Mengen der Komponenten Einfluss auf die Selektivität der Deprotonierung haben. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet.

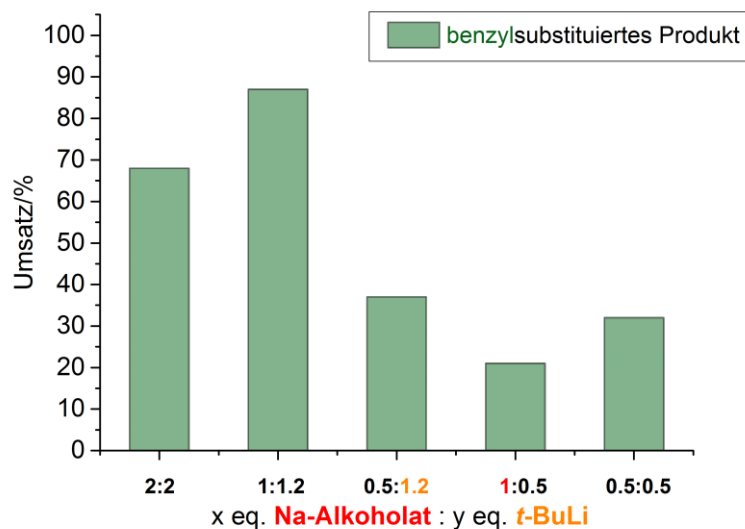


**Abb. 4-53:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farblich gekennzeichnet.

Wie in Abb. 4-53 gezeigt, hat das Verhältnis der Komponenten zueinander keinen Einfluss auf die Selektivität. Das *benzyl:ortho*-Produktverhältnis beträgt bei allen Reaktionen ungefähr 75:25. Somit wird hauptsächlich das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** gebildet, jedoch nie ausschließlich. Ein Überschuss an Natriumalkoholat **161** führt zu einem geringeren Umsatz der Reaktion. Mit einem Überschuss an beiden Komponenten – *tert*-Butyllithium und

Natriumalkoholat **161** – kann *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) vollständig deprotoniert werden, jedoch auch nur mit einem Verhältnis von **benzyl:ortho**-substituiertem Produkt von **73:27**.

Eine Kombination von je zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und Natriumalkoholat **161** konnte das Testmolekül **26** selektiv deprotonieren. Ob diese Reaktivität durch unterschiedliche Verhältnisse der Komponenten zueinander einen Einfluss auf diese Selektivität hat, sollte im Folgenden untersucht werden.

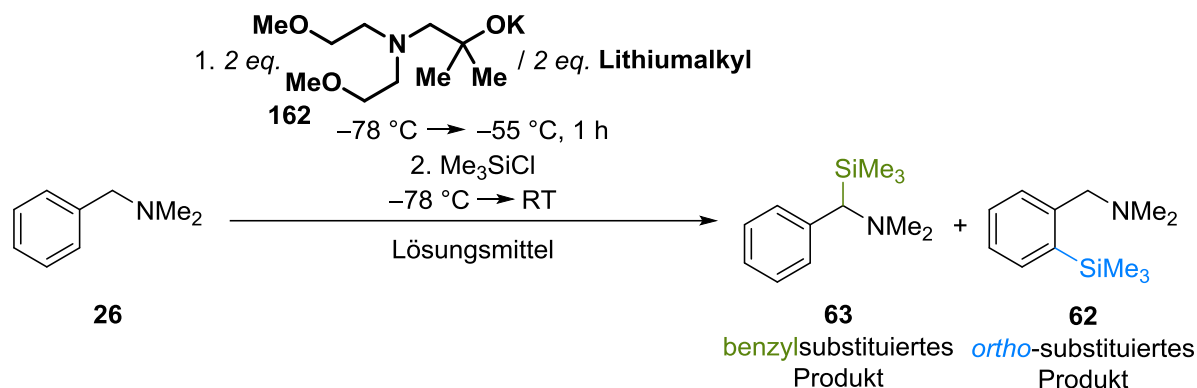


**Abb. 4-54:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und *n*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Abb. 4-54 zeigt, dass in allen Reaktionen ausschließlich benzylsubstituiertes Produkt **63** gebildet wird, wodurch die superbasischen Eigenschaften der Mischung deutlich werden. Wurden weniger als äquimolare Mengen der superbasischen Komponenten im Vergleich zu *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt, konnte nur ein geringer Umsatz beobachtet werden. Interessanterweise konnte mit äquimolaren Mengen aller Reaktionspartner ein höherer Umsatz erzielt werden als bei dem Einsatz eines Überschusses an superbasischen Komponenten.

### 4.7.3 Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**)

Auch das Kaliumalkoholat **162** wurde in Kombination mit verschiedenen Organolithiumverbindungen auf seine Fähigkeit hin getestet, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Das Kaliumalkoholat **162** wurde als zweimolare Lösung in THF durch Zugabe von Kaliumhydroxid zu dem Aminoalkohol **150** erhalten.



**Schema 4-64:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

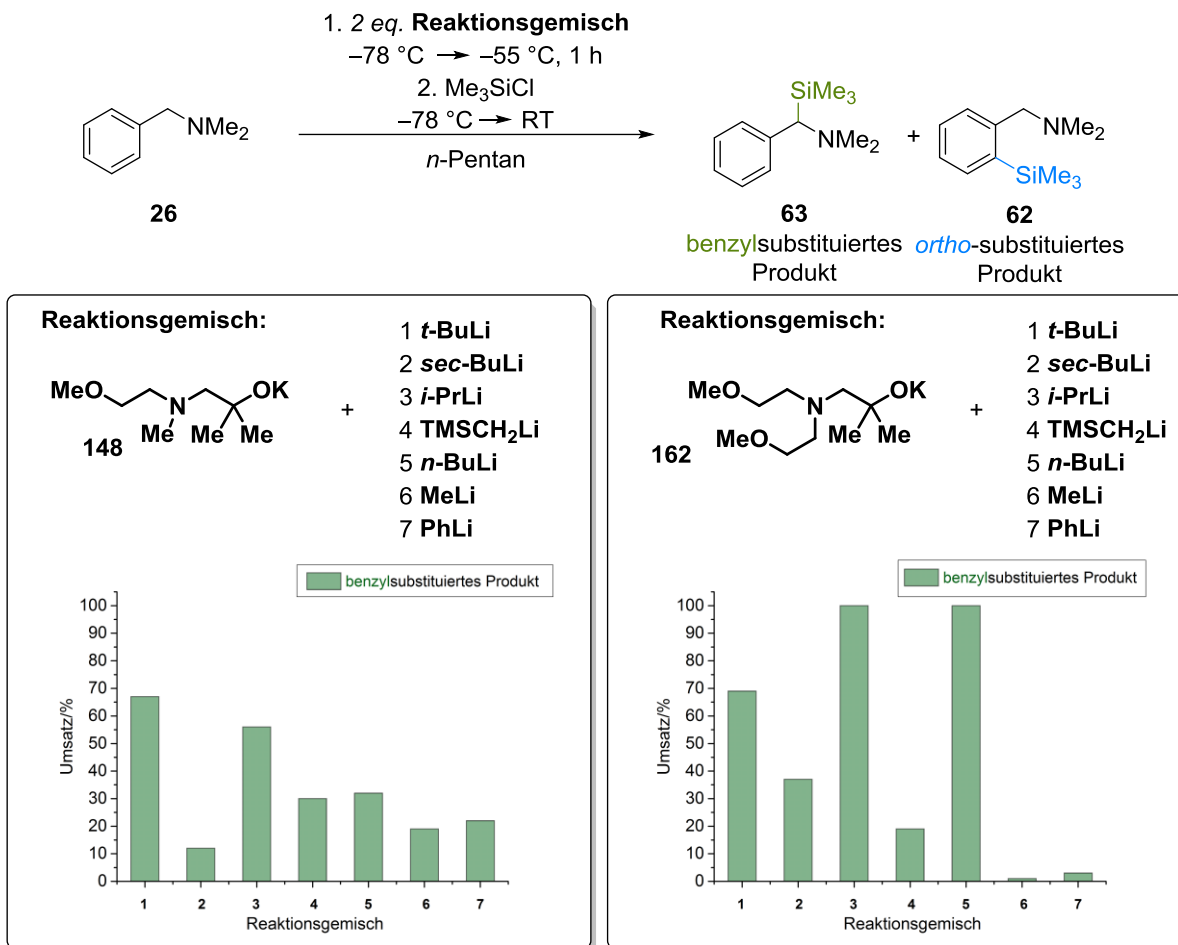
Wie Tab. 4.28 entnommen werden kann, scheint die zweite koordinierende Methoxygruppe des Kaliumalkoholats **162** keinen Einfluss auf die Reaktivität der Komponenten in THF und Diethylether im Vergleich zu dem Kaliumalkoholat **148** zu haben, welches in Kapitel 4.6.3 eingesetzt wurde.

**Tab. 4.28:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	100	100:0	100	100:0	69	100:0
<b><i>sec</i>-BuLi</b>	45	100:0	33	100:0	37	100:0
<b><i>i</i>-PrLi</b>	100	100:0	100	100:0	100	100:0
<b>TMSCH<sub>2</sub>Li</b>	94	100:0	44	100:0	19	100:0
<b><i>n</i>-BuLi</b>	100	100:0	97	100:0	100	100:0
<b>MeLi</b>	63	100:0	97	100:0	1	100:0
<b>PhLi</b>	20	100:0	2	100:0	3	100:0

In allen Reaktionen, die in THF oder Diethylether durchgeführt wurden, wurde ausschließlich das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** erhalten, sodass die Mischung aus

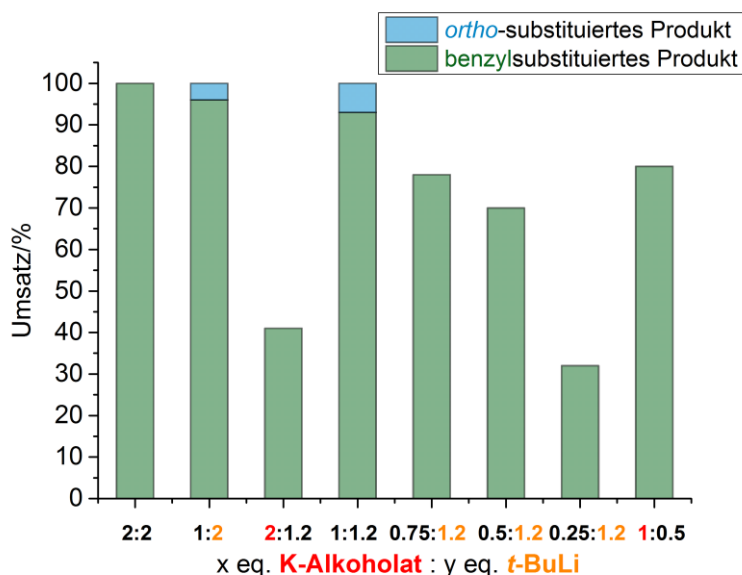
Kaliumalkoholat **162** und einer Organolithiumverbindung folglich superbasische Eigenschaften besitzt. Die Umsätze des Testmoleküls **26** hängen stark von dem eingesetzten Lithiumalkyl ab. Phenyllithium und *sec*-Butyllithium sorgten in Kombination mit dem Kaliumalkoholat **162** für die geringsten Umsätze des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**).



**Schema 4-65:** Vergleich der Reaktivität von verschiedenen Reaktionsgemischen, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate (**148** oder **162**) beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Schema 4-65 zeigt die Ergebnisse der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in *n*-Pentan mit den Gemischen aus Kaliumalkoholat **148**, welches drei koordinierende Gruppen besitzt, bzw. dem Kaliumalkoholat **162**, welches vier koordinierende Gruppen aufweist, und unterschiedlichen Organolithiumverbindungen. Die Kombinationen aus *tert*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium oder *n*-Butyllithium mit dem Kaliumalkoholat **162** zeigen sehr gute Reaktivitäten. Sie sind in der Lage, einen geringfügig bis deutlich höheren Umsatz des Testmoleküls **26** im Vergleich zu den jeweiligen Gemischen aus Kaliumalkoholat **148**, welches eine Methoxygruppe weniger besitzt, zu bewirken. Die Umsätze der Deprotonierung

fielen für das Kaliumalkoholat **148** geringer aus, wenn es in Kombination mit (Trimethylsilyl)methylithium, Methylithium oder Phenyllithium eingesetzt wurde. Es konnten leider keine reaktiven Spezies dieser Verbindungen isoliert werden. Zwei mögliche Gründe für die unterschiedliche Reaktivität der Kaliumalkoholate **148** und **162** könnten folgende sein: Zum einen könnte die Löslichkeit des Kaliumalkoholats **162** durch die vierte koordinierende Gruppe im Molekül noch einmal gesteigert worden sein; zum anderen musste das Kaliumalkoholat **162** als Lösung in THF eingesetzt werden, da es in trockener Form nicht als Feststoff, sondern als zähe Masse vorlag, und somit könnte der Einsatz des polaren Lösungsmittels Einfluss auf die Reaktion gehabt haben.



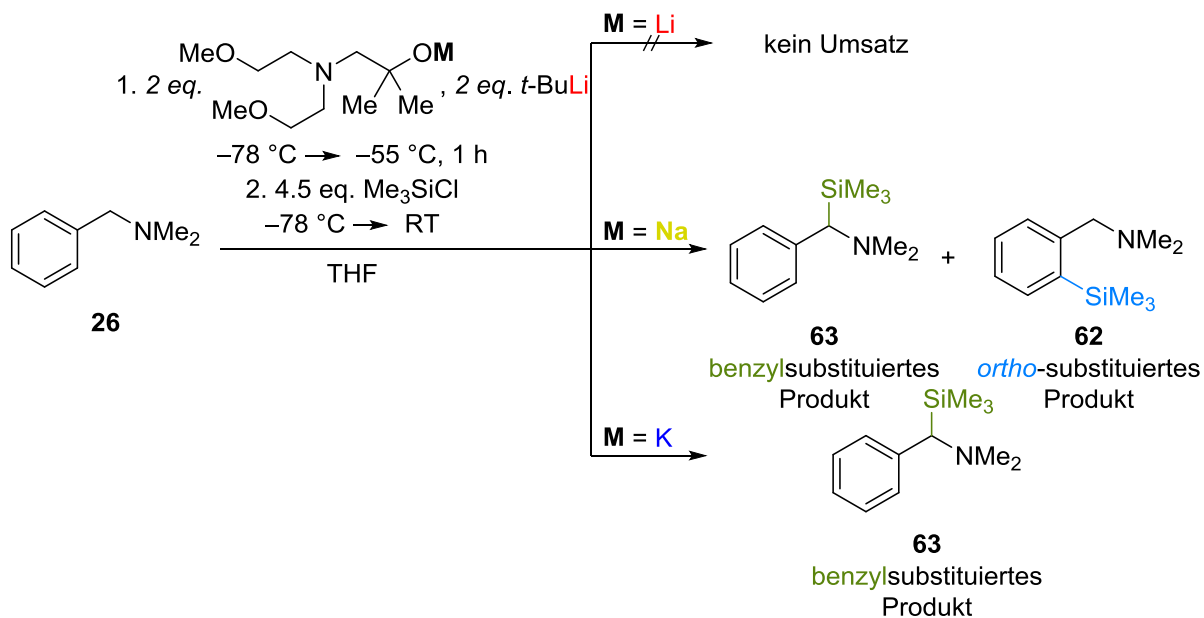
**Abb. 4-55:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Der Einsatz unterschiedlicher Äquivalente der Komponenten Kaliumalkoholat **162** und *tert*-Butyllithium in Bezug auf das zu deprotonierende *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zeigt keinen allgemeinen Trend, ob der Überschuss einer Komponente oder äquimolare Mengen das beste Ergebnis liefern. Die Zugabe von zwei Äquivalenten Kaliumalkoholat **162** und Lithiumalkyl ergab bei vollständigem Umsatz selektiv das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63**. Wurden äquimolare Mengen bezogen auf das Testmolekül **26** eingesetzt, war der Umsatz auch vollständig, jedoch wurde zu einem kleinen Anteil *ortho*-substituiertes Produkt **62** gebildet. Wurden sukzessiv 0.25 Äquivalente weniger Kaliumalkoholat **162** eingesetzt, nahm

der Umsatz stetig ab. Für eine vollständige einfache Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) sind demnach mindestens äquimolare Mengen der Komponenten nötig. Wenn dabei selektiv das benzylsubstituierte Produkt **63** gebildet werden soll, muss ein Überschuss an Kaliumalkoholat **162** und *tert*-Butyllithium eingesetzt werden.

#### 4.7.4 Zwischenfazit V

Die Einführung einer weiteren koordinierenden Gruppe in einen Aminoalkohol, sodass dieser über drei Sauerstoffzentren und ein Stickstoffzentrum verfügt, lieferte je nach eingesetztem Metall schlechtere, etwa ähnliche, sowie auch bessere Ergebnisse der Deprotonierung des Testmoleküls *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) als das im vorherigen Kapitel (Kapitel 4.6) verwendete Alkoholat **58**. Wurde die monometallische Mischung aus Lithiumalkoholat **151** und Lithiumalkyl eingesetzt, fand keine Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) statt. Wurde das Natriumalkoholat **161** in Kombination mit *tert*-Butyllithium eingesetzt, verbesserte sich zwar die Selektivität der Reaktion im Vergleich zu dem Natriumalkoholat **146** nicht, jedoch stieg der Umsatz auf 100% an. Wie auch schon bei der Kombination aus dem Natriumalkoholat **146**, welches nur über eine Methoxyfunktion verfügt, wurde durch ein *n*-Butyllithium-Natriumalkoholat **161**-Gemisch ausschließlich das gewünschte thermodynamische Produkt **63** erhalten, wenn auch in mäßigem Umsatz.

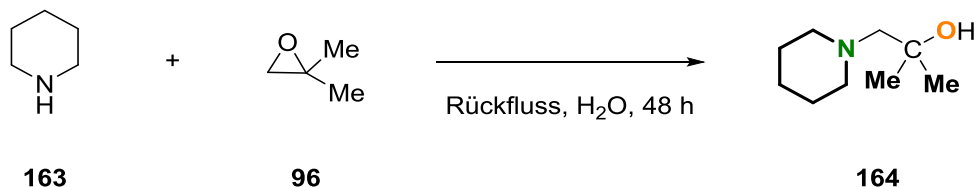


**Schema 4-66:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetallaminoalkoholat (**151**, **161** oder **162**).

Die Kombination aus Kaliumalkoholat **162** und den hier getesteten Organolithiumverbindungen führte in THF, Diethylether und *n*-Pentan ausschließlich zu dem benzylsubstituierten Produkt **63**. Die Umsätze des Testmoleküls **26** in den polaren Lösungsmitteln waren ähnlich zu denen in Kapitel 4.6.3, in denen das Kaliumalkoholat **148** verwendet wurde, welches nur über eine Methoxygruppe verfügt. In *n*-Pentan konnten dagegen zum Teil vollständige Umsätze erzielt werden, obwohl nicht klar ist, ob die Steigerung der Reaktivität aufgrund der zusätzlichen koordinierenden Gruppe erfolgt oder aufgrund der Tatsache, dass das Kaliumalkoholat **162** in THF gelöst war und sich somit auch polares Lösungsmittel in dem Reaktionsgemisch befunden hat.

#### 4.8 Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Piperidin-Analogons von DMAE in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganylen als Metallierungsreagenzien

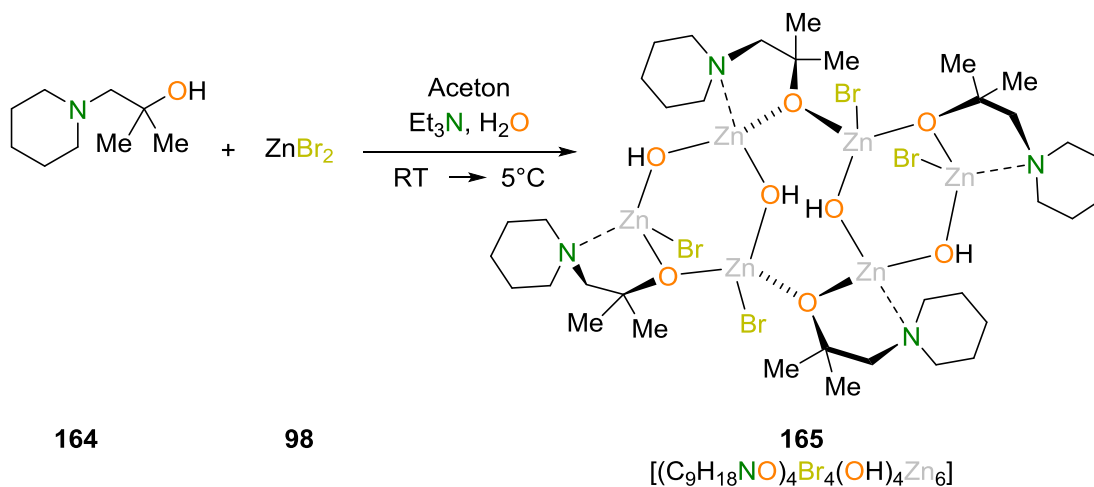
In den letzten Kapiteln wurden DMAE-Analoga verwendet, denen sukzessiv weitere koordinierende Gruppen hinzugefügt wurden, um das Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Dabei war die Steigerung der Reaktivitäten durch den Einsatz des Aminoalkohols, welcher vier anstelle von drei koordinierenden Gruppen besitzt, nur noch sehr gering. Daraufhin wurde ein DMAE-Analogon (**164**) synthetisiert, welches über zusätzliche Methylgruppen für einen größeren sterischen Anspruch verfügt, aber anstelle der Methoxygruppen einen Piperidinring besitzt. Damit wurde alternativer Weg eingeschlagen, indem auf zusätzliche koordinierende Gruppen, abgesehen von dem Stickstoffzentrum, verzichtet und stattdessen ein Sechsring verwendet wurde, um zu untersuchen, ob sich die Reaktivität dadurch verändert.



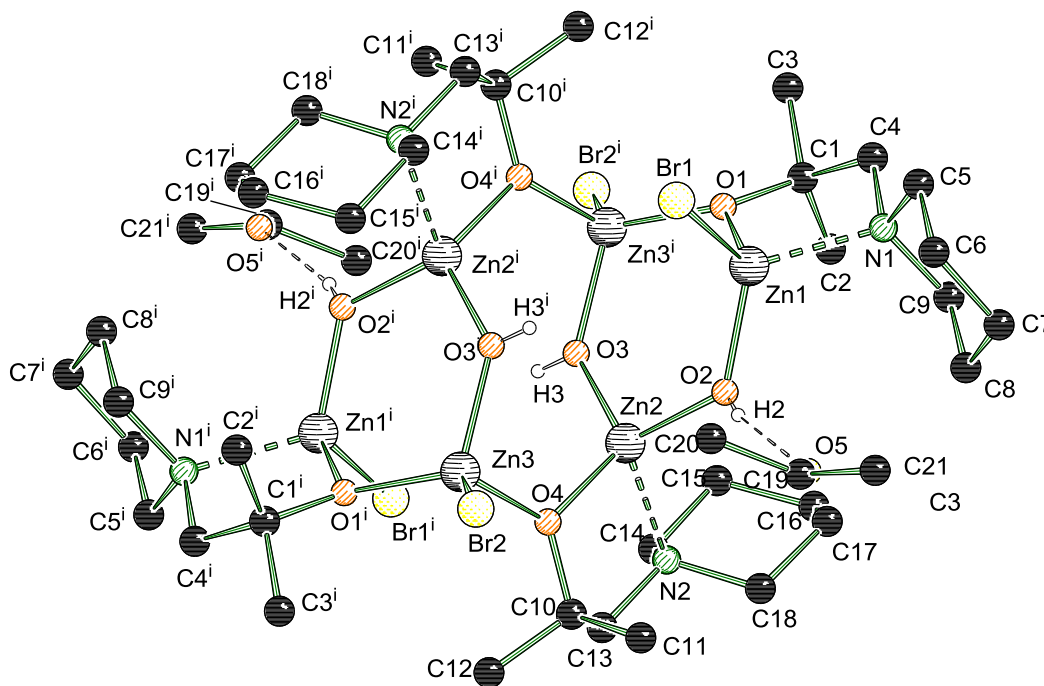
**Schema 4-67:** Darstellung von 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) aus 1,1-Dimethyloxiran (**96**) und Piperidin (**163**).

Die Synthese des Aminoalkohols **164** erfolgte über 1,1-Dimethyloxiran (**96**) und Piperidin (**163**) und wurde bereits von OUSSAID *et al.* durchgeführt, welche den Aminoalkohol **164** vollständig charakterisierten.<sup>[107]</sup> Sie bedienten sich in ihrer Synthese jedoch eines Bismut-Katalysators,

wodurch sie eine Ausbeute von 84% erhielten. Ohne den Katalysator wurden hier 72% des Aminoalkohols **164** erhalten. Eine Molekülstruktur im Festkörper des 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ols (**164**) konnte durch Zugabe von Zinkbromid (**98**) in einem Aceton-Triethylamin-Gemisch nach sieben Tagen erhalten werden.



**Schema 4-68:** Darstellung von Verbindung **165** aus 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) und Zinkbromid (**98**) in einem Aceton-Triethylamin-Gemisch.



**Abb. 4-56:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **165** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Zn1–O1 1.961(1), Zn1–O2 1.917(2), Zn1–N1 2.105(2), Zn2–O3 1.914(2), Zn2–O4 1.940(1), Zn2–O2 1.931(2), Zn3–O4 1.951(1), O2–Zn1–O1 111.2(1). Symmetrieoperation  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ . Die Wasserstoffatome, welche keine Wasserstoffbrücken ausbilden, wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

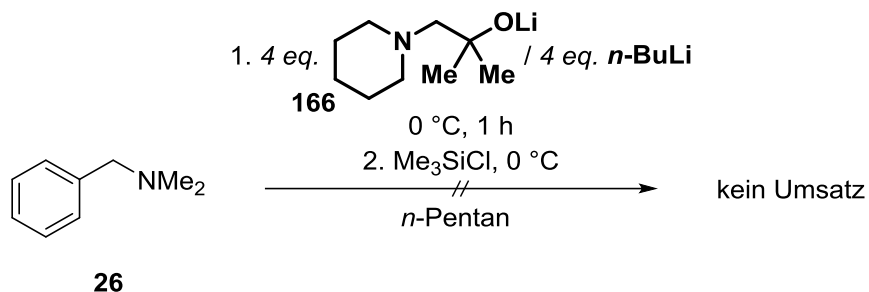
Die Verbindung **165** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des inversionssymmetrischen Aggregats. Das zentrale Strukturmotiv stellen zwei Sechsringe dar, welche aus Zink-Sauerstoff-Bindungen aufgebaut sind, die Bindungslängen zwischen 1.914 Å und 1.961 Å aufweisen. Die zwei Sechsringe werden über zwei Alkoholat-Sauerstoffe verbrückt (O4–Zn2 1.940 Å, O4–Zn3 1.951 Å). Der dadurch entstehende zentrale Sechsring liegt in Sesselkonformation vor. Die Stickstoffzentren der vier Alkoholate **60** koordinieren jeweils an ein Zinkzentrum (N–Zn 2.105 Å bis 2.136 Å) und die Metallzentren besitzen alle eine tetraedrische Koordinationssphäre, wobei der vierte Koordinationspartner bei vier der sechs Zinkzentren ein Bromid darstellt.

**Tab. 4.29:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **165**.

Verbindung	<b>165</b>
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Zn
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	760.51
Temperatur / K	99.99
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> / Å	12.1460(7)
<i>b</i> / Å	21.0763(13)
<i>c</i> / Å	12.5832(7)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	115.275(2)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2912.8(3)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.734
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	5.225
<i>F</i> (000)	1536.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.17 × 0.13
Messbereich 2 $\Theta$ / °	4.182 bis 53.998
Index-Breite	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	60917
Unabhängige Reflexe	6355 [R <sub>int</sub> = 0.0406, R <sub>sigma</sub> = 0.0191]
Daten / Restraints / Parameter	6355 / 0 / 323
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.274
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0176, wR <sub>2</sub> = 0.0522
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0219, wR <sub>2</sub> = 0.0702
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.92/-0.98

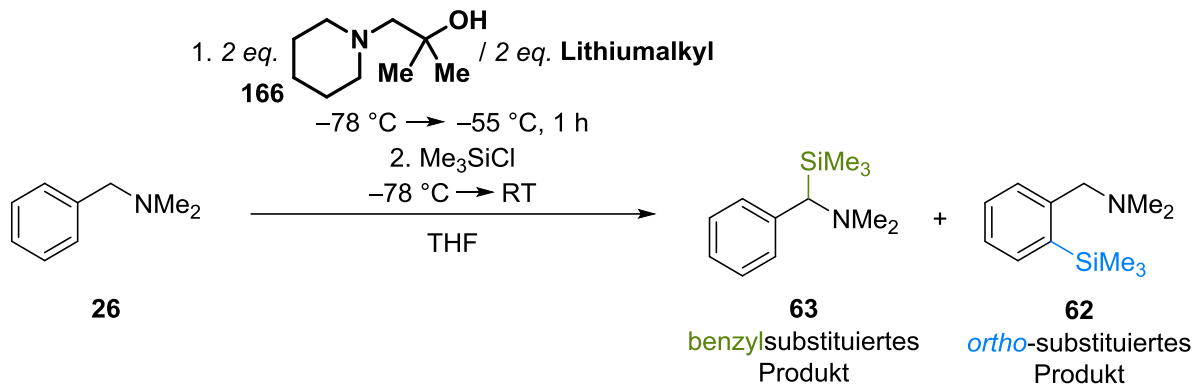
#### 4.8.1 Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**166**)

Zunächst wurde das neuartige monometallische Gemisch aus Lithium-Aminoalkoholat **166** und *n*-Butyllithium auf seine Fähigkeit getestet, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) unter den von GROS *et al.* verwendeten Reaktionsbedingungen zu deprotonieren.<sup>[69]</sup> Es konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden.



**Schema 4-69:** Reaktion einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**166**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Im nächsten Schritt wurde die Reaktion in dem polaren Lösungsmittel THF in Anwesenheit des Lithium-Aminoalkoholats **166** und dem Lithiumalkyl *tert*-Butyllithium oder *n*-Butyllithium durchgeführt.



**Schema 4-70:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**166**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

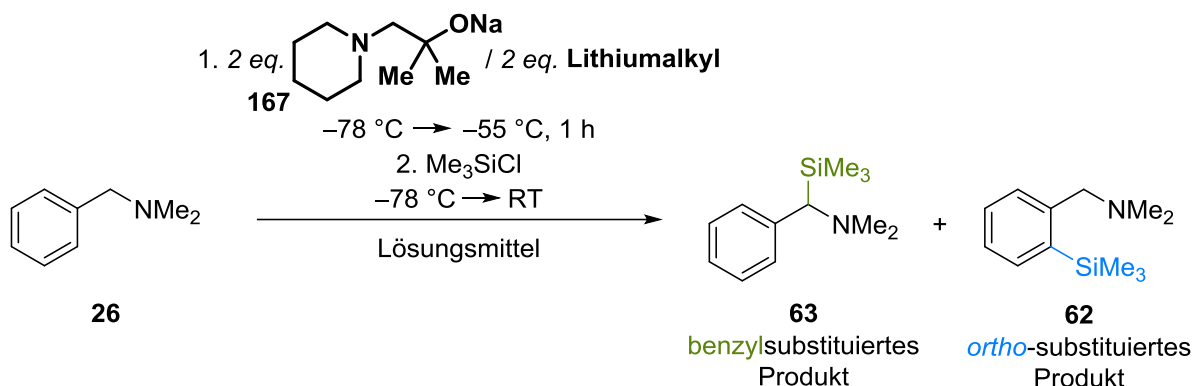
Die Kombination aus *n*-Butyllithium und Lithium-Aminoalkoholat **166** war nicht in der Lage, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren (siehe Tab. 4.30). Wurde dagegen das sterisch anspruchsvollere und reaktivere *tert*-Butyllithium als zweite Komponente verwendet, wurde das Testmolekül (**26**) zu 54% deprotoniert. Jedoch stellten 98% davon das *ortho*-substituierte Produkt **62** dar. Somit scheint die eingesetzte monometallische Mischung keine superbasischen Eigenschaften zu besitzen.

**Tab. 4.30:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**166**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

THF		
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	54	2:98
<i>n</i> -BuLi	0	-:-

#### 4.8.2 Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**)

Im nächsten Schritt wurde die bimetallische Mischung aus Natriumalkoholat **167** und *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium oder Methyllithium verwendet, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Das Natriumalkoholat **167** wurde als farbloser Feststoff durch Zugabe von Natriumhydrid zu dem Alkohol **164** erhalten.



**Schema 4-71:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

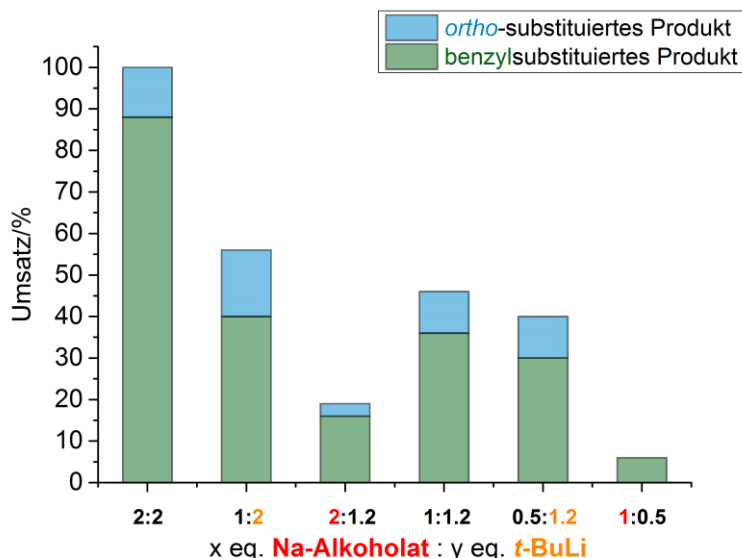
Eine Mischung aus *tert*-Butyllithium und Natriumalkoholat **167** in THF war in der Lage, das Testmolekül **26** vollständig zu deprotonieren (siehe Tab. 4.31). Dabei wurde überwiegend das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** erhalten, jedoch bildete sich mit einem Anteil von 12% auch *ortho*-substituiertes Produkt **62**. Selektiv verlief die Reaktion in THF dagegen, wenn statt des *tert*-Butyllithiums das sterisch weniger anspruchsvolle *n*-Butyllithium verwendet wurde. Dabei wurden jedoch nur 58% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) umgesetzt. Der Einsatz von Methyllithium führte zu keiner Deprotonierung des Testmoleküls **26**. Auch in Diethylether und *n*-Pentan konnte durch diese Kombination kein substituiertes Produkt **62** oder **63** erhalten werden. Wurde das Lösungsmittel Diethylether verwendet, führte einzig eine Mischung aus *tert*-Butyllithium und Natriumalkoholat **167** zu einer Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**). Dabei wurde jedoch vermehrt *ortho*-substituiertes Produkt **62**

gebildet. In dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan war die Reaktivität keiner der Mischungen hoch genug, um das Testmolekül **26** zu deprotonieren, wodurch in allen Fällen reisoliertes Edukt **26** erhalten wurde.

**Tab. 4.31:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	100	88:12	90	12:88	0	-:-
<b><i>n</i>-BuLi</b>	58	100:0	0	-:-	0	-:-
<b>MeLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-

Im Vergleich zu Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**), welches in Kapitel 4.5.2 behandelt wurde und anstelle des Piperidin-Rings zwei Methylgruppen am Stickstoffzentrum aufweist, ist die Reaktivität des hier verwendeten Natriumalkoholats **167** fast identisch. Beide Natriumalkoholate besitzen zwei koordinierende Gruppen, wobei das Alkoholat **167** aufgrund seiner Piperidingruppe sterisch anspruchsvoller ist als der Aminoalkohol **103** mit seiner Dimethylamino-Gruppe. Dies zeigt, dass die Sterik am Stickstoffzentrum in diesem Fall keinen Einfluss auf die Reaktivität der Mischungen nimmt.

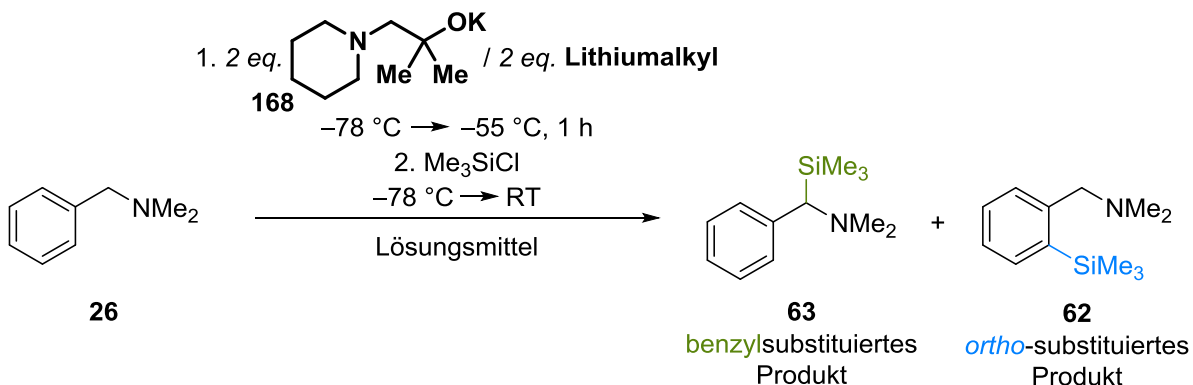


**Abb. 4-57:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farblich gekennzeichnet.

Ob die Menge der eingesetzten Komponenten einen Einfluss auf die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) hat, zeigt Abb. 4-57. Die Selektivität der Reaktion ändert sich nur geringfügig. In fast allen Fällen wird ein 80:20-Verhältnis (*benzyl:ortho*) erhalten. Dabei sinkt der Umsatz stark, wenn weniger als zwei Äquivalente Natriumalkoholat **167** und *tert*-Butyllithium eingesetzt werden. Bei einem Überschuss an Natriumalkoholat **167** ist der Umsatz der Reaktion mit unter 20% vergleichsweise gering.

#### 4.8.3 Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**)

Das Kaliumalkoholat **168** wurde aus dem Alkohol **164** und Kaliumhydrid synthetisiert und in Kombination mit verschiedenen Organolithiumverbindungen auf seine Fähigkeit hin getestet, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.



**Schema 4-72:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Die ermittelten Umsätze und Selektivitäten dieser Reaktionen können Tab. 4.32 entnommen werden. In THF zeigte sich mit allen eingesetzten Lithiumalkylen eine sehr gute Selektivität. Es wurde ausschließlich benzylsubstituiertes Produkt **63** gebildet, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass die eingesetzten Mischungen superbasische Eigenschaften besitzen. Der Umsatz variierte jedoch je nach Organolithiumverbindung. Die meisten Kombinationen waren in der Lage, das Testmolekül **26** vollständig umzusetzen. Eine Mischung aus Kaliumalkoholat **168** und beispielsweise Methyllithium konnte dagegen nur 31% des eingesetzten *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) deprotonieren. In Diethylether lieferten die Reaktionen, in denen Produkt gebildet wurde, vollständig bis annähernd vollständig das gewünschte thermodynamische Produkt **63**. Die Kombination von Kaliumalkoholat **168** und Methyllithium oder Phenyllithium war nicht reaktiv genug, um das Substrat **26** zu deprotonieren.

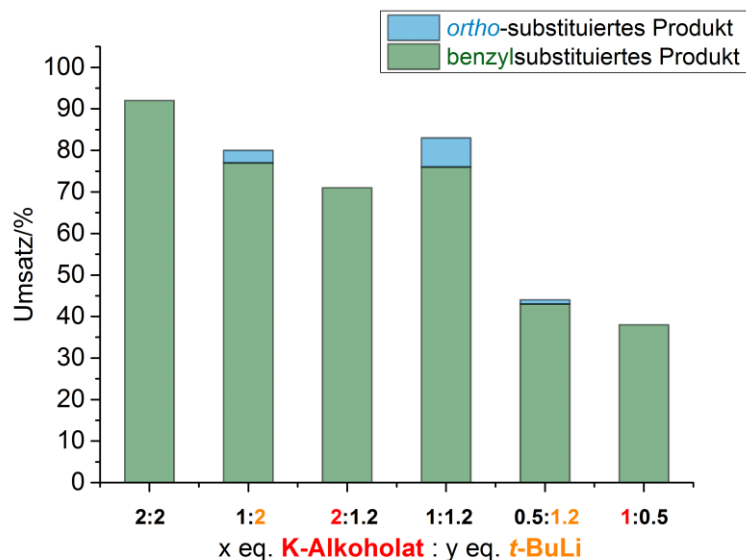
Auch mit *n*-Butyllithium konnte nur ein Umsatz von 9% verzeichnet werden. Sowohl die Reaktivität der eingesetzten Mischungen als auch die Selektivität nahm stark ab, wenn die Reaktion in *n*-Pentan durchgeführt wurde.

**Tab. 4.32:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	92	100:0	76	100:0	26	40:60
<b><i>sec</i>-BuLi</b>	100	100:0	67	91:9	1	100:0
<b><i>i</i>-PrLi</b>	100	100:0	89	94:6	18	70:30
<b>TMSCH<sub>2</sub>Li</b>	100	100:0	22	100:0	0	-:-
<b><i>n</i>-BuLi</b>	75	100:0	9	100:0	17	100:0
<b>MeLi</b>	31	100:0	0	-:-	0	-:-
<b>PhLi</b>	100	100:0	0	-:-	0	-:-

Somit zeigte das hier eingesetzte Kaliumalkoholat **168** ähnliche Reaktivitäten in Kombination mit einer Organolithiumverbindung wie das in Kapitel 4.5.3 verwendete Kaliumalkoholat **104**, welches anstelle der Piperidinfunktion über eine Dimethylamingruppe verfügte. Der sterische Anspruch scheint in diesem Beispiel, wie auch schon bei dem entsprechenden Natriumalkoholat **168**, keinen Einfluss auf die Reaktivität zu nehmen.

Auch hier wurden unterschiedliche Äquivalente der Komponenten Kaliumalkoholat **168** und *tert*-Butyllithium eingesetzt, um deren Einfluss auf die Reaktivität der Mischung besser verstehen zu können. Jedoch war, wie in Abb. 4-58 gezeigt, kein eindeutiger Trend zu erkennen. Zwei Äquivalente lieferten mit einem Umsatz von 95% und ausschließlich benzylsubstituiertem Produkt **63** das beste Ergebnis. Selektiv verliefen dabei auch die Reaktionen, in denen ein Überschuss an Kaliumalkoholat **168** eingesetzt wurde. Wurde ein Überschuss an *tert*-Butyllithium oder äquimolare Mengen der Komponenten bezogen auf das Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) verwendet, wurden neben dem benzylsubstituiertem Produkt **63** auch kleine Mengen *ortho*-substituiertes Produkt **62** erhalten. Insgesamt wird weniger Substrat **26** deprotoniert, wenn die Menge der Komponenten reduziert wird.

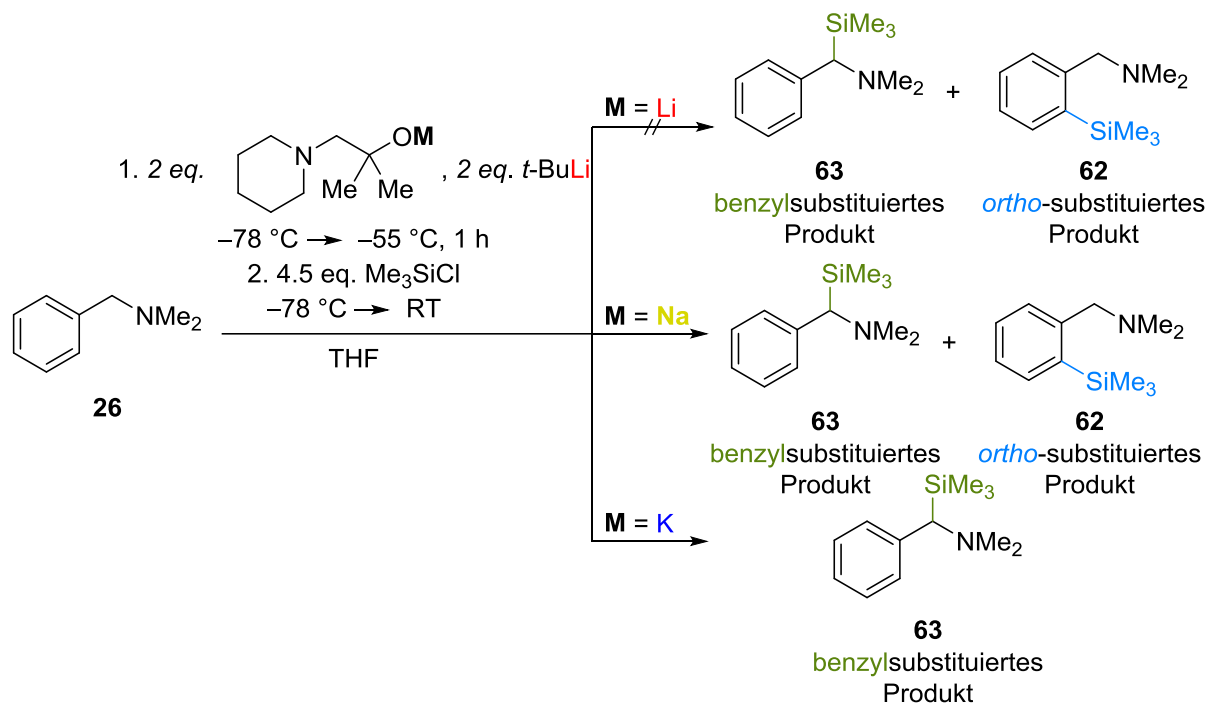


**Abb. 4-58:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

#### 4.8.4 Zwischenfazit VI

Die Reaktivität der eingesetzten Aminoalkoholate **166**, **167** und **168** änderte sich durch den größeren sterischen Anspruch der Aminfunktion im Vergleich zu den in Kapitel 4.5 eingesetzten Aminoalkoholaten **100**, **103** und **104** nicht. In Kombination mit einem Lithiumalkyl zeigten sich gleiche bis sehr ähnliche Reaktivitäten, sodass der zusätzliche sterische Anspruch des Moleküls keine erkennbare Veränderung der Reaktivität liefert.

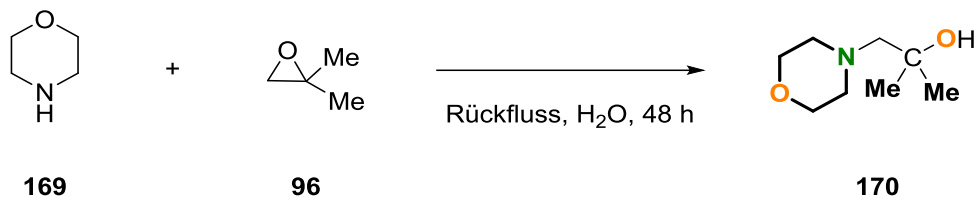
Wird das monometallische Gemisch aus Lithium-Aminoalkoholat **166** und *tert*-Butyllithium verwendet, um *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren, wird hauptsächlich das nicht gewünschte, kinetische *ortho*-substituierte Produkt **62** erhalten, wobei nur etwa die Hälfte des Testmoleküls **26** umgesetzt wird (siehe Schema 4-73). Durch die Kombination aus Natriumalkoholat **167** und *tert*-Butyllithium konnte das Substrat **26** vollständig umgesetzt und dabei 88% benzylsubstituiertes Produkt **63** erhalten werden. 12% stellten jedoch das *ortho*-substituierte Produkt **62** dar. Beim Einsatz des Kaliumalkoholats **168** wurde in THF ausschließlich das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** gebildet. Somit nehmen auch hier die superbasischen Eigenschaften der Mischungen zu, wenn bimetallische Mischungen aus Lithiumalkyl und Natrium- bzw. Kaliumalkoholat verwendet werden.



**Schema 4-73:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetallaminoalkoholat (**166-168**).

#### 4.9 Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Morpholin-Analogons von DMAE in Kombination mit verschiedenen Lithiumorganylen als Metallierungsreagenzien

Aufgrund der Tatsache, dass in den vorangegangenen Beispielen die Reaktivität gestiegen ist, wenn der Aminoalkohol zusätzliche koordinierende Gruppen besaß, wurde auch der piperidinhaltige Aminoalkohol **164** mit einem weiteren Sauerstoffzentrum versehen. Die Synthese erfolgte nach demselben Syntheschema, nach dem auch schon die zuvor gezeigten Aminoalkohole dargestellt wurden.<sup>[101,106]</sup> Dazu wurden 1,1-Dimethyloxiran (**96**) und Morpholin (**169**) in etwas Wasser bis zum Rückfluss erhitzt. Die Ausbeute von **170** betrug 50%.

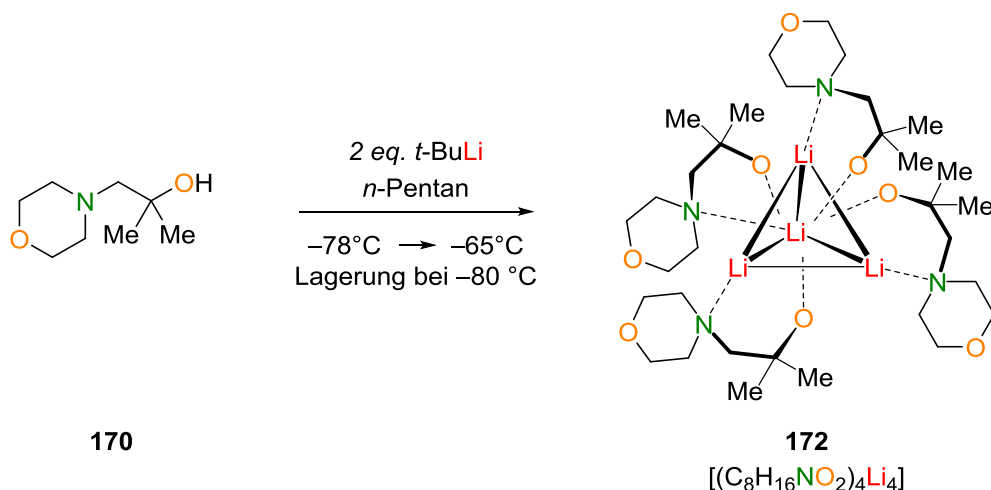


**Schema 4-74:** Darstellung von 2-Methyl-1-morpholinopropan-2-ol (**170**) aus 1,1-Dimethyloxiran (**96**) und Morpholin (**169**).

Bei dem Aminoalkohol **170** handelt es sich um eine vollständig charakterisierte Verbindung, die in der Literatur bis jetzt jedoch nur über eine Grignard Reaktion oder über eine Bismut-katalysierte Ringöffnung dargestellt werden konnte.<sup>[107,108]</sup> Somit handelt es sich hier um eine neue Route, mit der 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) dargestellt werden kann.

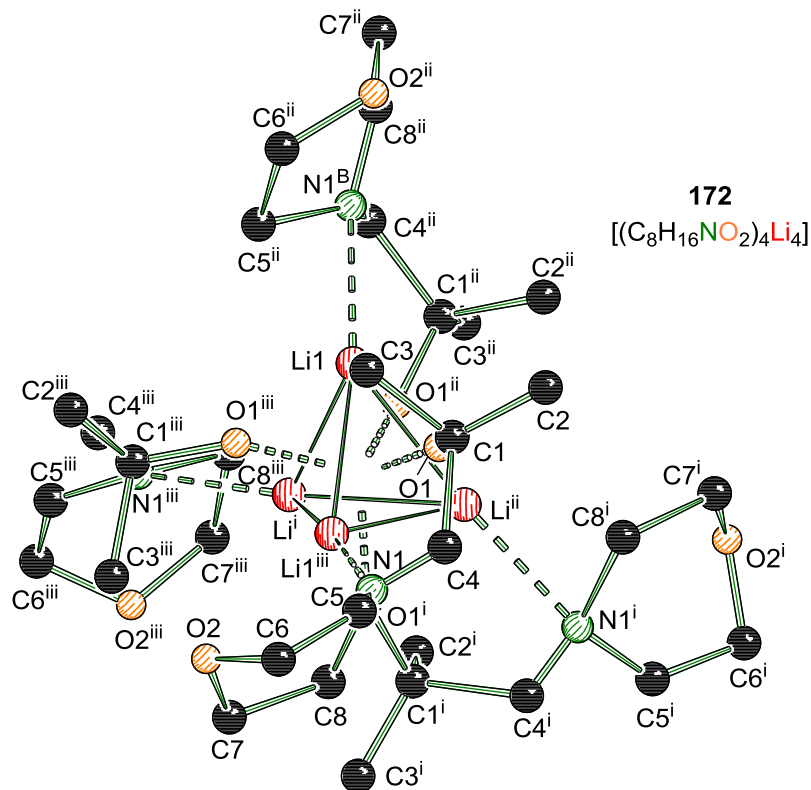
#### 4.9.1 Lithium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**171**)

Zunächst wurden Kristallisationsversuche durchgeführt, bei denen der Aminoalkohol **170** mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen versetzt wurde.



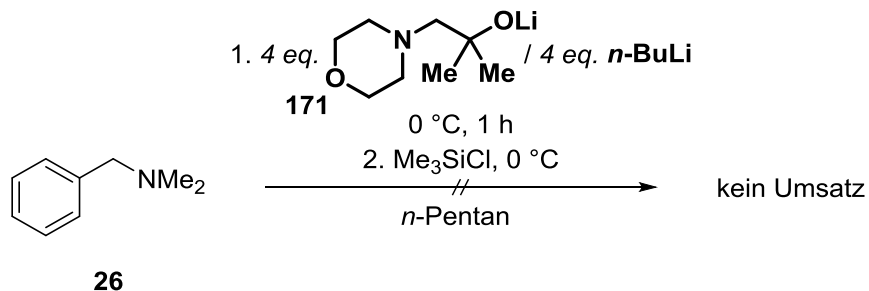
**Schema 4-75:** Darstellung von Verbindung **172** aus 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) und *tert*-Butyllithium.

Dabei konnten farblose Blöcke von Verbindung **172** in schlechter Qualität erhalten werden. Sie kristallisierten im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\bar{4}$  aus. Die asymmetrische Einheit stellte ein Viertel der Verbindung **172** dar. Die Struktur besteht aus einem Lithiumtetraeder, dessen  $\text{Li}_3$ -Seitenflächen von den Alkoholat-Sauerstoffzentren überkappt werden. Die Stickstoffzentren der Morpholingruppe koordinieren dabei die Lithiumzentren. Wäre ein koordinierendes Lösungsmittel in der Kristallisationslösung vorhanden, wäre es wahrscheinlich nicht in der Lage, aufgrund dieser Stickstoffzentren an die Metallzentren zu koordinieren. Angesichts der schlechten Streuung des Kristalls konnten keine ausreichend guten Daten gesammelt werden, um Bindungslängen oder -winkel zu diskutieren. Interessant ist jedoch, dass auch hier ein definiertes Lithiumalkoholat-Nebenprodukt erhalten wurde, welches wahrscheinlich auch in koordinierenden Lösungsmitteln in dieser Form vorliegt.

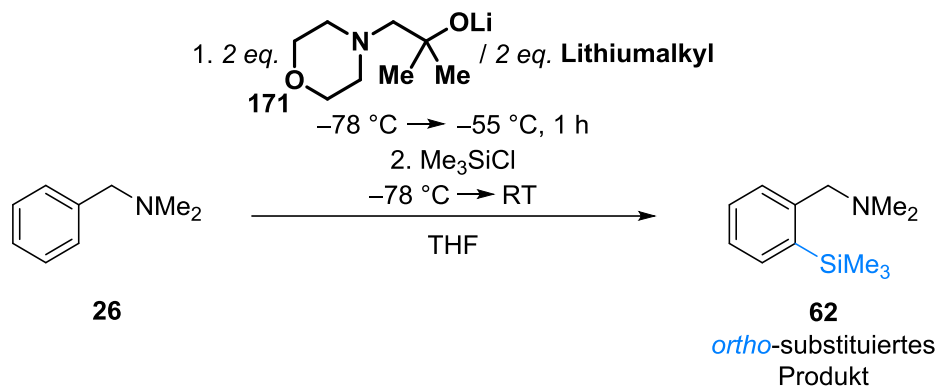


**Abb. 4-59:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **172** im Festkörper. Aufgrund der schlechten Daten sind keine Bindungslängen und -winkel angegeben. Symmetrieoperationen  $i = -1-x, -1-y, +z$ ;  $ii = -1-y, +x, -1-z$ ;  $iii = +y, -1-x, -1-z$ . Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Reaktivität der neuartigen monometallischen Mischung aus Lithium-Aminoalkoholat **171** und Lithiumalkyl wurde zunächst wieder an *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) unter den Reaktionsbedingungen von GROS *et al.* getestet.<sup>[69]</sup> Es fand keine Deprotonierung des Testmoleküls **26** statt.



**Schema 4-76:** Reaktion einer Mischung aus *n*-Butyllithium und Lithium-2-methyl-1-morpholinopropan-2-olat (**171**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).



**Schema 4-77:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Lithium-2-methyl-1-morpholinopropan-2-olat (**171**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Wurde die Reaktion des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) mit den monometallischen Komponenten in THF bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, wurde in Anwesenheit von *tert*-Butyllithium 21% des eingesetzten Moleküls **26** deprotoniert. Jedoch handelte es sich dabei um das nicht gewünschte *ortho*-substituierte Produkt **62**. Damit war das Ergebnis der Reaktion des Lithium-Aminoalkoholats **171** nicht so gut wie das in Kapitel 4.8.1, in dem der Aminoalkohol **166** eingesetzt wurde, der nicht über das zusätzliche Sauerstoffzentrum am Ring verfügte. Die Kombination aus Lithium-Aminoalkoholat **171** und *n*-Butyllithium führte auch hier nicht zu einer Deprotonierung des Testmoleküls **26**.

**Tab. 4.33:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-2-methyl-1-morpholinopropan-2-olat (**171**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

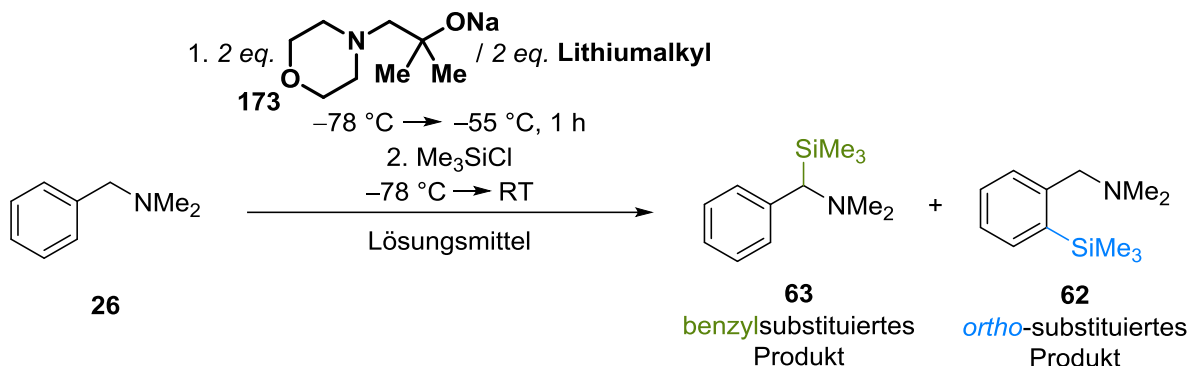
	THF	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	21	0:100
<i>n</i> -BuLi	0	-:-

**Tab. 4.34:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **172**.

Verbindung	<b>172</b>
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	660.63
Temperatur / K	100.01
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$\bar{4}$
<i>a</i> / Å	9.8170(10)
<i>b</i> / Å	9.8170(10)
<i>c</i> / Å	19.541(4)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	90
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1883.3(5)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.165
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.080
<i>F</i> (000)	720.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.30 × 0.26 × 0.25
Messbereich 2 $\Theta$ / °	4.644 bis 54.226
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	7458
Unabhängige Reflexe	2072 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.3131, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.2428]
Daten / Restraints / Parameter	2072 / 0 / 51
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	2.155
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.3023, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.6100
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.3681, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.6523
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	2.53/-1.03

#### 4.9.2 Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (173)

Das Natriumalkoholat **173** wurde in Kombination mit *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium oder Methyllithium auf seine Fähigkeit getestet, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Die Synthese des Natriumalkoholats **173** erfolgte auch hier wieder über die Zugabe von Natriumhydrid zu dem Alkohol **170**.



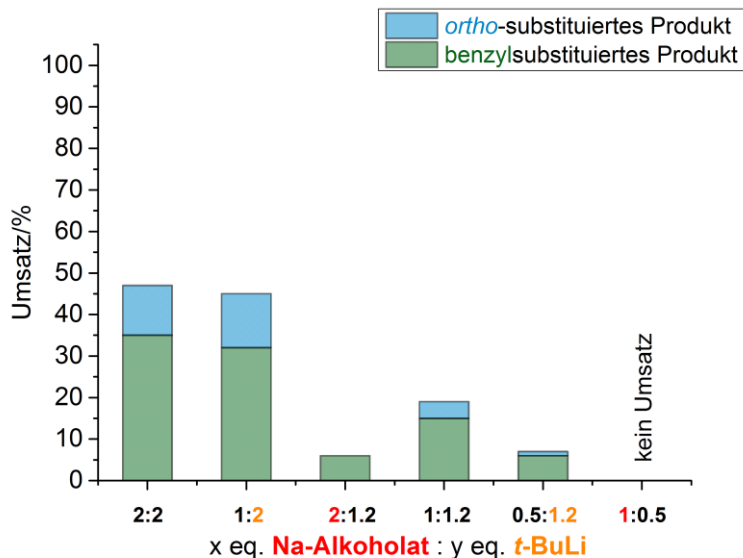
**Schema 4-78:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**173**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

Die erzielten Umsätze sowie Selektivitäten der einzelnen Reaktionen in den Lösungsmitteln THF, Diethylether und *n*-Pentan sind in Tab. 4.35 gezeigt. Auch hier ist die Reaktion in Anwesenheit von *tert*-Butyllithium in den koordinierenden Lösungsmitteln THF und Diethylether nicht selektiv. In *n*-Pentan wird hauptsächlich das kinetische Produkt **62** gebildet. Wurde *n*-Butyllithium eingesetzt, konnte in THF selektiv gewünschtes benzylsubstituiertes Produkt **63** erhalten werden, wobei nur 59% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) umgesetzt wurden. In allen anderen Lösungsmitteln konnte in dieser Kombination keine Deprotonierung beobachtet werden. Ebenso führte der Einsatz von Methyllithium in Verbindung mit dem Natriumalkoholat **173** zu keiner Produktbildung.

**Tab. 4.35:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**173**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<b><i>t</i>-BuLi</b>	47	74:26	68	21:79	42	2:98
<b><i>n</i>-BuLi</b>	59	100:0	0	-:-	0	-:-
<b>MeLi</b>	0	-:-	0	-:-	0	-:-

Somit ist gegenüber dem Natriumalkoholat **167**, welches eine koordinierende Gruppe weniger besitzt, keine Verbesserung der Reaktivität zu beobachten. Zum Teil verschlechterten sich die hier erhaltenen Ergebnisse sogar.

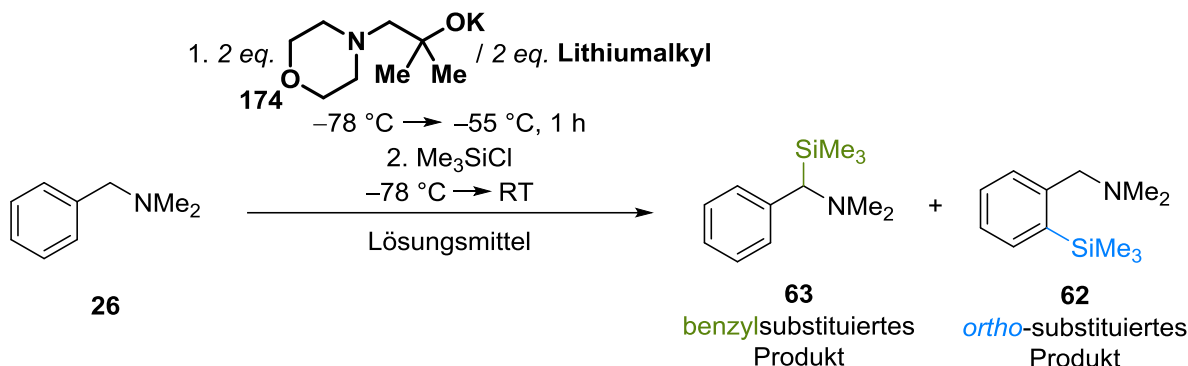


**Abb. 4-60:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**173**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Wurde von Natriumalkoholat **173** und *tert*-Butyllithium ein Überschuss im Vergleich zu *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt, lag der Umsatz unter 50% und die Reaktion lieferte ein Produktgemisch, bei dem das Hauptprodukt das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** darstellte (siehe Abb. 4-60). Ein Überschuss des Natriumalkoholats **173** führte zu einer starken Verminderung des Umsatzes bzw. zu keiner Produktbildung. Keine der eingesetzten Mengen der beiden Komponenten konnte ein zufriedenstellendes Ergebnis liefern.

### 4.9.3 Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (174)

Das aus Alkohol **170** und Kaliumhydrid dargestellte Kaliumalkoholat **174** wurde in Verbindung mit verschiedenen Organolithiumverbindungen zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt.



**Schema 4-79:** Reaktionen einer Mischung aus verschiedenen Organolithiumverbindungen und Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**).

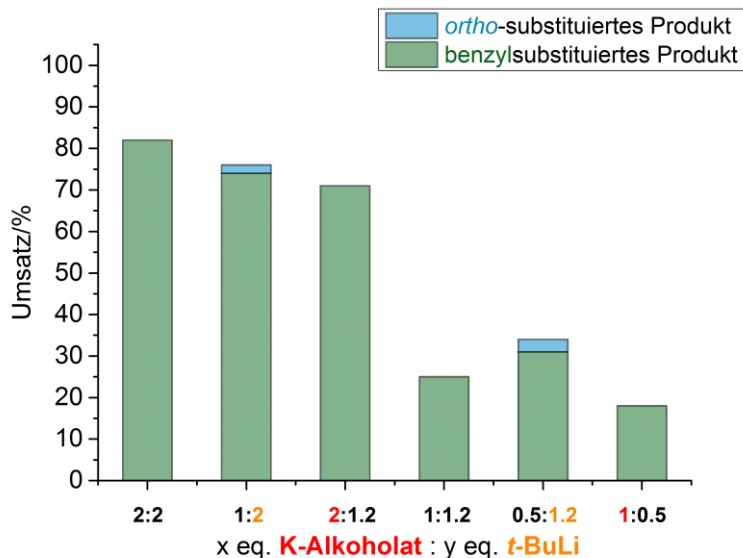
Auch hier wurden im Vergleich zu dem piperidinhaltigen Kaliumalkoholat **168** trotz der zusätzlichen koordinierenden Gruppe im Molekül keine besseren Ergebnisse der Deprotonierung erhalten (siehe Tab. 4.36),

**Tab. 4.36:** Übersicht der Ergebnisse der Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) und verschiedenen Organolithiumverbindungen.

	THF		Et <sub>2</sub> O		<i>n</i> -Pentan	
	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>	Umsatz/%	benzyl: <i>ortho</i>
<i>t</i> -BuLi	82	100:0	76	52:48	81	0:100
<i>sec</i> -BuLi	68	100:0	24	67:33	0	:-
<i>i</i> -PrLi	100	100:0	13	34:66	5	34:66
TMSCH <sub>2</sub> Li	100	100:0	1	100:0	0	:-
<i>n</i> -BuLi	75	100:0	2	100:0	0	:-
MeLi	82	100:0	0	:-	0	:-
PhLi	68	100:0	0	:-	0	:-

In THF wurde ausschließlich das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** erhalten, wobei die Umsätze der Reaktionen geringer waren als die der in Kapitel 4.8.3 verwendeten Reaktionsmischung. In Diethylether nahm die Selektivität im Vergleich ab, sowie auch der Umsatz. Das Gleiche war für die Deprotonierung in *n*-Pentan zu beobachten. Hier war lediglich eine Mischung aus *tert*-Butyllithium und Kaliumalkoholat **174** reaktiv genug, um 81% des

Testmoleküls zu deprotonieren. Dabei wurde allerdings ausschließlich das nicht gewünschte *ortho*-substituierte Produkt **62** gebildet. Einen Umsatz von 5% erzielte die Kombination aus *iso*-Propyllithium und dem Kaliumalkoholat **174**, wobei die Reaktion unselektiv ablief.



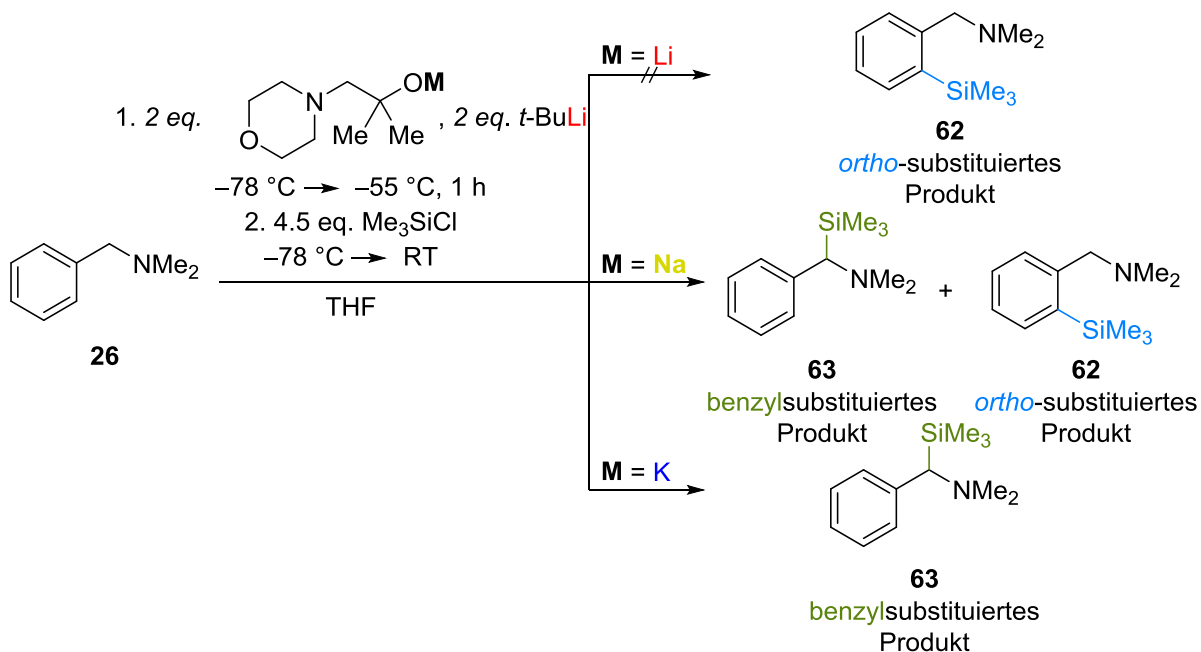
**Abb. 4-61:** Umsätze und Produktverhältnisse der Reaktionen von verschiedenen Äquivalenten Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) und *tert*-Butyllithium mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**). Wenn eine Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, ist diese farbig gekennzeichnet.

Wird in THF die Menge an Kaliumalkoholat **174** und *tert*-Butyllithium variiert, wird beobachtet, dass bei einem Überschuss an Lithiumalkyl auch *ortho*-substituiertes Produkt **62** gebildet wird. Werden die beiden Komponenten in äquimolaren Mengen eingesetzt sowie ein Überschuss an Kaliumalkoholat **174**, wird selektiv nur das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** erhalten. Je weniger der Komponenten jedoch eingesetzt wird, desto geringer ist auch der Umsatz der Reaktion.

#### 4.9.4 Zwischenfazit VII

Die zusätzliche koordinierende Gruppe in dem Alkohol **170** im Vergleich zu dem Piperidin-Analogon **164** zeigte hier leider nicht den gewünschten Effekt. Zum Teil wurde die Reaktivität der Mischung aus Alkoholat **61** und Lithiumalkyl sogar herabgesetzt. Über die möglichen Ursachen kann nur spekuliert werden. Eine mögliche Erklärung könnte die Ausbildung von nicht reaktiven Aggregaten sein, welche sich aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffzentrums

bilden könnten. Dabei könnten große Koordinationspolymere entstehen, sodass weniger bis keine reaktive Spezies für die Reaktion zur Verfügung stehen würde.



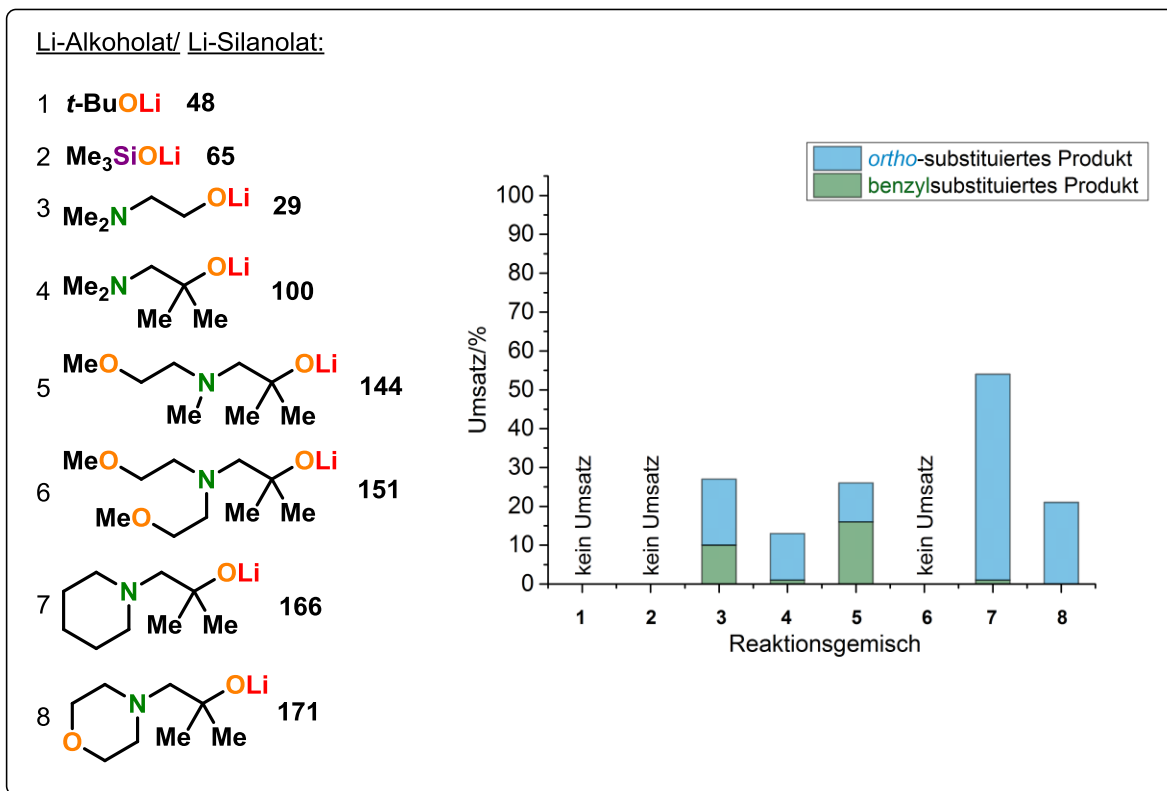
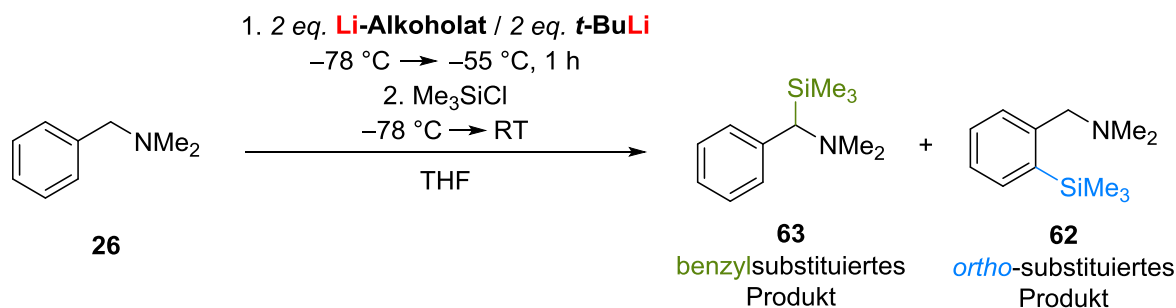
**Schema 4-80:** Reaktionen von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium und einem Alkalimetallaminoalkoholat (**171**, **173** oder **174**).

Schema 4-80 zeigt noch einmal die Produkte der in THF durchgeführten Testreaktionen. Die monometallische Spezies aus Lithium-Aminoalkoholat **171** und *tert*-Butyllithium war nicht in der Lage, benzylsubstituiertes Produkt **63** zu bilden. Wurde das Natriumalkoholat **173** verwendet, konnte immerhin ein Produktgemisch erhalten werden. Der Umsatz betrug jedoch unter 50% und die Selektivität war mit einem Produktverhältnis von 74:26 (benzyl:*ortho*) eher mäßig. Wurde das Kaliumalkoholat **174** in Verbindung mit *tert*-Butyllithium zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt, wurde ausschließlich das gewünschte Produkt **63** erhalten, jedoch war auch hier der Umsatz nicht vollständig. Dies ist wieder ein Indiz dafür, dass trotz des eingesetzten Überschusses der Komponenten nicht genug reaktive Spezies für die Deprotonierung des Testmoleküls **26** zu Verfügung steht, da möglicherweise unreaktive Aggregate gebildet wurden. Versuche, solche Nebenprodukte oder gar die reaktive Spezies zu kristallisieren, blieben leider erfolglos.

#### 4.10 Vergleich der Reaktivitäten der neuartigen Superbasen

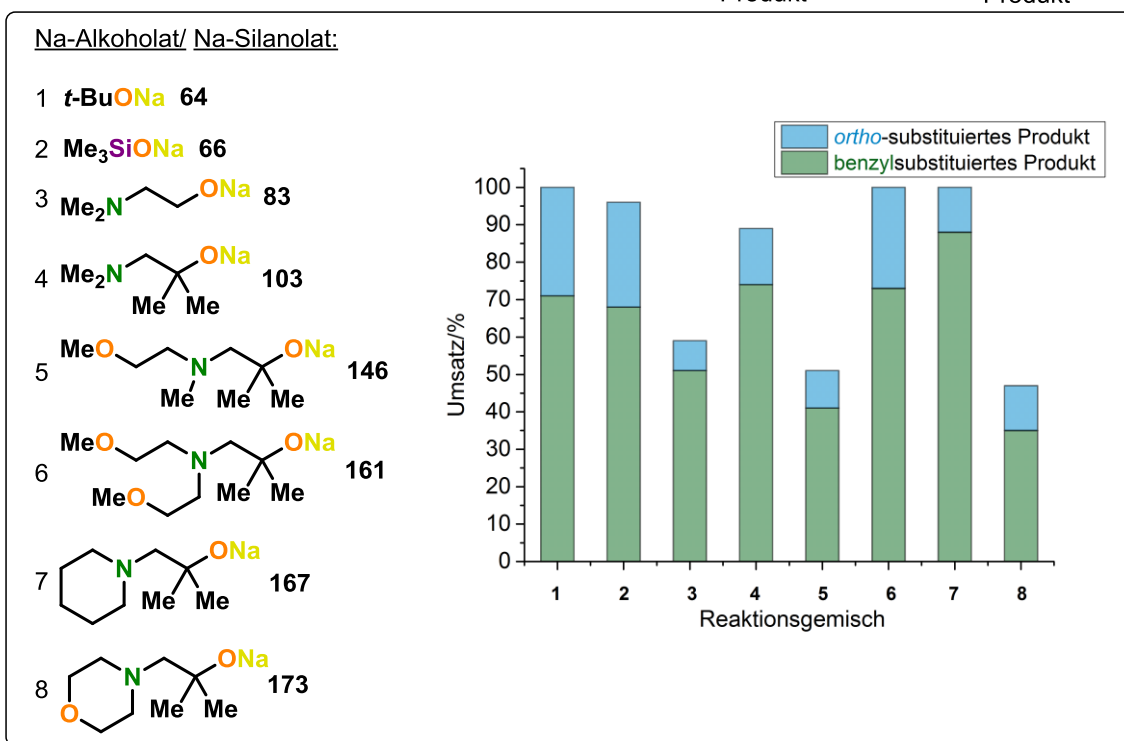
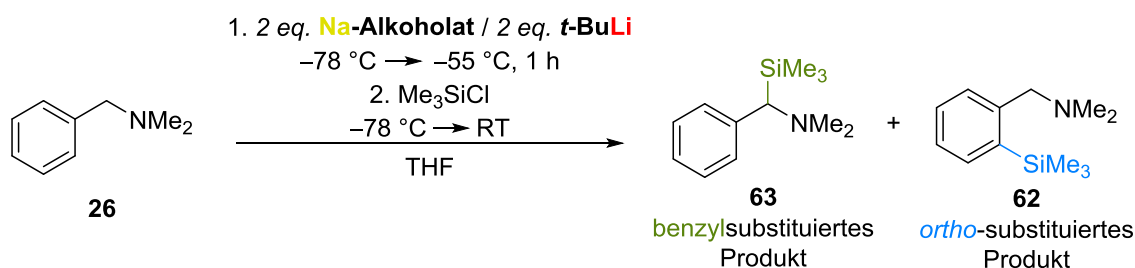
In den vorangegangenen Kapiteln wurden neuartige mono- bzw. bimetallische Mischungen vorgestellt, welche zum Teil superbasische Eigenschaften besitzen. Im Folgenden werden die einzelnen Alkoholate und Silanolate anhand von einzelnen Reaktionen miteinander verglichen.

Wurden monometallische Mischungen aus *tert*-Butyllithium und einem Lithiumsilanolat oder -alkoholat in dem polaren Lösungsmittel THF zu *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) gegeben, um dieses in benzyliche Position zu deprotonieren, wie es eine Superbase machen würde, wurden die in Schema 4-81 gezeigten Ergebnisse erhalten.



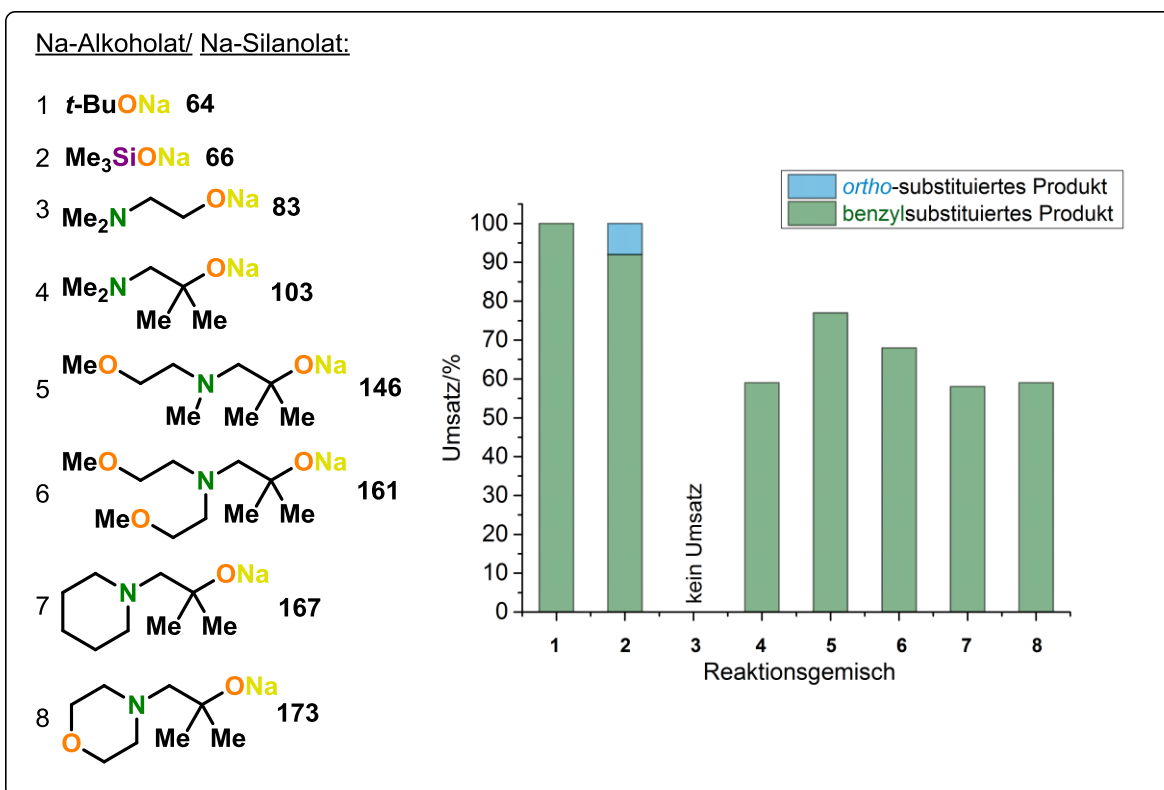
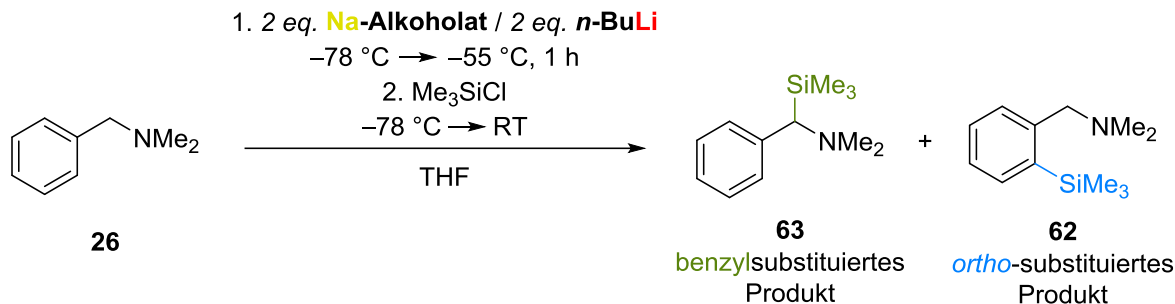
**Schema 4-81:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen monometallischen Reaktionsgemischen in THF, welche unterschiedliche Lithiumalkoholate und *tert*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Die monometallische Mischung (*t*-BuLi, *t*-BuOLi), abgeleitet von der Lochmann-Schlosser-Base, sowie die Kombinationen aus *tert*-Butyllithium und Lithiumtrimethylsilanolat bzw. Lithiumalkoholat **151** waren nicht reaktiv genug, um das Testmolekül **26** zu deprotonieren. Der Einsatz der Alkoholate **100**, **166** oder **171** führte zu einer Deprotonierung in *ortho*-Position, sodass das nicht gewünschte kinetische Produkt **62** erhalten wurde. Somit zeigten diese Mischungen keine superbasischen Eigenschaften. Die Kombinationen aus *tert*-Butyllithium und den Alkoholaten **29** oder **144** deprotonierten *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) unselektiv in benzyl- sowie *ortho*-Position. Somit zeigten diese beiden Mischungen zwar eine höhere Selektivität als die monometallische Mischung aus *tert*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butanolat, jedoch konnten sie nicht die gewünschte selektive Bildung von ausschließlich benzylsubstituiertem Produkt **63** bewirken.



**Schema 4-82:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetalischen Reaktionsgemischen in THF, welche unterschiedliche Natriumalkoholate und *tert*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

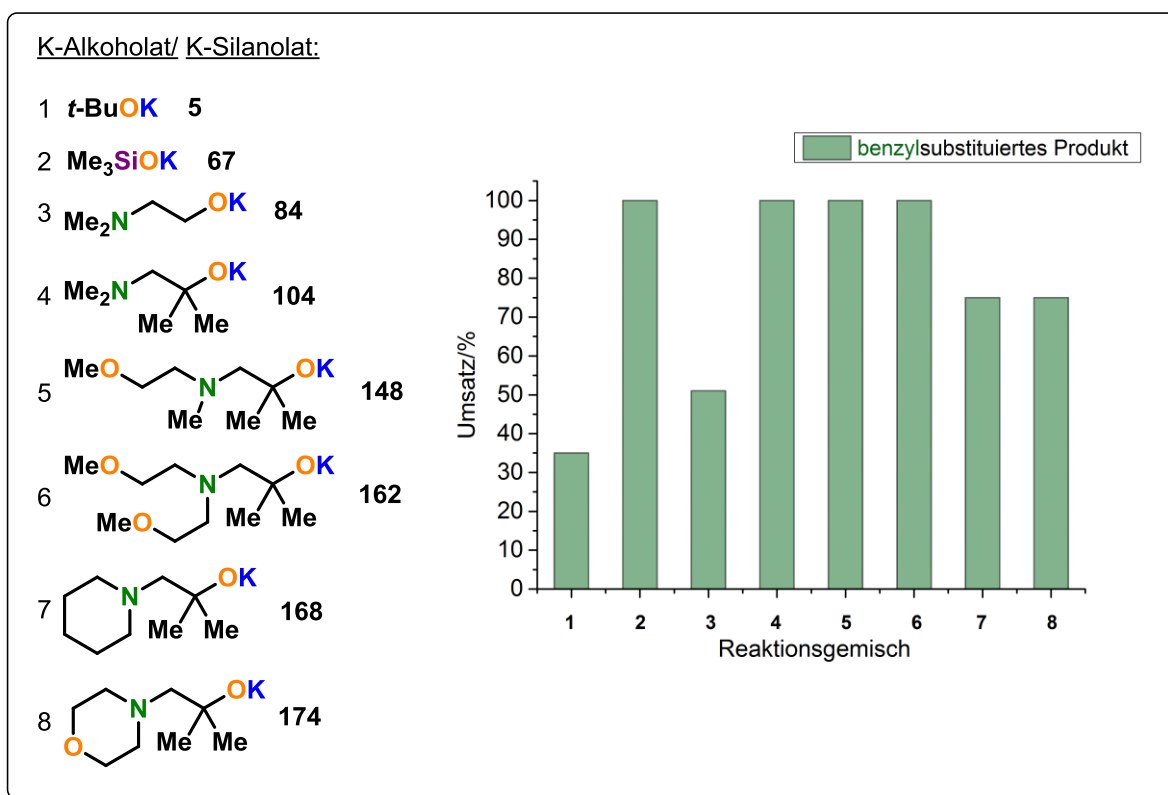
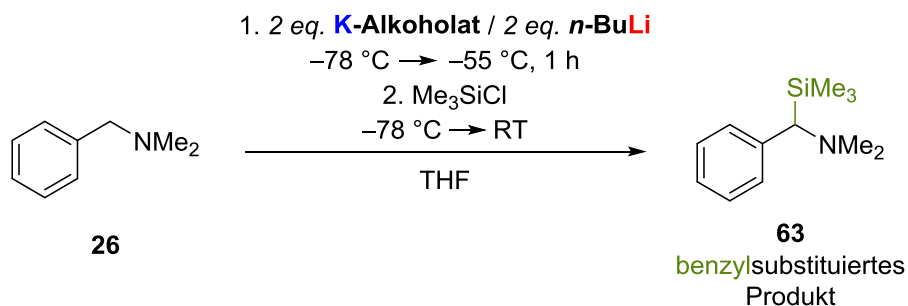
Wurden anstelle der Lithiumalkoholate die entsprechenden Natriumalkoholate unter denselben Bedingungen in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt, konnte die Reaktivität deutlich verbessert werden, wie Schema 4-82 zeigt. Zwar wurde hier ein Produktgemisch aus benzyl- **63** und *ortho*-substituiertem Produkt **62** erhalten, jedoch stellte in allen Reaktionen das gewünschte thermodynamische Produkt **63** das Hauptprodukt dar. Die Umsätze variierten leicht. So konnte durch Zugabe von *tert*-Butyllithium und den Natriumalkoholaten **83**, **146** oder **173** nur bis zu 60% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) deprotoniert werden. Überraschenderweise konnte der höchste Umsatz und die vergleichsweise beste Selektivität von einer Mischung aus Natriumalkoholat **167** und *tert*-Butyllithium erzielt werden. Somit scheint der Piperidinring im Molekül in diesem Fall von Vorteil zu sein. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen könnte möglicherweise für alle getesteten Mischungen eine bessere Reaktivität zur Folge haben. Insgesamt zeigen die bimetalischen Mischungen aus Lithiumalkyl und Natriumalkoholat eine deutliche Steigerung der Reaktivität, sodass nicht nur der Umsatz deutlich stieg, sondern auch die Selektivität der Deprotonierung des Testmoleküls **26** deutlich erhöht wurde. Dabei spielt jedoch die Wahl des Lithiumalkyls eine entscheidende Rolle.



**Schema 4-83:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetalischen Reaktionsgemischen in THF, welche unterschiedliche Natriumalkoholate und *n*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Wurde anstelle des *tert*-Butyllithiums das sterisch weniger anspruchsvolle *n*-Butyllithium verwendet, verbesserte sich die Selektivität gravierend, wie in Schema 4-83 gezeigt. Mit Ausnahme der Kombination aus *n*-Butyllithium und Natriumtrimethylsilanolat (**66**), bei dem ein kleiner Teil *ortho*-substituiertes Produkt **62** isoliert wurde, oder aus *n*-Butyllithium und Na-DMAE (**83**), die nicht in der Lage waren, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren, wurde mit allen anderen bimetalischen Mischungen ausschließlich das gewünschte benzylsubstituierte Produkt **63** erhalten. Einzig die Umsätze der neuartigen Mischungen waren nicht vollständig, wie es bei einer Kombination aus Natrium-*tert*-butanolat (**64**) und *n*-Butyllithium der Fall war.

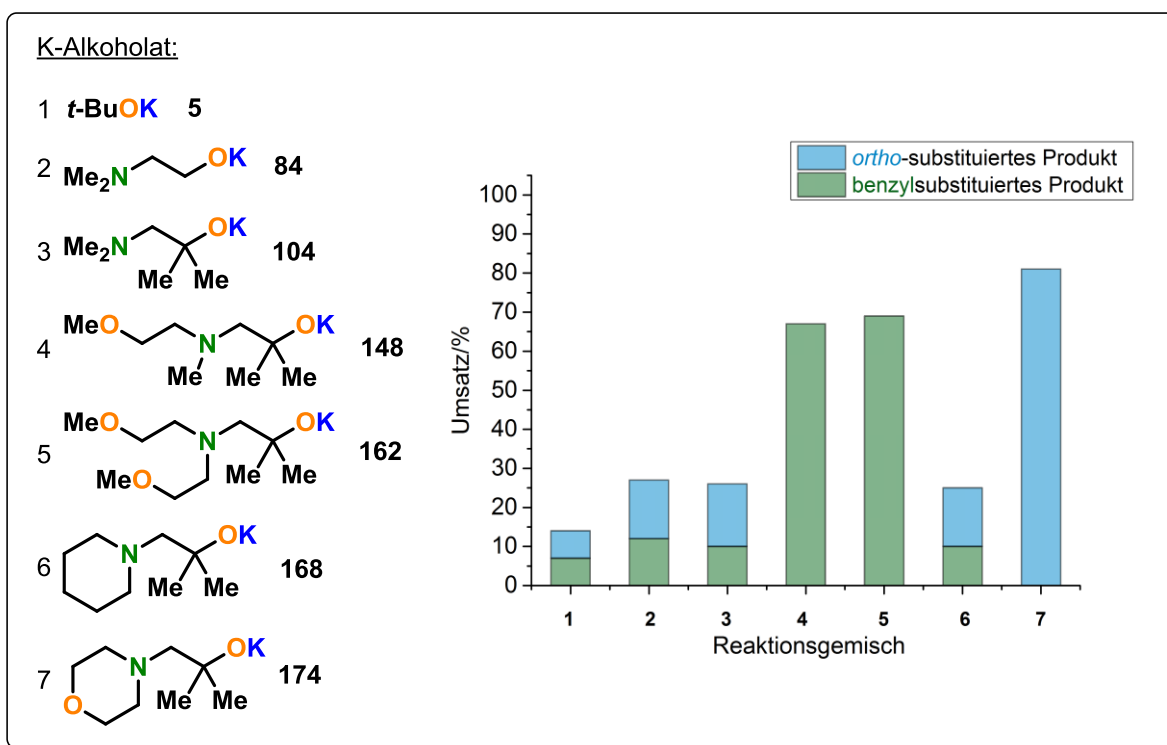
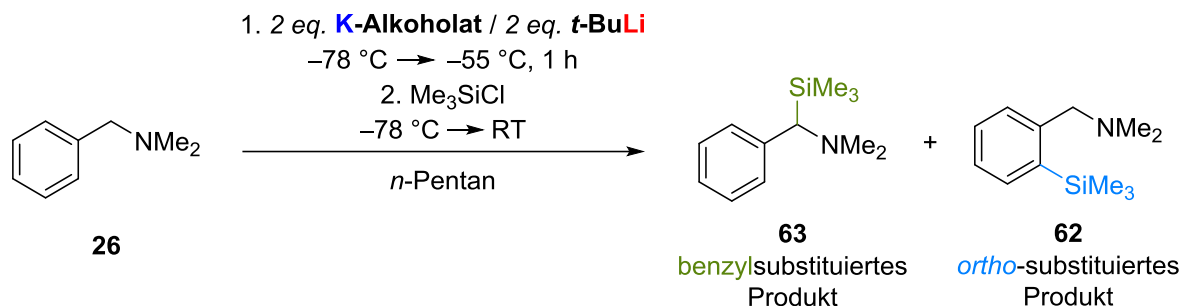
Durch den Einsatz bimetallischer Mischungen aus Kaliumalkoholat und *tert*-Butyllithium konnte das Testmolekül **26** ausschließlich in gewünschter benzylicher Position deprotoniert werden, wobei der Umsatz bis auf zwei Ausnahmen vollständig war. Auch der Einsatz von *n*-Butyllithium und Kaliumalkoholat führte selektiv zu dem gewünschten benzyli-substituierten Produkt **63**, wie in Schema 4-84 gezeigt ist.



**Schema 4-84:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetallischen Reaktionsgemischen in THF, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate und *n*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base, bestehend aus *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat (**5**), konnten nur 35% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) deprotoniert werden. Alle neuartigen bimetallischen Mischungen waren in der Lage, größere Mengen des

Testmoleküls (**26**) zu deprotonieren. Dabei konnten Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und die Kaliumalkoholate **104**, **148** und **162** in Kombination mit *n*-Butyllithium das Edukt **26** vollständig umsetzen.



**Schema 4-85:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetalischen Reaktionsgemischen in *n*-Pentan, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate und *tert*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren.

Durch die zusätzlichen koordinierenden Gruppen der Aminoalkohole sollte die Löslichkeit der Aminoalkoholate in unpolaren Lösungsmitteln erhöht werden. Schema 4-85 zeigt anhand der Reaktivitäten der einzelnen Kaliumalkoholate in Kombination mit *tert*-Butyllithium in dem Lösungsmittel *n*-Pentan, dass die Kaliumalkoholate **148** und **162** höchst wahrscheinlich löslicher waren als die anderen eingesetzten Mischungen. Die beiden Kaliumalkoholate **148** und **162** waren in der Lage, über 65% des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) selektiv in

benzylischer Position zu deprotonieren, ohne dass *ortho*-substituiertes Produkt **62** gebildet wurde. Mit Hilfe der Lochmann-Schlosser Base konnte nur ein Produktgemisch erhalten werden, wobei beide möglichen Deprotonierungsprodukte **62** und **63** zu etwa gleichen Teilen gebildet wurden. Dies war auch für die Kombinationen aus *tert*-Butyllithium und den Kaliumalkoholaten **84**, **104** und **168** der Fall. Ausschließlich unerwünschtes *ortho*-substituiertes Produkt **62** wurde erhalten, wenn das Kaliumalkoholat **174** eingesetzt wurde, was darauf schließen lässt, dass sich dieses in dem unpolaren Lösungsmittel nicht gelöst hat und nur die zweite Komponente, *tert*-Butyllithium, mit dem Testmolekül **26** reagiert hat.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Reaktivität mit zunehmendem Ionenradius der zweiten metallischen Komponente zunimmt, sodass Kombinationen aus Lithium und Kalium reaktiver sind als eine Mischung aus Lithium und Natrium, welche wiederum eine bessere Reaktivität aufweist als der Einsatz von monometallischen Lithiumverbindungen. Auch spielt die Art des Alkoholats eine Rolle in der Reaktivität der superbasischen Mischungen. Um einen eindeutigen Trend erkennen zu können, müssten weitere Alkoholate getestet werden. Hier konnte jedoch gezeigt werden, dass weitere koordinierende Gruppen im Molekül die Reaktivität zum Teil verbessern, was auf die bessere Löslichkeit der Alkoholate durch diese Gruppen zurückzuführen sein könnte. Die Wahl des Lösungsmittels spielt jedoch weiterhin eine große Rolle, sodass durch den Einsatz von THF bessere Ergebnisse erzielt werden konnten, als wenn die Reaktion in Diethylether durchgeführt wurde. In *n*-Pentan war die Reaktivität der Mischungen sehr stark herabgesetzt, was zum Teil der schlechten Löslichkeit der Alkoholate geschuldet war.

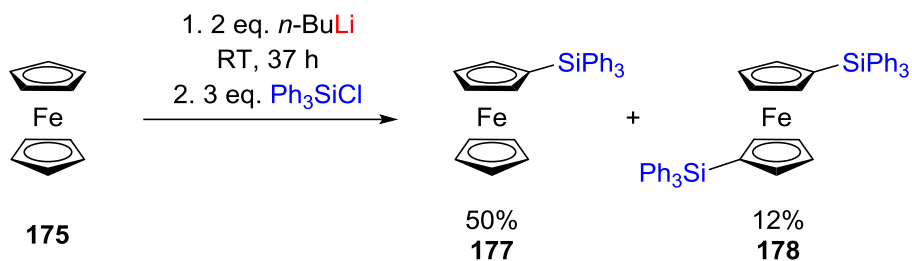
## 4.11 Die Anwendung der neuartigen Superbasen auf bekannte, funktionalisierte Moleküle

Es konnte gezeigt werden, dass die Kombinationen der in dieser Arbeit getesteten Kaliumalkoholate bzw. -silanolate mit *tert*-Butyllithium superbasische Eigenschaften besitzen. Dies wurde anhand der Deprotonierung des Testmoleküls *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) belegt. In dem nun folgenden Kapitel werden diese superbasischen Mischungen auf bekannte, funktionalisierte Moleküle angewandt, um herauszufinden, ob die neuartigen Systeme auch hier in der Lage sind, jeweils die gewünschte Deprotonierung herbeizuführen. Als Testmoleküle wurden hierfür Ferrocen (**175**), *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) und 2-Methylanisol (**53**) verwendet.

### 4.11.1 Die Umsetzung von Ferrocen (**175**) mit neuartigen Superbasen

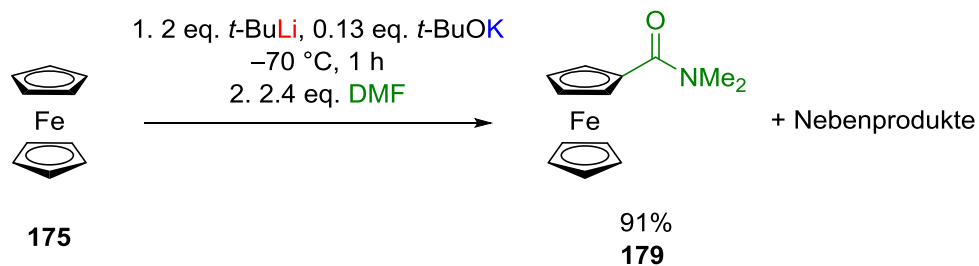
Ferrocen (**175**) ist eine organometallische, aromatische Verbindung, die durch ihre einzigartige Struktur und den damit verbundenen Eigenschaften eine sehr interessante Verbindungsklasse darstellt. Es zeichnet sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Luft, konzentrierter Salzsäure, Basen und thermischen Einflüssen aus. Die 18-elektronenkonfigurierte Organometallverbindung **175** ist ein Komplex, der aus zwei Cyclopentadienylringen (Cp-Ringe), welche parallel zueinander angeordnet sind, und einem zweifach geladenen Eisen als Zentralion besteht. Die Cyclopentadienylringe besitzen eine hohe Elektronendichte und durch das eingelagerte Eisenzentrum eine erhöhte Elektronegativität. Dadurch ist dieses System besonders geeignet für elektrophile Substitutionen. Ferrocen (**175**) wurde erstmals 1951 von KEALY *et al.* über eine Grignard-Reaktion synthetisiert. Das Anwendungsgebiet dieser Verbindung **175** ist sehr vielfältig. Sie wird unter anderem in der Katalyse, den Materialwissenschaften, der bioorganometallischen Chemie und den elektroanalytischen Methoden verwendet.<sup>[109]</sup>

Die Derivatisierung von Ferrocen (**175**) ist in der Forschung und auch in der chemischen Industrie von großem Interesse. Nach einer gezielten Lithiierung des Cyclopentadienylrings ist eine Vielzahl von funktionalisierten Ferrocenen zugänglich. BENKESER *et al.* führten erste Untersuchungen dazu durch. Jedoch gelang es ihnen mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium nur, Ferrocen (**175**) unselektiv zu lithiieren. Nachdem die lithiierte Spezies mit Triphenylchlorsilan abgefangen wurde, wurde ein Produktgemisch aus mono- (**177**) und disubstituiertem Produkt (**178**) erhalten (siehe Schema 4-86).<sup>[110]</sup>



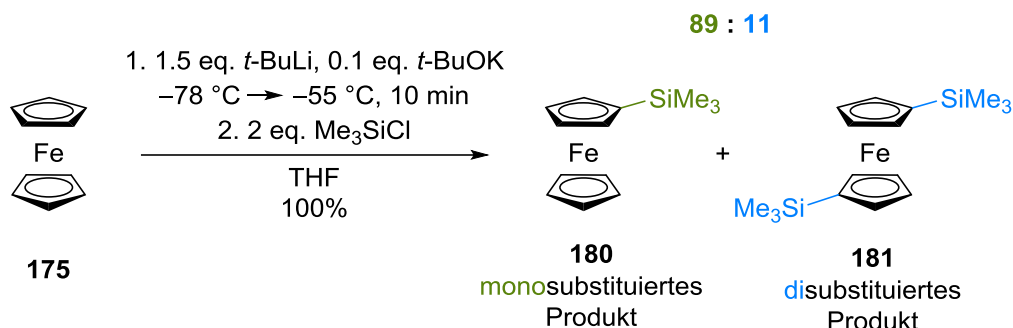
**Schema 4-86:** Darstellung von Verbindung **177** und **178** durch eine unselektive Lithierung von Ferrocen (**175**) durch  $n$ -Butyllithium.<sup>[110]</sup>

RAUSCH *et al.* nutzten 1967 ein Gemisch aus  $n$ -Butyllithium und dem zweizähligen Stickstoffliganden TMEDA zur Lithierung von Ferrocen (**175**). Sie konnten so selektiv das zweifach substituierte Derivat erhalten.<sup>[9]</sup> Die selektive Monolithierung des Moleküls **175** gestaltete sich jedoch schwierig. 1996 gelang es SANDERS *et al.* mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base, selektiv das einfach metallierte Produkt zu erhalten. Dabei war jedoch die Stöchiometrie der einzelnen Komponenten wichtig. So durfte Kalium-*tert*-butanolat nur in katalytischen Mengen eingesetzt werden, da sonst die Selektivität der Reaktion nicht gegeben war.<sup>[111]</sup>



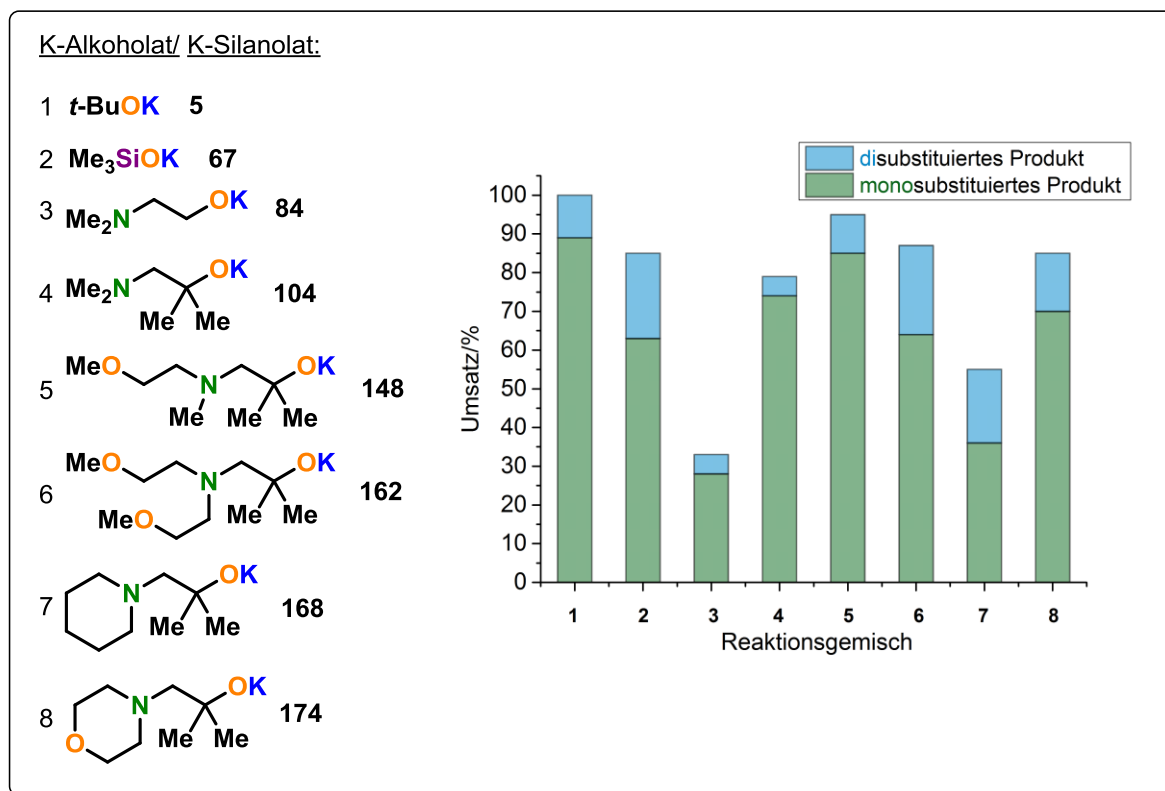
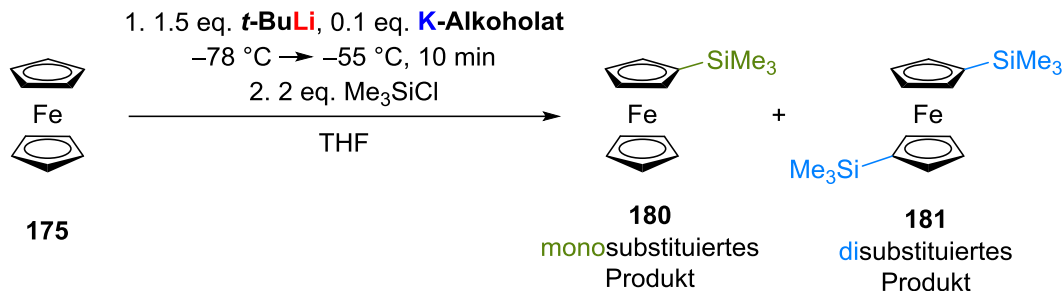
**Schema 4-87:** Darstellung von Verbindung **179** durch eine selektive Monolithierung von Ferrocen (**175**) durch die Lochmann-Schlosser-Base.

Im Folgenden werden die neuartigen superbasischen Mischungen auf ihre Fähigkeit hin getestet, Ferrocen (**175**) selektiv nur einfach zu deprotonieren. Dafür wurde zunächst die ursprüngliche Reaktion mit leicht veränderten Reaktionsbedingungen durchgeführt, wie in Schema 4-88 gezeigt. Die Auswertung der Rohprodukte erfolgte mittels GC-MS-Analyse. Um quantitative Aussagen über die erhaltenen Ergebnisse machen zu können, wurde auch hier ein Umrechnungsfaktor ermittelt (siehe Experimentalteil).



**Schema 4-88:** Deprotonierung von Ferrocen (**175**) mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base.

Werden 1.5 Äquivalente *tert*-Butyllithium und 0.1 Äquivalente Kalium-*tert*-butanolat eingesetzt, um ein Äquivalent Ferrocen (**175**) zu deprotonieren, werden bei vollständigem Umsatz 89% des gewünschten monosubstituierten Produkts **180** und 11% des disubstituierten Produkts **181** erhalten. Wird nun das Kalium-*tert*-butanolat (**5**) gegen Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) oder verschiedene Kaliumalkoholate ausgetauscht, werden die in Schema 4-89 gezeigten Ergebnisse erhalten. Dabei liefern alle superbasischen Mischungen ein Produktgemisch aus mono- **180** und disubstituiertem Produkt (**181**), wobei das Hauptprodukt immer das gewünschte monosubstituierte Ferrocen **175** darstellt. Die Selektivität der Reaktion nimmt leicht ab, wenn das Silanolat **67** oder die Aminoalkoholate **162**, **168**, oder **174** Teil der Reaktionsmischung sind. Wird K-DMAE (**84**) zusammen mit *tert*-Butyllithium verwendet, sinkt der Umsatz der Reaktion auf 33%, wobei die Selektivität im Vergleich zu der *tert*-Butanolat-haltigen Mischung gleich bleibt. Fast identische Ergebnisse wie die der Lochmann-Schlosser-Base konnten erhalten werden, wenn das Kaliumalkoholat **148** eingesetzt wurde. Der Einsatz des Kaliumalkoholats **104** führte zu einem vergleichsweise geringeren Umsatz, jedoch stieg die Selektivität der Reaktion, sodass 93% des Produkts monosubstituiert vorlag.

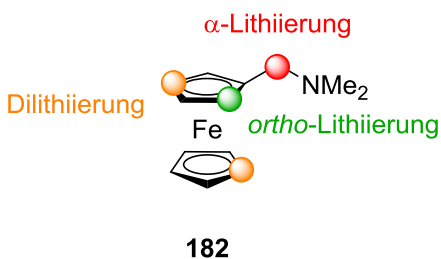


**Schema 4-89:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetalischen Reaktionsgemischen, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate und *tert*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, Ferrocen (**175**) zu deprotonieren.

Insgesamt zeigen die neuartigen eingesetzten superbasischen Mischungen ähnliche bis leicht schwächere Reaktivitäten bezüglich der selektiven einfachen Deprotonierung des Ferrocens (**175**) als die ursprüngliche Lochmann-Schlosser-Base. Ein großer Vorteil, den die Aminoalkoholate jedoch mit sich bringen, ist der Aminhenkel. Durch diesen kann die Aufreinigung des Reaktionsgemischs einfacher erfolgen, als wenn *tert*-Butanolat als Reaktionskomponente eingesetzt wird. Wird bei der Aufarbeitung der Reaktion verdünnte Salzsäure zugegeben, wird das Amin protoniert, wodurch es in die wässrige Phase übergeht. Auf diese Weise kann es der organischen Phase entzogen werden, was eine weitere Aufarbeitung des Produkts erleichtert.

#### 4.11.2 Die Umsetzung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) mit neuartigen Superbasen

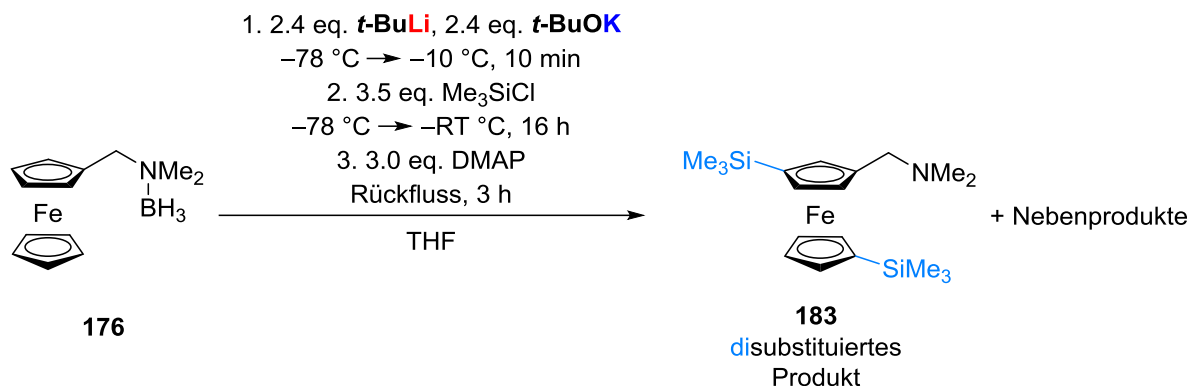
*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**182**) ist ein Derivat des Ferrocens (**175**) und wird aus diesem über eine Mannich-Reaktion dargestellt.<sup>[112]</sup> Der dirigierende Aminsubstituent der Verbindung **182** hat aufgrund des DoM-Effekts einen großen Einfluss auf die Regio- und Stereoselektivität weiterer Reaktionen. Lithiumorganyle deprotonieren *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**182**) daher selektiv in *ortho*-Position.<sup>[113]</sup> Im eigenen Arbeitskreis gelang es QUENTIN, eine Dilithiierung am oberen Cp-Ring in *meta*-Position sowie am unteren Cp-Ring durchzuführen. Dazu synthetisierte sie zunächst das Boranaddukt der Verbindung **182**. Durch die Borierung verliert das Aminzentrum seine dirigierende Wirkung, wodurch der DoM-Effekt ausgeschaltet wird und die Metallierung in *meta*-Position stattfinden kann. Auch eine selektive Lithiierung der Verbindung **182** in  $\alpha$ -Position konnte sie über das Boranaddukt erreichen.<sup>[114]</sup>



**Abb. 4-62:** Schematische Darstellung der Positionen, an denen Verbindung **182** lithiiert werden kann.

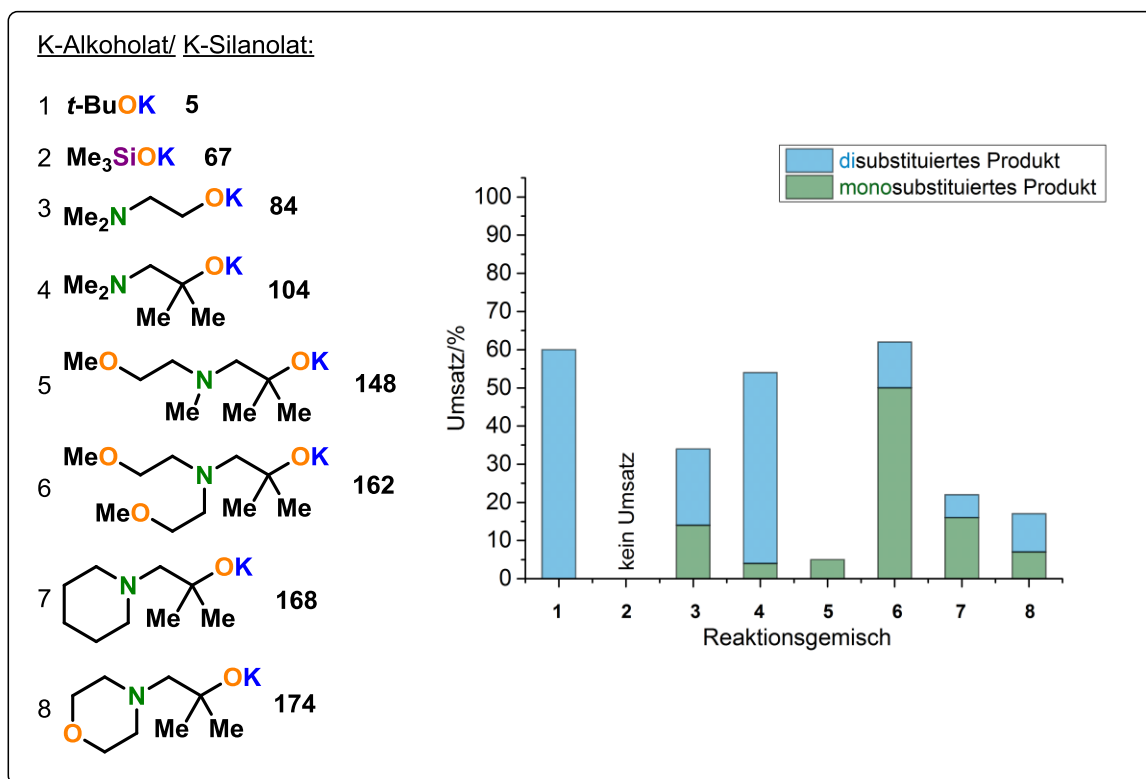
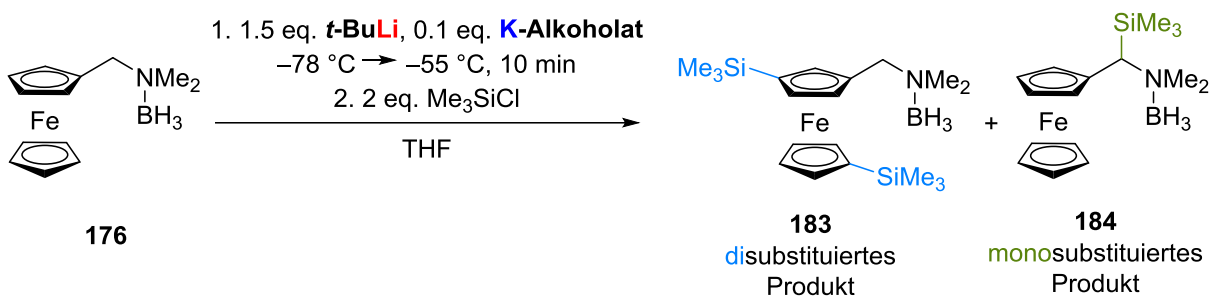
Die Metallierung und Deprotonierung von Verbindung **182** ist in der synthetischen Chemie von großer Bedeutung. Werden chirale Derivate aus *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**182**) dargestellt, können diese als Liganden in der asymmetrischen Synthese Anwendung finden.<sup>[115]</sup>

Im Folgenden werden die neuartigen superbasischen Mischungen verwendet, um die disubstituierte Verbindung **183** zu erhalten. QUENTIN fand im Rahmen ihrer Arbeit heraus, dass mit Hilfe der Lochmann-Schlosser Base die borierte Verbindung **176** unter den in Schema 4-90 gezeigten Reaktionsbedingungen in das *meta*-disilylierte Produkt **183** umgewandelt werden konnte. Dabei erreichte sie eine Ausbeute von 68%.



**Schema 4-90:** Darstellung des *meta*-disilylierten Produkts **183** aus *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**176**) und einem Überschuss der Lochmann-Schlosser-Base.

Das Experiment wurde mit den in dieser Arbeit gezeigten neuartigen Superbasen unter denselben Reaktionsbedingungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Schema 4-91 aufgeführt. Zunächst wurde Verbindung **176** mit der Lochmann-Schlosser-Base versetzt, um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können. Die anschließende Boranabspaltung mittels DMAP wurde nicht durchgeführt, sondern das Rohprodukt mit Hilfe von GC-MS-Analyse untersucht. Durch einen Umrechnungsfaktor, welcher im Experimentaltail zu finden ist, konnten auch hier quantitative Aussagen über die Produkte gemacht werden. Durch den Einsatz der Lochmann-Schlosser-Base konnten hier 60% von Verbindung **176** umgesetzt werden, wobei ausschließlich das gewünschte disubstituierte Produkt **183** erhalten wurde. Wurde eine Mischung aus *tert*-Butyllithium und Kaliumsilanolat (**67**) eingesetzt, konnte unerwarteter Weise keine Produktbildung beobachtet werden. Auch der Einsatz des Kaliumalkoholats **148**, welches eine zusätzliche Methoxygruppe besitzt und bei der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Ferrocen (**175**) sehr gute Ergebnisse geliefert hat, führte nur zu einem Umsatz von 5%, wobei es sich dabei um das nicht gewünschte  $\alpha$ -substituierte Produkt **184** handelte. Die Deprotonierung von Verbindung **176** erfolgte auch durch die Kombination von *tert*-Butyllithium und Kaliumalkoholat **162** oder **168** hauptsächlich in  $\alpha$ -Position. Wurden K-DMAE (**84**) oder das Kaliumalkoholat **174** verwendet, wurde ein Produktverhältnis von etwa 50:50 ( $\alpha$ :di) bei mäßigem Umsatz erhalten. Die einzige Kombination, die ansatzweise so gute Ergebnisse wie der Einsatz der Lochmann-Schlosser-Base lieferte, war *tert*-Butyllithium und Kaliumalkoholat **104**. Diese Mischung führte zu einem 54%igen Umsatz von Verbindung **176** bei einem Produktverhältnis von 7:93 ( $\alpha$ :di).

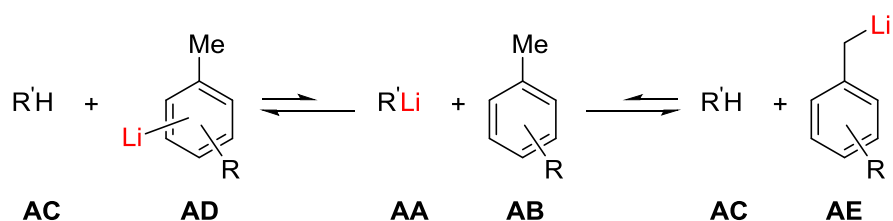


**Schema 4-91:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetalischen Reaktionsgemischen, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate und *tert*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit, *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) zu deprotonieren.

QUENTIN beschäftigte sich im Rahmen ihrer Dissertation viel mit der Optimierung der Reaktion, bei der sie Verbindung **176** selektiv mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base und anschließender Silylierung in das disilylierte Produkt **183** überführte. Eine solche Optimierung müsste auch für die neuartigen Superbasen durchgeführt werden, da sie bei dieser Reaktion unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Aus Zeitgründen konnte eine solche Optimierung nicht durchgeführt werden, aber unter den richtigen Reaktionsbedingungen kann höchstwahrscheinlich mit einer Vielzahl der neuartigen Superbasen auch eine selektive doppelte Deprotonierung von Verbindung **183** in *meta*-Position erfolgen.

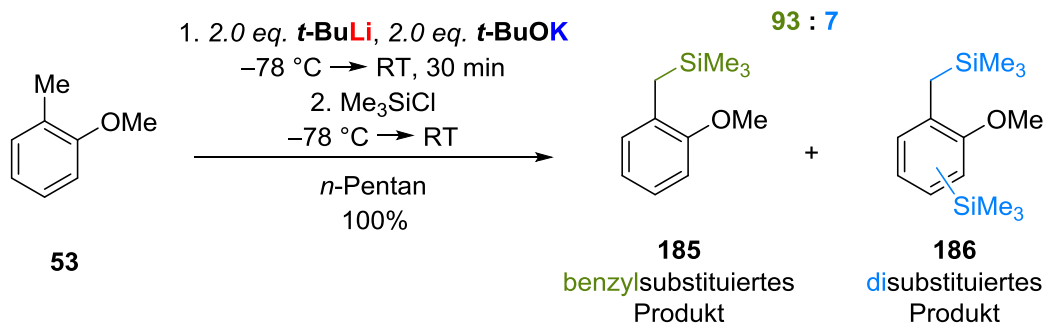
### 4.11.3 Die Umsetzung von 2-Methylanisol (**53**) mit neuartigen Superbasen

Die Position, an der eine Metallierung eines substituierten Toluols erfolgt, ist stark von dem entsprechenden Substituenten sowie kinetischen und thermodynamischen Voraussetzungen der Reaktion abhängig. Bei einer Lithiierung findet die Metallierung entweder am Arylring (**AD**), wobei meist die *ortho*-Position bevorzugt wird, oder in benzylicher Position (**AE**) statt. Gerade letztere ist in der Synthese von großem Interesse und kann durch Zugabe superbasischer Reagenzien erreicht werden. O'SHEA *et al.* konnten in einer „one-pot“-Synthese das benzylierte Produkt **AE** erhalten, indem sie eine Mischung aus *tert*-Butyllithium, Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und TMP(H) verwendeten.<sup>[116]</sup>



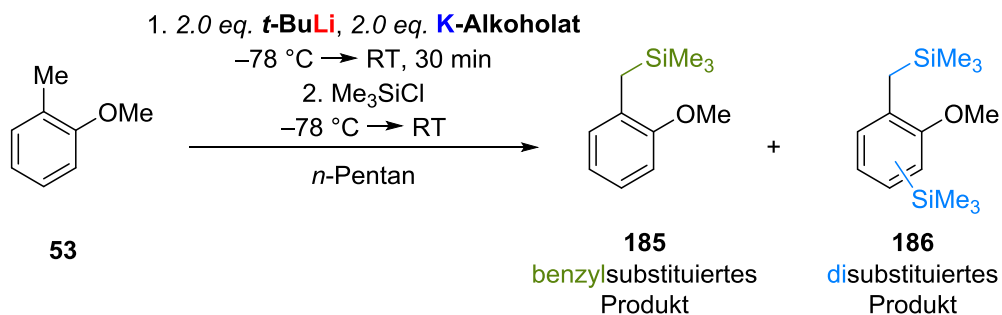
**Schema 4-92:** Regioselektive Metallierung eines Toluolderivats (**AB**) am Arylring oder in benzylicher Position.

2-Methylanisol (**53**) ist ein Toluolderivat, welches u.a. von O'SHEA *et al.* als Testmolekül eingesetzt wurde und auch hier zur Überprüfung der superbasischen Eigenschaften der neuartigen bimetalischen Systeme verwendet wird. Dazu wurde zunächst eine Deprotonierung des 2-Methylanisols (**53**) mittels Lochmann-Schlosser-Base ohne den Zusatz von TMP(H) durchgeführt. Nach anschließendem Abfangen der Reaktion mit Trimethylchlorsilan konnte das Rohprodukt mittels GC-MS-Analyse untersucht werden. Für die entstandenen Produkte, bei denen es sich um das gewünschte monosubstituierte Produkt **185** in benzylicher Position und ein doppelt substituiertes Produkt **186** handelte, wurden auch hier wieder Umrechnungsfaktoren bestimmt, welche im Experimentalteil zu finden sind.



**Schema 4-93:** Umsetzung von 2-Methylanisol (**53**) mit der Lochmann-Schlosser-Base in *n*-Pentan.

Mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base konnte 2-Methylanisol (**53**) vollständig umgesetzt werden (siehe Schema 4-94). Es wurde hauptsächlich das gewünschte, in benzyllischer Position monosubstituierte Produkt **185** gebildet, wobei ein kleiner Anteil an disubstituiertem Nebenprodukt **186** isoliert wurde. Wurden Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) oder das Kaliumalkoholat (**162**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium für die Deprotonierung verwendet, sank der Umsatz auf 33% bzw. 51% und es wurde jeweils ein 50:50-Gemisch aus benzyll- **185** und disubstituiertem Produkt **186** erhalten. Keine andere superbasische Mischung lieferte eine solch schlechte Selektivität. Der Grund für das schlechte Ergebnis könnte bei der Wahl des Lösungsmittels zu finden sein. Die Reaktion wurde in *n*-Pentan durchgeführt. Das Silanolat **67** sowie das Alkoholat **162** wurden beide als Lösung in THF eingesetzt. Das koordinierende Lösungsmittel könnte die Ursache für die nicht selektiv ablaufende Reaktion sein, da die Reaktionsmischung bis auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Zersetzung des Lösungsmittels stellt somit eine Konkurrenzreaktion zur Deprotonierung des 2-Methylanisols (**53**) dar und könnte bewirken, dass nicht mehr genügend reaktive Spezies für die selektive Deprotonierung der Verbindung **53** zur Verfügung steht. Alle anderen neuartigen Gemische aus *tert*-Butyllithium und den Kaliumalkoholaten **84**, **104**, **148**, **168** oder **174** waren in der Lage, bei mäßigen bis sehr guten Umsätzen hauptsächlich das benzyllsubstituierte Produkt **185** zu bilden ( $\geq 88\%$ ). Der Einsatz von K-DMAE (**84**) führte zu annähernd guten Ergebnissen wie der Einsatz des Kalium-*tert*-butanolats (**5**), welches in der Lochmann-Schlosser-Base verwendet wird. Die Reaktivität und Selektivität der neuartigen Mischungen war demnach in der Reaktion mit 2-Methylanisol (**53**) geringfügig niedriger bis identisch mit der ursprünglichen Lochmann-Schlosser-Base. Ein großer Vorteil, der durch die Aminogruppe der eingesetzten Aminoalkoholate entsteht, ist die vereinfachte Aufreinigung der Reaktionslösung. Durch das Ansäuern des Reaktionsgemischs vor der Aufarbeitung wird die Aminfunktion protoniert und löst sich somit besser in der wässrigen Phase. Diese wird abgetrennt und folglich enthält die organische Phase nach diesem Aufreinigungsschritt keinen Aminoalkohol als Nebenprodukt. Wenn Kalium-*tert*-butanolat (**5**) verwendet wird, muss der Alkohol anschließend anderweitig, zum Beispiel durch Destillation oder Säulenchromatographie, abgetrennt werden. Somit kann durch den Einsatz eines Aminoalkoholats dieser Aufreinigungsschritt ausgelassen werden. Damit die Deprotonierung des 2-Methylanisols (**53**) vollständig selektiv verläuft, müssten die Reaktionsbedingungen für die einzelnen Systeme optimiert werden.



K-Alkoholat/ K-Silanolat:

1 **t-BuOK** 5

2 **Me<sub>3</sub>SiOK** 67

3 **Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OK** 84

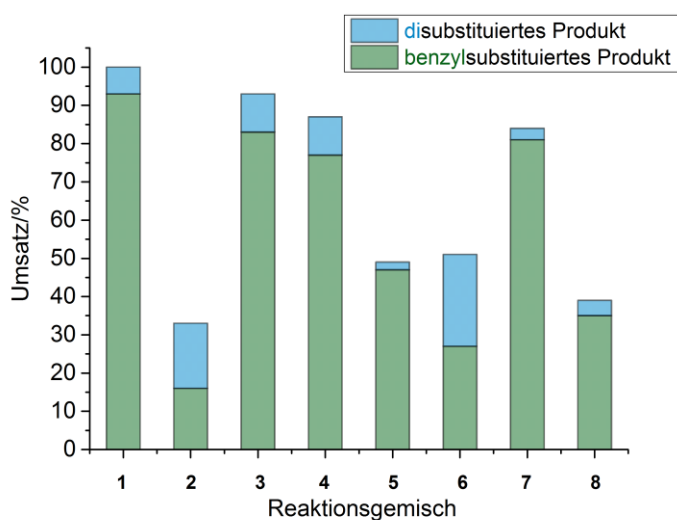
4 **Me<sub>2</sub>N-C(Me)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OK** 104

5 **MeO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(Me)-C(Me)<sub>2</sub>-OK** 148

6 **MeO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(Me)-C(Me)<sub>2</sub>-OK** 162

7 **piperidine-N-C(Me)<sub>2</sub>-OK** 168

8 **4-morpholine-N-C(Me)<sub>2</sub>-OK** 174

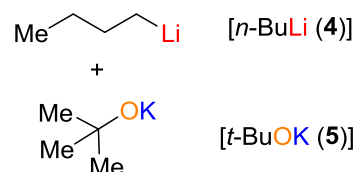


**Schema 4-94:** Vergleich der Reaktivitäten von verschiedenen bimetalischen Reaktionsgemischen, welche unterschiedliche Kaliumalkoholate und *tert*-Butyllithium beinhalten, bezüglich ihrer Fähigkeit 2-Methylanisol (**53**) zu deprotonieren.

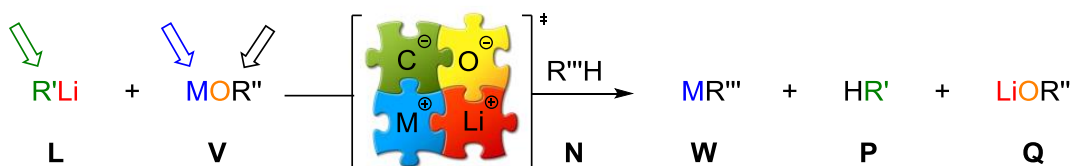
## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Reaktivitätsstudien mit neuartigen Systemen durchgeführt. Diese wurden von der Lochmann-Schlosser-Base abgeleitet, deren superbasische Eigenschaften bekannt sind. Jedoch ist der genaue Mechanismus bis heute nicht vollständig geklärt. Des Weiteren wurden röntgenkristallographische Untersuchungen durchgeführt, um die während der Reaktion entstehenden Aggregate zu untersuchen und somit ein besseres Verständnis über die zugrunde liegenden Mechanismen zu erlangen. Verbunden mit quantenchemischen Berechnungen konnten so weitere Erkenntnisse über die neuartigen Gemische gewonnen werden.

### Lochmann-Schlosser-Base



**Abb. 4-1:** Komponenten der Lochmann-Schlosser-Base.



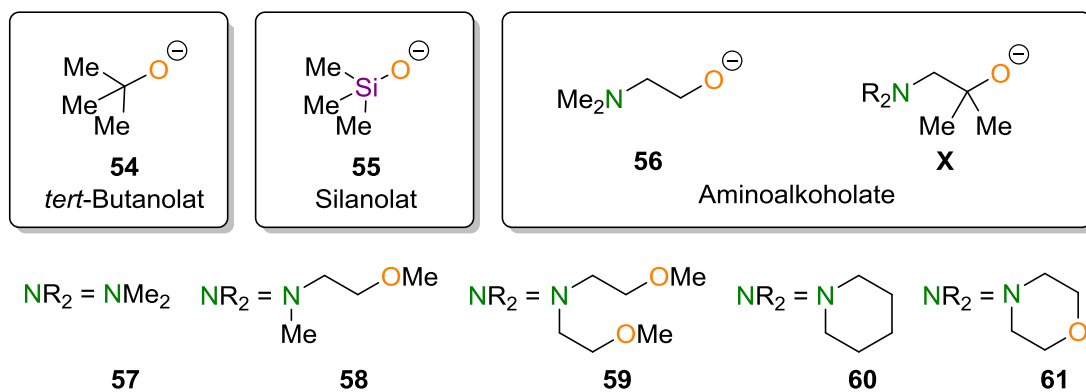
⇨ Modifizierung des Alkoholats	(Lochmann-Schlosser-Base: <i>tert</i> -Butanolat)
⇨ Modifizierung des Metalls	(Lochmann-Schlosser-Base: Kalium)
⇨ Modifizierung des organischen Rests	(Lochmann-Schlosser-Base: Butylrest)

**Schema 5-1:** Allgemeine superbasische Reaktion einer Kombination aus Organolithiumverbindung (L) und Alkalimetallalkoholat (V) unter Ausbildung einer reaktiven Spezies.

Schema 5-1 zeigt die allgemeine Reaktion einer Superbase, wie zum Beispiel der Lochmann-Schlosser-Base. Die Pfeile stellen die Komponenten dar, welche variiert werden können, um Veränderungen in der Reaktivität und den allgemeinen Eigenschaften der Mischungen zu bewirken. Dabei wurden die Art des Alkoholats ( $\text{R}''$ ), das Alkalimetallgegenion des Alkoholats (M) und der organische Rest ( $\text{R}'$ ) des Lithiums modifiziert. Im Folgenden wird beschrieben, welche Auswirkungen die Änderungen der einzelnen Bestandteile auf die Reaktivität, im Vergleich zu der Lochmann-Schlosser-Base bestehend aus Butyllithium (4) und Kalium-*tert*-butanolat (5), haben.

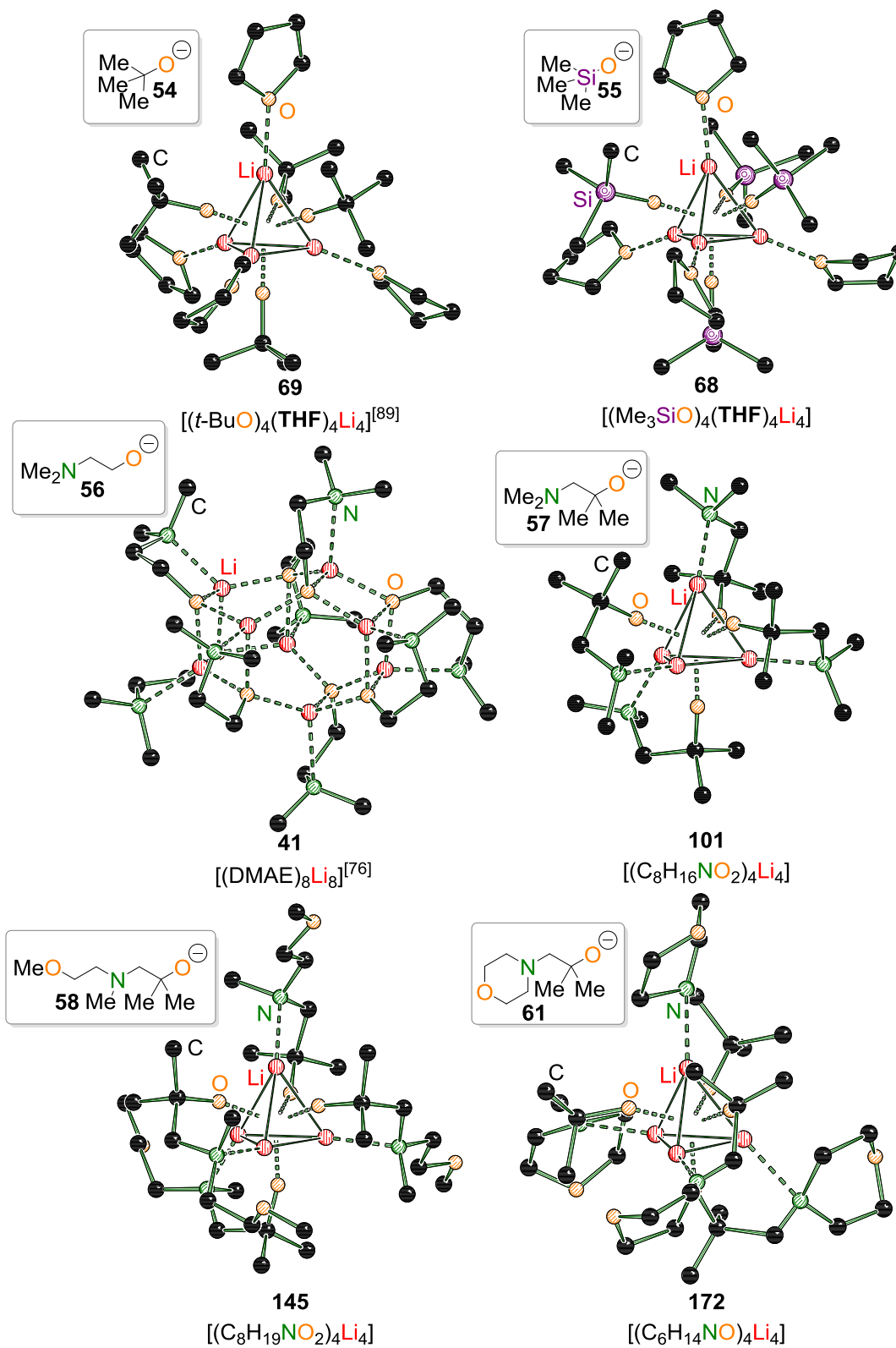
### Variation des Alkoholats (R<sup>+</sup>)

LOCHMANN und SCHLOSSER verwendeten in ihrer superbasischen Mischung *tert*-Butanolat (**54**) als alkoholische Komponente. Zusammen mit Butyllithium kann es als Kaliumalkoholat (**5**) eine reaktive Spezies bilden. Der Austausch des *tert*-Butanolats (**54**) gegen das Silanolat **55** oder die verschiedenartigen Aminoalkoholate **56-61** bewirkte in einigen Fällen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten verglichen mit der ursprünglichen Superbase. Die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien werden im späteren Verlauf dieses Kapitels erörtert.



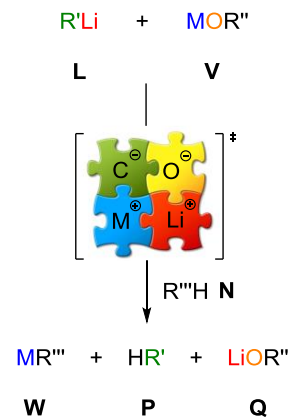
**Abb. 5-2:** In dieser Arbeit eingesetzte Alkoholate bzw. Silanolate als Teil möglicher superbasischer Mischungen, darunter auch das in der Lochmann-Schlosser-Base verwendete *tert*-Butanolat (**54**).

Abb. 5-2 zeigt die verwendeten Alkoholate bzw. das Silanolat. Durch die zusätzlichen koordinierenden Gruppen von **56-61** sollte die Löslichkeit der gebildeten Aggregate erhöht werden. Die Lithiumaggregate von *tert*-Butanolat (**54**)<sup>[89]</sup> und Trimethylsilanolat (**55**) liegen in THF jeweils als Tetramer in Form eines Tetraeders vor, wobei die Lithiumzentren von je einem Lösungsmittelmolekül koordiniert werden, wie in Abb. 5-3 gezeigt (Verbindung **68** und **69**). Dagegen weisen die Lithiumaminoalkoholate **41**, **101**, **145** und **172** keine Wechselwirkungen mit THF oder Diethylether auf. Die Isolierung und röntgenkristallographische Untersuchung des lösungsmittelfreien Li-DMAE-Oktamers **41** gelang ANDREWS *et al.* bereits 2002.<sup>[76]</sup> Drei weitere lösungsmittelfreie Aggregate konnten im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert werden: **101**, **145** und **172**. Die Grundstruktur stellt hier, wie auch bei **69** und **68**, ein Lithiumtetraeder dar. Jedoch werden die Lithiumzentren hier nicht von Lösungsmittelmolekülen koordiniert, sondern wechselwirken mit den Stickstoffzentren der Aminoalkoholate. Damit konnte gezeigt werden, dass durch zusätzliche koordinierende Gruppen am Alkoholat lösungsmittelfreie Aggregate generiert werden können.



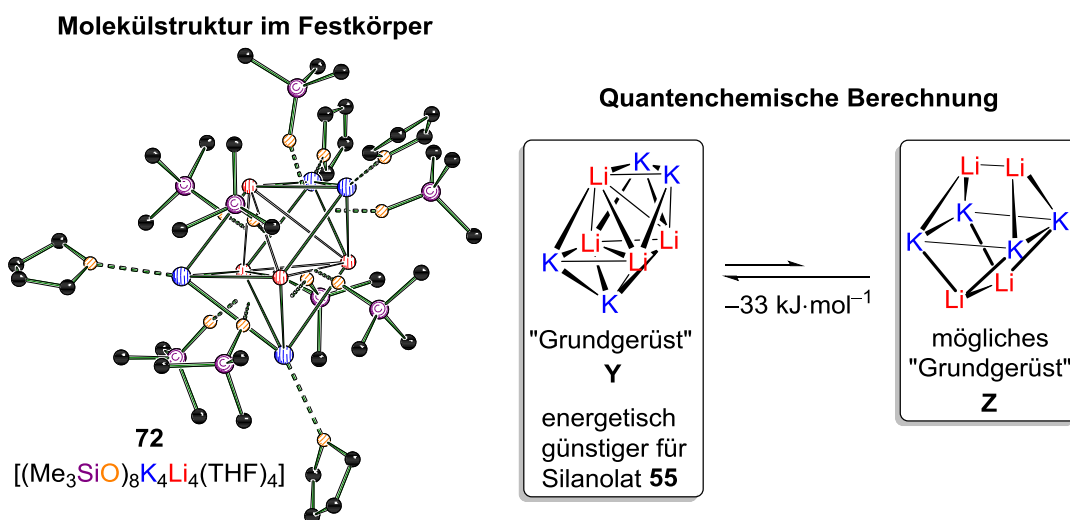
**Abb. 5-3:** Lithiumalkoholate 41, 69, 101, 145 und 172 und –silanolat 68 als lösungsmittelhaltige oder lösungsmittelfreie Aggregate.

Diese Lithiumaggregate konnten zum Teil aus bimetalischen Reaktionsmischungen isoliert werden. Wie in Schema 5-2 gezeigt, bildet sich aus den eingesetzten Komponenten **L** und **V** eine reaktive Spezies, welche in der Lage ist, ein zugegebenes Substrat (**N**) zu metallieren. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht ein Lithiumalkoholat (**Q**). Hinderlich ist es, wenn stattdessen oder zusätzlich dazu bimetalische Alkoholate als Nebenprodukte entstehen. Diese sorgen dafür, dass die Stöchiometrie der Reaktion nicht klar ist, was zur Folge hat, dass die Menge der eingesetzten Komponenten optimiert werden muss, um eine bestmögliche und ökonomische Reaktion durchzuführen. Da in diesem Fall das Metall nicht mehr für die Metallierung des Substrats (**W**) zur Verfügung steht, muss folglich ein Überschuss an Kaliumalkoholat eingesetzt werden.



**Schema 5-2:** Allgemeine superbasische Reaktion.

Die hier isolierten Lithiumalkoholate könnten ein Indiz dafür sein, dass sich unter normalen Reaktionsbedingungen, d.h. bei tiefen Temperaturen und Reaktionszeiten von bis zu einer Stunde, hauptsächlich das gewünschte Nebenprodukt (**Q**) bildet und keine bimetalischen Alkoholate aus den hier eingesetzten Aminoalkoholen entstehen. Lag zersetztes Lösungsmittel durch zu warme Aufbewahrung des Reaktionsgemischs oder eine zu lange Lagerzeit vor, wurden große, bimetalische Aggregate erhalten. Ein Solches wurde aus der Kombination von Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium als  $\text{K}_4\text{Li}_4$ -Spezies **72** isoliert und charakterisiert, welche in Schema 5-3 abgebildet ist.



**Schema 5-3:** Molekülstruktur im Festkörper von **72** und vereinfachte Darstellung der quantenchemisch berechneten  $\text{K}_4\text{Li}_4$ -Grundstrukturen **Y** und **Z**.

Das Aggregat  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  **72** stellt ein bimetallisches, nicht gewünschtes Nebenprodukt dar, das Kalium beinhaltet, welches folglich nicht mehr für die Metallierung eines Substrats zur Verfügung stehen kann. Somit ist die Stöchiometrie der Reaktion unklar. Das Grundgerüst bildet ein verzerrter Lithiumtetraeder, welcher von Kaliumzentren überkappt wird (**Y**). Aufgrund der Tatsache, dass UNKELBACH ein stöchiometrisch identisches Aggregat des *tert*-Butanolats  $[(t\text{-BuO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ <sup>[92]</sup> erhalten konnte, welches jedoch über ein strukturell anders aufgebautes Grundgerüst (**Z**) verfügte, wurden quantenchemische Berechnungen zu beiden möglichen Strukturtypen mit der Formel  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass der Energieunterschied zwischen den beiden möglichen Aggregaten  $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt, wobei das Gleichgewicht auf der Seite der isolierten Verbindung **72** liegt.

Die Reaktivität der neuartigen Systeme aus Alkalimetallalkoholat und Organolithiumverbindung war stark abhängig von der Art des eingesetzten Metalls. Aber auch das Lösungsmittel und die Wahl des Lithiumalkyls waren von Bedeutung. Ein Trend, ob die neuartigen Systeme in ihrer Reaktivität die ursprüngliche Lochmann-Schlosser-Base übertreffen, ist anhand der gesammelten Ergebnisse schwer auszumachen. Jedoch besitzen die Aminoalkoholate einen entscheidenden Vorteil gegenüber dem *tert*-Butanolat: Sie verfügen über eine Aminfunktion. Besitzt das Substrat keine solche, kann durch die Protonierung desamins die Aufreinigung der Reaktionslösung vereinfacht werden, da der Aminoalkohol über die wässrige Phase abgetrennt werden kann.

### Variation des Aminoalkoholat-Alkalimetalls (**M**)

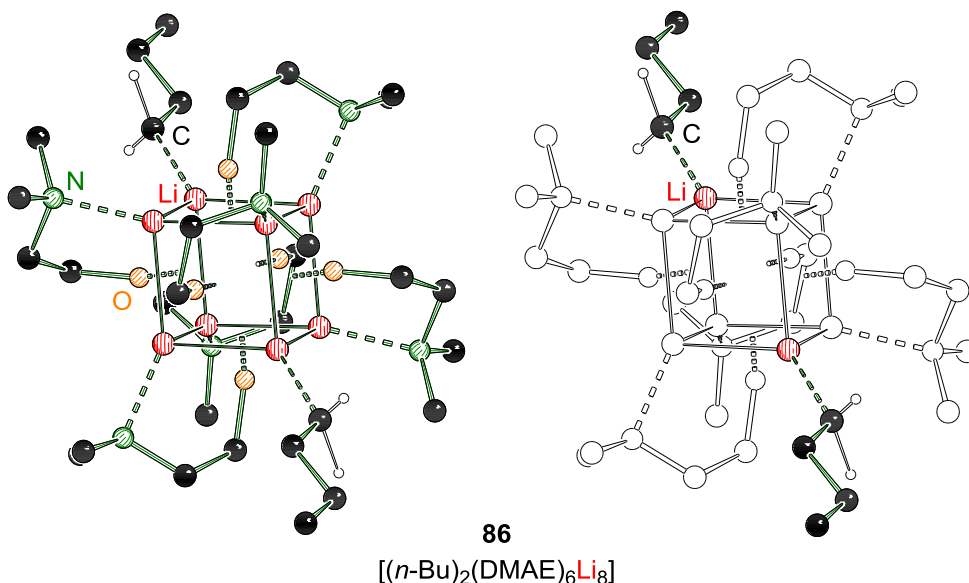
LOCHMANN zeigte schon 1966, dass die bimetallischen Systeme aus Natrium- bzw. Kalium-*tert*-butanolat und Butyllithium reaktiver waren als deren monometallische lithiumhaltige Mischung.<sup>[10]</sup> Jedoch besitzen auch Kombinationen aus Lithiumalkyl und -alkoholat superbasische Eigenschaften, wie unter anderem von NARITA *et al.* oder FORT, CAUBÈRE und GROS veröffentlicht wurde.<sup>[67–69]</sup>



**Schema 5-4:** Reaktionsverhalten von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in Anwesenheit von Organolithiumverbindungen oder der Lochmann-Schlosser-Base.

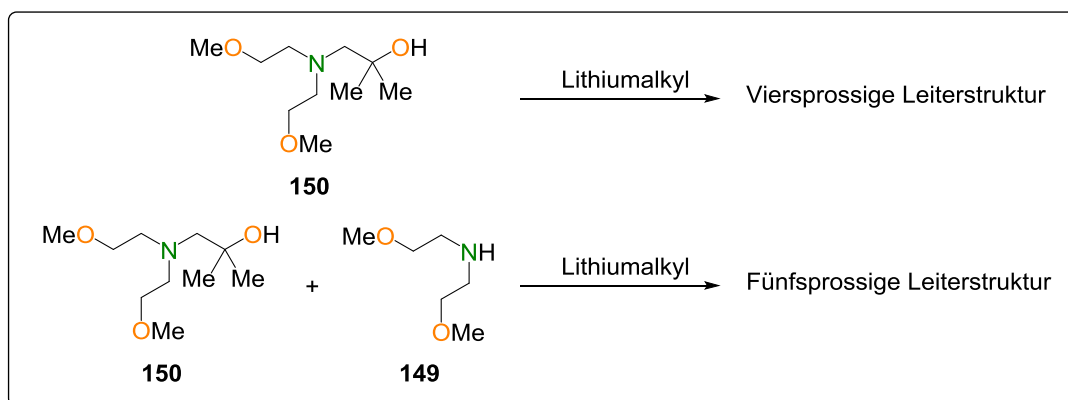
Die Reaktivitätsstudien der neuartigen Mischungen zeigten bei der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), welches im Rahmen dieser Arbeit als Testsystem verwendet wurde (Schema 5-4), sehr unterschiedliche Ergebnisse. So wurde mit monometallischen Mischungen unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht die gewünschte selektive Bildung des thermodynamischen Produkts (**K**) erreicht. Stattdessen wurde keine Produktbildung beobachtet, oder unter geringem Umsatz das kinetische Produkt (**J**) bzw. ein Produktgemisch isoliert. Dies war abhängig vom eingesetzten Alkoholat.

Dass die Kombination von Li-DMAE (**29**) und *n*-Butyllithium superbasische Eigenschaften besitzt, ist literaturbekannt.<sup>[67,69]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, ein Aggregat von  $[(n\text{-Bu})_2(\text{DMAE})_6\text{Li}_8]$  (**86**) zu isolieren und röntgenkristallographisch zu untersuchen, welches alle Komponenten des Systems beinhaltet (siehe Abb. 5-4). Das Besondere an dieser Struktur ist, dass es sich nicht nur um eine mögliche reaktive Spezies handelt, sondern dass „monomeres *n*-Butyllithium“ Bestandteil des Aggregats ist. Der Begriff „Monomer“ wird hier verwendet, da nur ein Kohlenstoff-Lithium-Kontakt besteht. Dabei wird das Alkoholat **56** als Ligand für das entsprechende Lithiumzentrum betrachtet. Seine Sauerstoffzentren tragen einen hohen negativen Anteil, sodass das Alkoholat **56** zu einem sehr guten sterischen Liganden wird. Aufgrund dieser Sterik wird das Carbanion so gut abgeschirmt, dass es als „Monomer“ vorliegen kann und damit das erste „*n*-Butyllithium-Monomer“ darstellt.

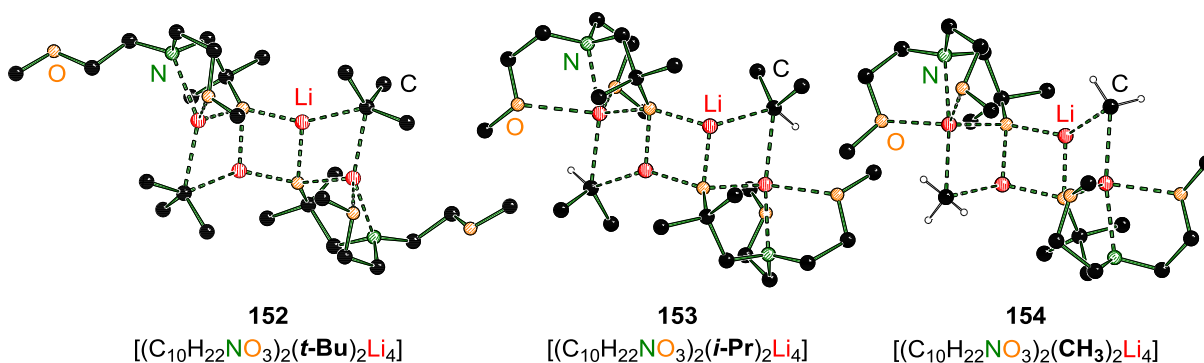


**Abb. 5-4:** Molekülstruktur im Festkörper von **86**. Rechts ist das „monomere *n*-Butyllithium“ noch einmal hervorgehoben.

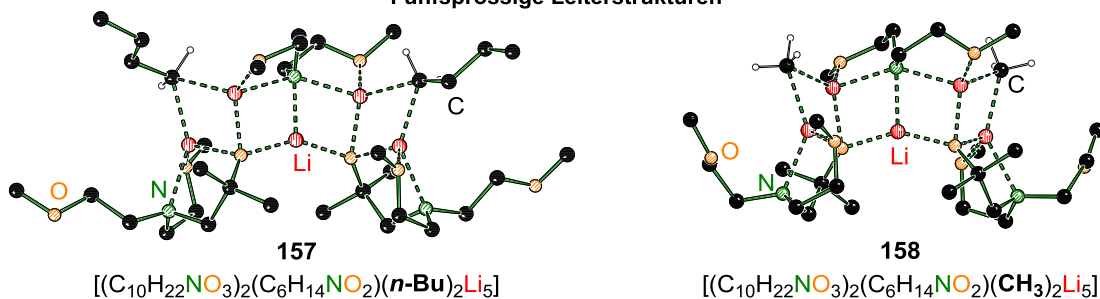
Es wurde nicht nur eine mögliche monometallische reaktive Spezies von  $[(n\text{-Bu})_2(\text{DMAE})_6\text{Li}_8]$  (**86**) isoliert, sondern auch fünf weitere sogenannte Leiterstrukturen (**152-154**, **157**, **158**) aus dem Aminoalkohol **150**. Diese Leiterstrukturen beinhalten alle eingesetzten Komponenten: Alkoholat und Lithiumalkyl, sowie im Fall der fünfzprossigen Leitern **157** und **158** auch das Amin **149**, wie in Schema 5-5 zu sehen ist.



#### Viersprossige Leiterstrukturen



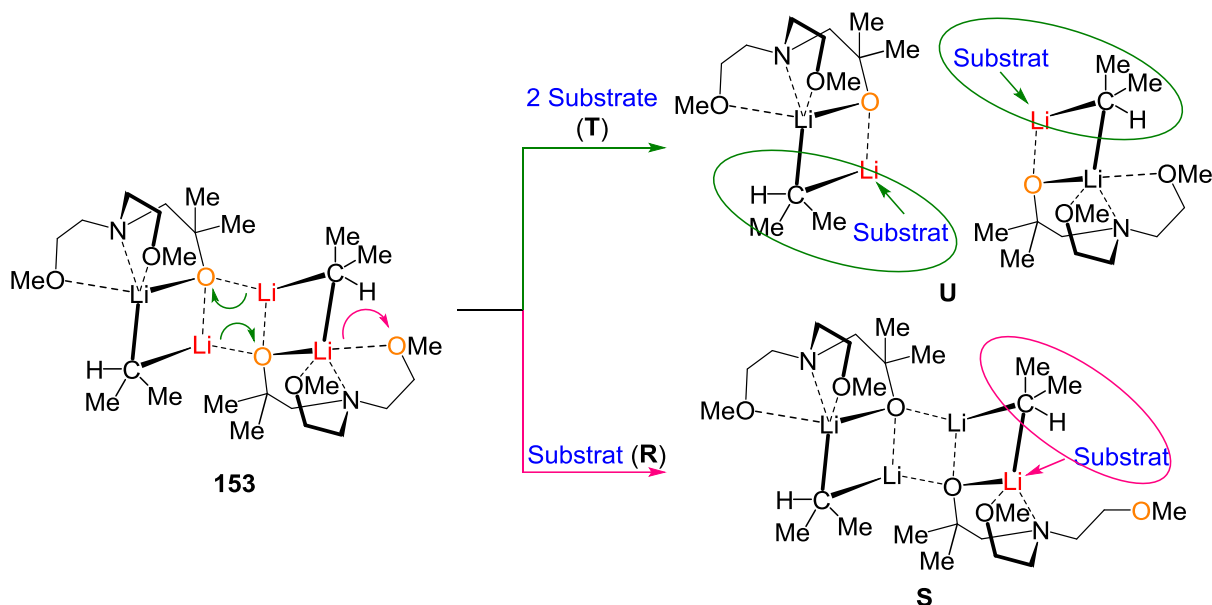
#### Fünfzprossige Leiterstrukturen



**Schema 5-5:** Darstellung der vier- und fünfzprossigen Leiterstrukturen **152-154**, **157** und **158**.

Zwar konnte durch den Einsatz dieser Gemische keine Deprotonierung des Testsystems **26** beobachtet werden, der Struktur nach haben diese Aggregate jedoch das Potential eine

reaktive Spezies darzustellen. Durch das Ablösen der äußeren Methoxygruppen in Verbindung **153** und **154** oder das mittige Aufbrechen der Leiter, wie es STROHMANN und GESSNER schon postulierten,<sup>[44]</sup> könnten Koordinationsstellen für ein Substrat geschaffen werden. Durch die räumliche Nähe des Carbanions kann daraufhin die Deprotonierung erfolgen. Die möglichen Mechanismen zur Vorkoordination des Substrats sind in Schema 5-6 veranschaulicht.

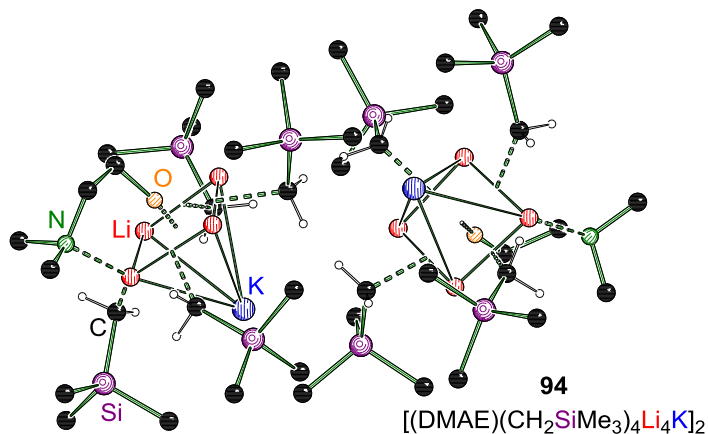
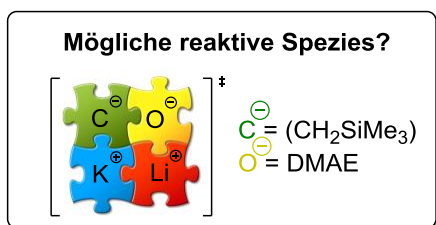


**Schema 5-6:** Mögliche Mechanismen zur Vorkoordination eines Substrats an die mögliche reaktive Spezies **153**.

Im Gegensatz zu den monometallischen Systemen zeigte eine Kombination aus Natriumalkoholat bzw. -silanolat und Organolithiumverbindung im Bezug auf die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eine höhere Reaktivität. Es konnte nicht nur ein deutlich höherer Umsatz erzielt werden, sondern auch die Selektivität der Reaktion verbesserte sich gravierend. Eine bimetallische, natriumhaltige reaktive Spezies konnte nicht kristallisiert werden. Die gebildeten Aggregate müssen durch das größere und damit weichere Natriumzentrum in Kombination mit dem kleinen, harten Lithiumzentrum und den entsprechenden Gegenionen weitaus reaktiver sein als die monometallischen Spezies.

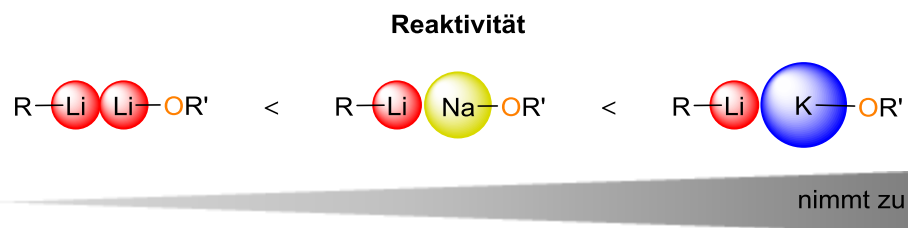
Wurden die Kaliumalkoholate in Verbindung mit einem Lithiumalkyl eingesetzt, war wiederum eine Reaktivitätssteigerung zu beobachten. Durch das größere und damit weichere Kaliumzentrum wird die Reaktivität der entstehenden Aggregate abermals erhöht. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine Molekülstruktur im Festkörper zu isolieren und zu charakterisieren, welche über alle vier Komponenten verfügt: Lithium, Kalium, Alkoholat und

Carbanion. Abb. 5-5 zeigt Verbindung **94**. Die Grundstruktur bilden zwei gegeneinander verdrehte quadratische Pyramiden, deren Grundflächen aus Lithiumzentren bestehen. Die Spitze bildet jeweils ein Kaliumzentrum. An dieses könnte ein Substrat koordinieren, welches dann von einem der vier benachbarten Carbanionen deprotoniert werden könnte. Diese mögliche reaktive Spezies **94** ist neben den Aggregaten **43**<sup>[89]</sup> und **44**<sup>[90]</sup> die erst dritte bimetallische Molekülstruktur, welche von einer superbasischen Vier-Komponenten-Mischung röntgenkristallographisch untersucht werden konnte.



**Abb. 5-5:** Molekülstruktur einer möglichen reaktiven Spezies im Festkörper (**94**).

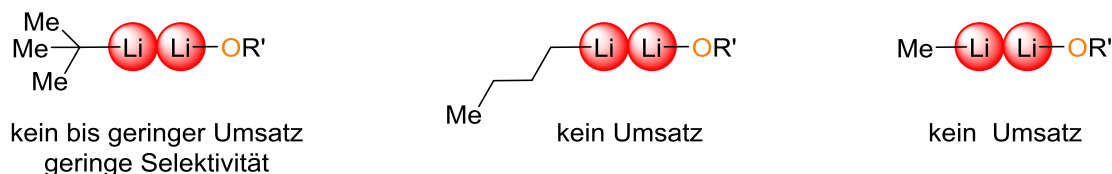
Es ist festzuhalten, dass im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Alkalimetallgegenionen des Alkoholats verwendet wurden. In Kombination mit einer Organolithiumverbindung wurden somit eine monometallische Li–Li-Spezies und die bimetallischen Li–Na- und Li–K-Systeme auf ihre Fähigkeit untersucht, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zu deprotonieren. Die Reaktivität der verschiedenen Mischungen nahm stark zu, wenn das Gegenion größer und damit weicher wurde. Eine monometallische Li–Li-Spezies besaß die geringste Reaktivität. Gesteigert wurde sie durch den Einsatz der bimetallischen Mischung aus Lithiumalkyl und Natriumalkoholat. Die vergleichsweise höchste Reaktivität konnte durch den Einsatz der bimetallischen Li–K-Spezies erzielt werden. Dies ist schematisch in Abb. 5-6 zusammengefasst.



**Abb. 5-6:** Trend der Reaktivität von einer Organolithiumverbindung in Kombination mit einem Alkalimetallalkoholat.

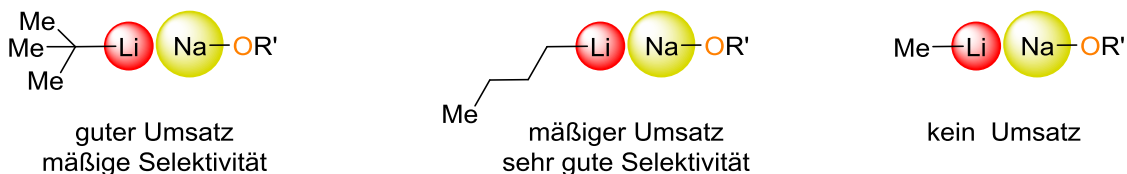
### Variation der Organolithiumverbindung (R')

Nicht nur die Wahl des Alkoholats und seines Gegenions hatte Einfluss auf die Reaktivität der neuartigen Systeme, sondern auch die Art der Organolithiumverbindung. Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden nur der Einsatz der Lithiumalkyle *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium und Methyllithium näher diskutiert. Auch werden zunächst nur die Ergebnisse der Reaktionen vorgestellt, welche in THF durchgeführt wurden.



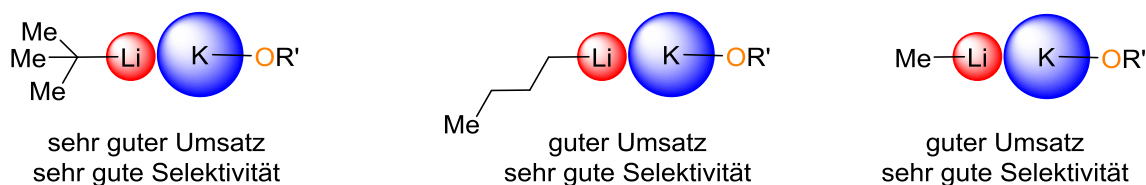
**Abb. 5-7:** Übersicht der Reaktivitäten verschiedener monometallischer Spezies.

Wurde eine monometallische Mischung zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) eingesetzt, stellte *tert*-Butyllithium die beste Wahl dar, auch wenn die erhaltenen Ergebnisse nicht den Erwartungen entsprachen. Wurden die sterisch weniger anspruchsvollen Lithiumalkyle *n*-Butyllithium oder Methyllithium als zweite Komponente der neuartigen Systeme eingesetzt, konnte keine Produktbildung beobachtet werden.



**Abb. 5-8:** Übersicht der Reaktivitäten verschiedener bimetallischer, natriumhaltiger Spezies.

Wurde eine bimetallische Mischung aus Natriumalkoholat und Organolithiumverbindung eingesetzt, konnte auch hier keine Produktbildung beobachtet werden, wenn Methyllithium Teil der Reaktionsmischung war. In Anwesenheit von *tert*-Butyllithium wurde in Kombination mit den meisten eingesetzten Aminoalkoholaten ein sehr guter Umsatz des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) erzielt. Die Produktbildung verlief jedoch nicht vollständig selektiv, sodass ein Produktgemisch erhalten wurde, welches bis zu 30% nicht gewünschtes kinetisches Produkt **62** enthielt. Der Einsatz von *n*-Butyllithium und einem Natriumalkoholat, ausgenommen Na-DMAE (**83**) (kein Umsatz), führte zwar zu einem geringeren Umsatz des Testsystems **26** (maximal 80%), jedoch verlief die Reaktion in allen Fällen selektiv zugunsten des gewünschten thermodynamischen Produkts **63**.



**Abb. 5-9:** Übersicht der Reaktivitäten verschiedener bimetallischer, kaliumhaltiger Spezies.

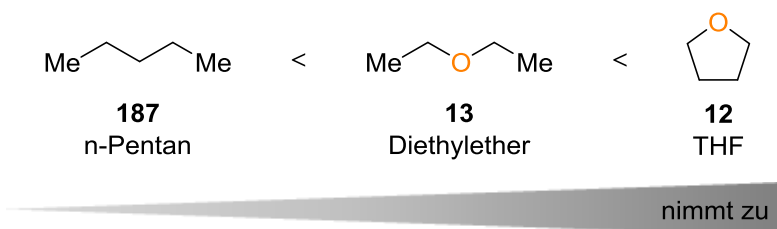
In Anwesenheit eines Kaliumalkoholats ist die Wahl der Organolithiumverbindung nur noch geringfügig entscheidend. Unabhängig von der Art des Lithiumalkyls wird selektiv das gewünschte Produkt **63** erhalten. Einzig der Umsatz sinkt leicht, wenn anstelle des *tert*-Butyllithiums die kleineren Lithiumalkyle *n*-Butyllithium oder Methyllithium als zweite Komponente der neuartigen Mischung verwendet werden.

Festzuhalten ist, dass eine selektive Produktbildung bei gutem Umsatz in Anwesenheit eines Natriumalkoholats nur mit *n*-Butyllithium erreicht werden konnte. Wird als zweite Komponente ein Kaliumalkoholat verwendet, wird mit allen Lithiumalkylen eine gute Selektivität erreicht, der Umsatz ist jedoch in Anwesenheit von *tert*-Butyllithium am höchsten.

### Variation des Lösungsmittels

Ein Faktor, der einen sehr entscheidenden Einfluss auf die Reaktion ausübt, ist die Wahl des Lösungsmittels. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins (**26**) in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt: THF, Diethylether und *n*-Pentan. Die Reaktivität der neuartigen Systeme war je nach Solvens sehr unterschiedlich.

#### Reaktivität der neuartigen Systeme abhängig vom Lösungsmittel



**Abb. 5-10:** Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität der neuartigen Systeme.

Unter denselben Reaktionsbedingungen wurden in THF bessere Ergebnisse erhalten als in Diethylether, wobei die Reaktionen in *n*-Pentan nochmals schlechter abliefen. Die synthetisierten Alkalimetallalkoholate lösten sich schlecht in dem unpolaren Lösungsmittel. Aus diesem Grund stand nicht genügend Natrium- oder Kaliumalkoholat für die reaktive Spezies zur Verfügung, um das Testsystem **26** in ausreichenden Mengen zu deprotonieren. Der

Einsatz von Aminoalkoholaten mit zusätzlichen koordinierenden Gruppen sollte die Löslichkeit der Salze erhöhen. Den Ergebnissen nach zu urteilen hat dies in einigen Fällen auch den gewünschten Effekt erbracht, da hier sowohl der Umsatz sowie auch die Selektivität der Reaktion gesteigert werden konnte. Um diese These zu belegen, müssten jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

## Resümee

Zusammenfassend zeigten alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten neuartigen Aminoalkohole als Natrium- oder Kaliumalkoholate in Kombination mit einer Organolithiumverbindung superbasische Eigenschaften. Dabei beeinflussten viele Faktoren die Reaktivität, wie etwa die Wahl des Metalls oder des Lithiumalkyls, die Art des Lösungsmittels und natürlich auch die Beschaffenheit des Aminoalkoholats. Es scheint, dass der Einsatz von zusätzlichen koordinierenden Gruppen von Vorteil für die Reaktion ist. Durch die zusätzliche Aminogruppe wird die Aufreinigung des Substrats erleichtert, wenn es selber über keine Aminfunktion verfügt. Der Einsatz von Kaliumalkoholaten führte zur Bildung von sehr reaktiven Aggregaten, welche das Testmolekül *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in gewünschter Position selektiv deprotonierten konnten. Die Kombination aus *tert*-Butyllithium und Kaliumalkoholat wurde des Weiteren erfolgreich in der Deprotonierung von Ferrocen (**175**), *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) und 2-Methylanisol (**53**) eingesetzt.

## 6 Experimentalteil

### 6.1 Arbeits- und Messtechnik

#### 6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

##### 6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre.

##### 6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganylanen verwendeten Lösungsmittel Toluol, *n*-Pentan, Diethylether und THF wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

##### 6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma Aldrich GmbH*. Das für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel Chloroform-*d*<sup>1</sup> war ein Produkt der Firma *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

##### 6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Verwendet wurde der Kugelrohrverdampfer B-585 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

## 6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

### 6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

#### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (600 MHz, 400 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*<sup>1</sup> (CHCl<sub>3</sub>,  $\delta = 7.26$ ), Benzol-*d*<sup>6</sup> (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H,  $\delta = 7.16$ ); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Integration bestimmt.

#### *<sup>13</sup>C-NMR-Spektren*

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (151 MHz, 101 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*<sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 77.4$ ), Benzol-*d*<sup>6</sup> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta = 128.4$ ); Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt (<sup>1</sup>H)} aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

#### *<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren*

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (119 MHz, 79 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*<sup>1</sup>, Benzol-*d*<sup>6</sup>, externer Standard: Tetramethylsilan [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,  $\delta = 0.0$ ]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt (<sup>1</sup>H)} aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = quartett, m = Multipllett, br = breites Signal.

Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C<sub>ipso</sub> = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C<sub>ortho</sub> = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C<sub>meta</sub> = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C<sub>para</sub> = Kohlenstoffatom in *para*-Position.

### 6.1.2.2 Massenspektrometrie

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*, HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgende Temperaturprogramme lagen zugrunde; Methode A: [80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min]; Methode B: [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten

der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde ( $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ).

### 6.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Oxford Diffraktometer: CrysAlis CCD der Firma *Oxford Diffraction Ltd.* Die Sammlung und Verarbeitung der Daten wurde mit Hilfe folgender implementierter Programme durchgeführt: CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung); CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und Verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Bruker Diffraktometer: *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon100* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle  $1\mu\text{S}$  Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*. Die Sammlung und Verarbeitung der Daten erfolgt mit Hilfe folgender Programme: *APEX3 Suite* (v2016.9-0) und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*.

Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen *SHELXS*<sup>[117]</sup> oder *SHELXT*,<sup>[118]</sup> die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*.<sup>[119]</sup> Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX2*.<sup>[100]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Tabellen der Atomkoordinaten finden sich im elektronischen Anhang:  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL97*-Programms verwendet mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  für  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  und  $\text{C}_{\text{aromat}}$ . und mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$  für  $\text{CH}_3$ . Die Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im elektronischen Anhang. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form:

$$-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}].$$

Die übrigen Wasserstoffatome der gemessenen Verbindungen wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde jeweils durchgeführt.

Die Einkristalle der metallierten Spezies wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*<sup>[120]</sup> unter einem *SMZI270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf

einem *MicroMount*, *MicroLoop* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen* montiert und anschließend zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und gemessen. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn PROF. DR. C. STROHMANN, Herrn DR. C. Golz und mir durchgeführt.

#### **6.1.2.4 Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen**

**86** Die Wasserstoffatome H1A und H1B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**87** Die Wasserstoffatome H18A, H18B, H18C, H19A, H19B, H19C wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**90** Die Wasserstoffatome H1A, H1B, H5A, H5B, H9A, H9B, H13A und H13B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**91** Die Wasserstoffatome H1A, H1B, H5A, H5B, H25A, H25B, H29A und H29B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**94** Die Wasserstoffatome H5A, H5B, H9A, H9B, H13A, H13B, H17A, H17B, H25A, H25B, H29A, H29B, H33A, H33B, H37A und H37B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**147** Die Wasserstoffatome H3 und H4 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**153** Die Wasserstoffatome H21A und H24A wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**154** Die Wasserstoffatome H21A, H21B, H21C, H22A, H22B und H22C wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**157** Die Wasserstoffatome H11A, H11B, H21A und H21B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**158** Die Wasserstoffatome H11A, H11B, H18A und H18B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

**165** Die Wasserstoffatome H2 und H3 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Die übrigen Wasserstoffatome der gemessenen Verbindungen wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde jeweils durchgeführt.

### 6.1.2.5 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d) angefertigt. Genutzt wurde die Version G09, Revision E.01,<sup>[121]</sup> mit den DFT-Funktionalen RM062X und B3LYP.

Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte, wenn nicht anders angegeben, keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktkorrekturen (ZPE) umgerechnet, wenn nicht anders angegeben, und in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V. 4.3.*<sup>[122]</sup>

### Farblegende für Molekeldarstellungen

 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)	 Lithium (0.7/0/0)
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Stickstoff (0/0.4/0)
 Sauerstoff (1/0.2/0)	 Silicium (0.6/0/0.6)
 Kalium (0.3/0.3/1)	

RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

### 6.1.2.6 Umrechnungsfaktoren

#### ***N,N*-Dimethylbenzylamin (26):**

Edukt (26): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0975 = „wahre“ Fläche

Benzylsubst. Prod. (63): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0436 = „wahre“ Fläche

*Ortho*-subst. Prod. (62): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0569 = „wahre“ Fläche

#### **Ferrocen (175):**

Edukt (175): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.1220 = „wahre“ Fläche

Monosubst. Prod. (177): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0622 = „wahre“ Fläche

Disubst. Prod. (178): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0533 = „wahre“ Fläche

***N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (176)**

Edukt (**176**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.1080 = „wahre“ Fläche

Disubst. Prod. (**183**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0789 = „wahre“ Fläche

**2-Methylanisol**

Edukt (**53**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0200 = „wahre“ Fläche

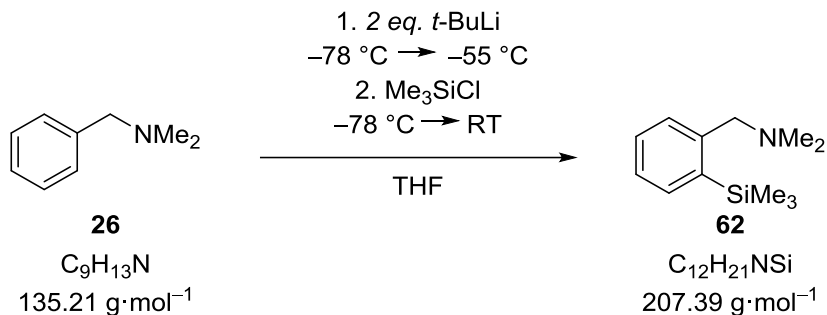
Benzylsubst. Prod. (**185**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0150 = „wahre“ Fläche

Disubst. Prod. (**186**): Fläche(Integration TIC-Chromatogramm) · 0.0115 = „wahre“ Fläche

## 6.2 Synthesevorschriften

### 6.2.1 Lithiierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in *ortho*-Position

#### 6.2.1.1 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *tert*-Butyllithium



Es wurden 30 mL THF in einem Kolben vorgelegt und anschließend unter Rühren 2.05 mL (13.7 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) hinzugegeben. Es wurde auf -78 °C gekühlt und 16.1 mL ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 27.4 mmol, 2.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan zugegeben. Die Lösung wurde über 1.5 h gerührt und färbte sich dunkelrot. Dabei wurde der Reaktionsansatz langsam auf -55 °C erwärmt. Vor Zugabe von 3.53 mL (27.4 mmol, 2.0 eq.) Trimethylchlorosilan wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1.5 h auf Raumtemperatur auf. Aus der gelben Lösung fiel ein weißer Feststoff aus, sodass diese milchig weiß erschien. Die Reaktionsmischung wurde mit verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 3 x 50 mL) extrahiert und die gesammelten wässrigen Phasen mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (90 °C, Druck  $5.3 \cdot 10^{-1}$  mbar) gereinigt. Das Produkt *N,N*-Dimethyl-1-(2-(trimethylsilyl)phenyl)methanamin (**62**) (1.91 g, 9.2 mmol, 67%) wurde als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

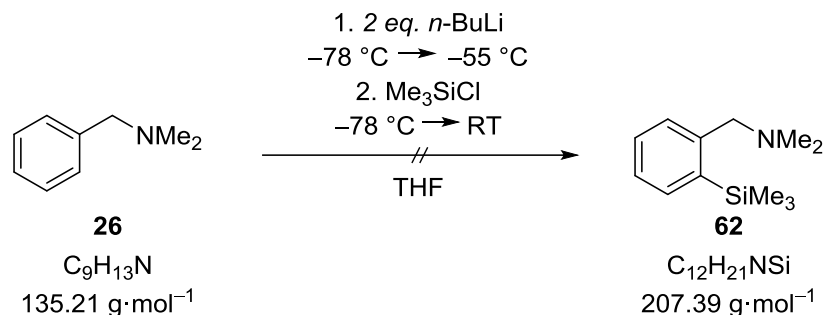
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.35$  [s, 9H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.24 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.55 [s, 2H; Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>], 7.22-7.52 [m, 4H; *H*<sub>ortho</sub>, *H*<sub>meta</sub>, *H*<sub>para</sub>].

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.5$  [3C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.4 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.5 [1C; NMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 126.2 [2C; *C*<sub>para</sub>, *C*<sub>ortho</sub>], 128.9 [1C; *C*<sub>meta</sub>], 129.0 [1C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC<sub>meta</sub>], 134.8 [1C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>ortho</sub>], 138.8 [1C; *C*<sub>ipso</sub>].

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.6$  [1Si; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**GC/EI-MS** [80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min], (70 eV,  $t_R = 7.67$  min)  $m/z$  (%): 207 (16) [ $M^+$ ], 192 (49) [ $(M-CH_3)^+$ ], 164 (11) [ $C_{10}H_{16}Si^+$ ], 134 (19) [ $C_9H_{12}N^+$ ], 58 (100) [ $C_3H_8N^+$ ].

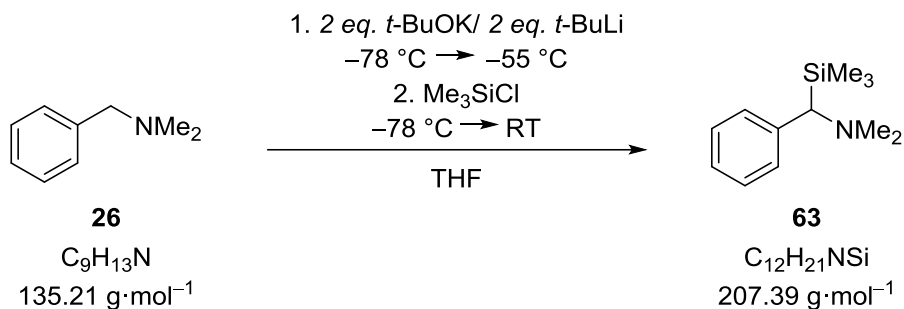
### 6.2.1.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit *n*-Butyllithium



Es wurden 2 mL THF vorgelegt und anschließend unter Rühren 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) hinzugegeben. Es wurde auf -78 °C gekühlt und 0.59 mL ( $c = 2.5$  mol·L<sup>-1</sup>, 1.48 mmol, 2.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan zugegeben. Die Lösung wurde über 1 h gerührt. Dabei wurde der Reaktionsansatz langsam auf -55 °C erwärmt. Vor Zugabe von 0.19 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1.5 h auf Raumtemperatur auf. Aus der Lösung fiel ein weißer Feststoff aus, sodass diese milchig weiß erschien. Die Reaktionsmischung wurde mit 3 mL verdünnter HCl ( $c = 1$  mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 2 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde reisoliertes Edukt erhalten. Eine Produktbildung von **62** konnte nicht festgestellt werden.

## 6.2.2 Lithiierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in benzylicher Position mit Hilfe der Lochmann-Schlosser-Base

### 6.2.2.1 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit der Lochmann-Schlosser-Base unter Einsatz von *tert*-Butyllithium



Eine Lösung aus 2.05 mL (13.7 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und 3.07 g (27.4 mmol, 2.0 eq.) Kalium-*tert*-butanolat (**5**) in 30 mL THF wurde unter Rühren bei -78 °C mit 16.1 mL ( $c = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 27.4 mmol, 2.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan versetzt. Nach einstündigem Rühren bei -78 °C wurde das dunkelrote Reaktionsgemisch mit 3.00 g (27.6 mmol, 2.0 eq.) Trimethylchlorsilan versetzt. Die Mischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit verdünnter Salzsäure ( $c = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 3 x 50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem Kaliumhydroxid auf einen pH-Wert von 13 eingestellt und mit Diethylether extrahiert (3 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das schwach gelbe Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 80 °C, Druck  $5.3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ ) gereinigt. Das benzyl-substituierte Produkt *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (**63**) wurde als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 2.45 g, 11.8 mmol, 86%).

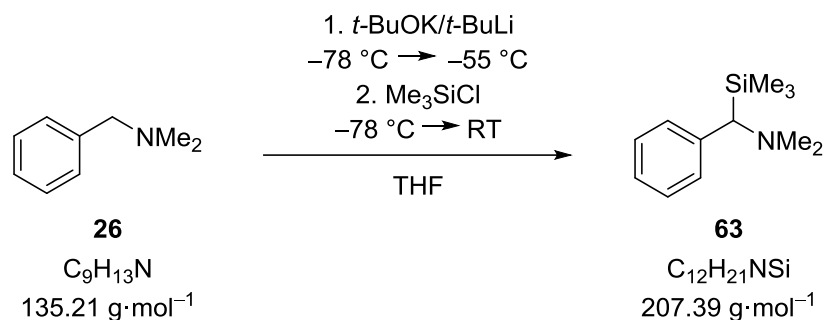
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.25 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  [s, 9H; CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.30 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.74 [s, 1H; CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.20-7.32 [m, 5H;  $H_{\text{ortho}}$ ,  $H_{\text{meta}}$ ,  $H_{\text{para}}$ ].

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.64 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.0$  [3C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 48.0 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 69.2 [1C; CCHN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 129.3 [5C,  $C_{\text{ortho}}$ ,  $C_{\text{meta}}$ ,  $C_{\text{para}}$ ].

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.6$  (1Si; Si).

**GC/EI-MS** [[80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min], (70 eV,  $t_R = 7.25$  min)  $m/z$  (%): 207 (4) [M<sup>+</sup>], 192 (10) [(M–CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 164 (1) [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Si<sup>+</sup>], 134 (100) [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup>].

### 6.2.2.2 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente der Lochmann-Schlosser-Base zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) unter Einsatz von *tert*-Butyllithium

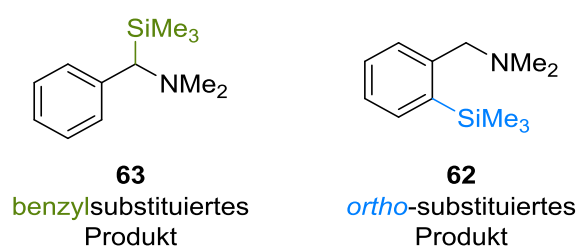


**Tab. 6.1:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens ( $V$ ), bzw. der Masse ( $m$ ) und der Stoffmenge ( $n$ ).

Nr.	<i>t</i> -BuOK ( <b>5</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	$m/\text{mg}$	$n/\text{mmol}$	eq.	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$	eq.
1	166	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	83	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	166	1.48	2.0	0.67	0.88	1.2
4	83	0.74	1.0	0.67	0.88	1.2
5	42	0.37	0.5	0.67	0.88	1.2
6	83	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei –78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie Kalium-*tert*-butanolat (**5**) zugegeben (Menge s. Tab. 6.1). Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.1)

wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.47 mL (2.96 mmol, 5.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

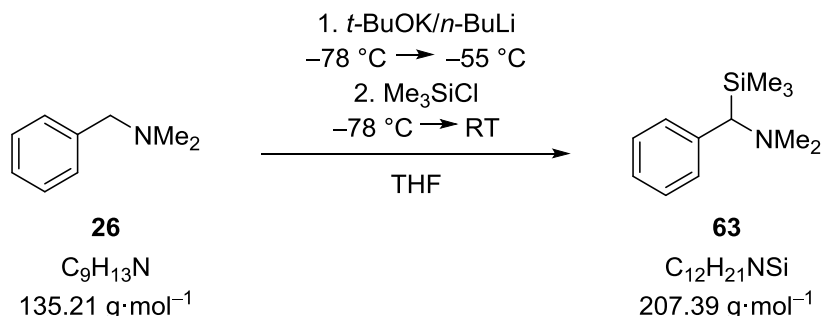


Tab. 6.2 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.2:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	100	100:0
2	95	91:9
3	34	100:0
4	80	92:8
5	24	100:0
6	18	100:0

### 6.2.2.3 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente der Lochmann-Schlosser-Base zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) unter Einsatz von *n*-Butyllithium

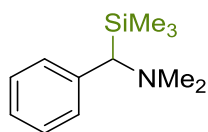


**Tab. 6.3:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *n*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), bzw. der Masse (*m*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	<i>t</i> -BuOK			<i>n</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	166	1.48	2.0	0.59	1.48	2.0
2	83	0.74	1.0	0.59	1.48	2.0
3	166	1.48	2.0	0.35	0.88	1.2
4	83	0.74	1.0	0.35	0.88	1.2
5	42	0.37	0.5	0.35	0.88	1.2
6	83	0.74	1.0	0.15	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie Kalium-*tert*-butanolat (**5**) zugegeben (Menge s. Tab. 6.3). Nach Zugabe einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan ( $c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.3) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt

und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgendes Produkt des eingesetztenamins konnte erhalten werden:



**63**  
benzylsubstituiertes  
Produkt

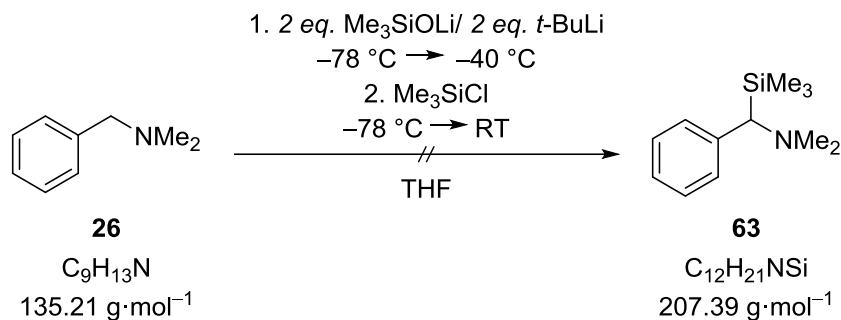
Tab. 6.4 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.4:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und *n*-BuLi. Die analytischen Daten des Produktes **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	35	100:0
2	29	100:0
3	22	100:0
4	22	100:0
5	18	100:0
6	16	100:0

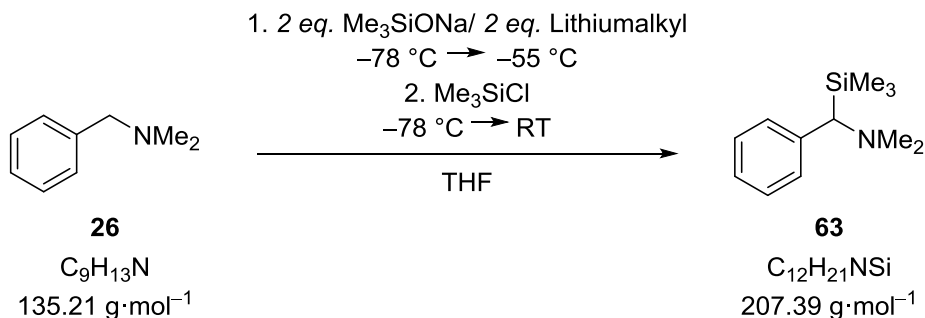
## 6.2.3 Trimethylsilanolate in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.3.1 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithiumtrimethylsilanolat (**65**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium in THF



Es wurden 142 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) Lithiumtrimethylsilanolat (**65**) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei -78 °C zugegeben. Das Lithiumsilanolat löste sich nicht vollständig. Nach Zugabe von 0.78 mL ( $c = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 1.48 mmol, 2.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan wurde 1 h gerührt, wobei sich die gelbe Reaktionslösung bis auf -40 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es konnte nur reisoliertes Edukt identifiziert werden. Die gewünschte Produktbildung blieb aus.

**6.2.3.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Natriumtrimethylsilanolat (66) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**

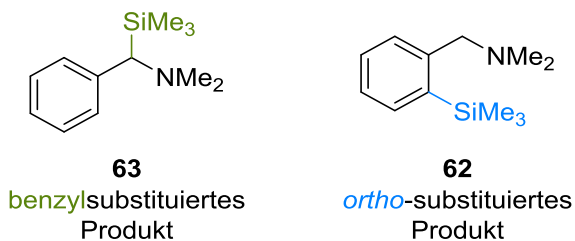


**Tab. 6.5:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.14	1.48	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.48	1.48	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.74	1.48	2.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 1.48 mL (*c* = 1.0 mol · L<sup>-1</sup>, 1.48 mmol, 2.0 eq.) einer Natriumtrimethylsilanolat-Lösung (**66**) in THF zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.5) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die orange bis dunkelrote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

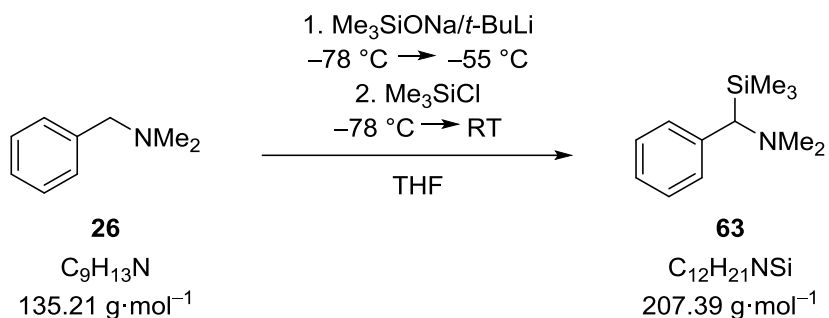


Tab. 6.6 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.6:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natriumtrimethylsilanolat (**66**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	96	71:29
2	100	85:15
3	100	92:8
4	1	100:0
5	100	92:8
6	2	38:62
7	7	42:58

**6.2.3.3 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natriumtrimethylsilanolat (66) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**

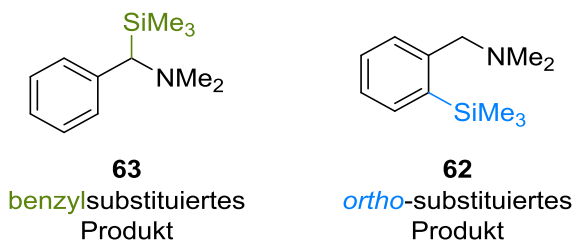


**Tab. 6.7:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natriumtrimethylsilanolat (66) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (V) und der Stoffmenge (n).

Nr.	Me <sub>3</sub> SiONa (66)			<i>t</i> -BuLi		
	V/mL	n/mmol	eq.	V/mL	n/mmol	eq.
1	1.48	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	0.74	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	1.48	1.48	2.0	0.47	0.89	1.2
4	0.74	0.74	1.0	0.47	0.89	1.2
5	0.37	0.37	0.5	0.47	0.89	1.2
6	0.74	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), sowie Natriumtrimethylsilanolat-Lösung (66) in THF ( $c = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.7) zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.7) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit

Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

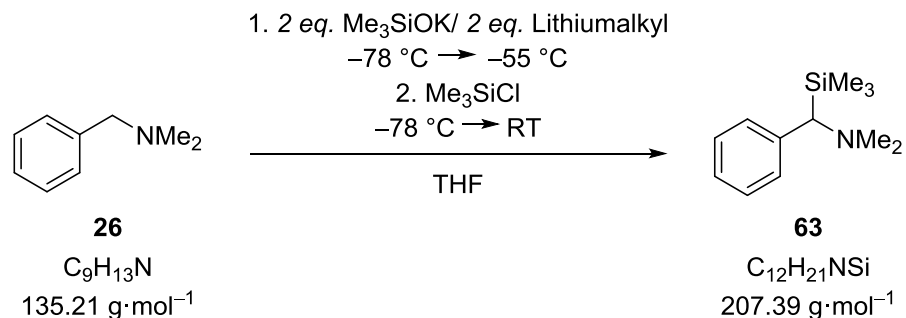


Tab. 6.8 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.8:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Natriumtrimethylsilanolat (**66**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	96	71:29
2	67	70:30
3	48	97:13
4	54	80:20
5	51	69:31
6	15	100:0

**6.2.3.4 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kaliumtrimethylsilanolat (67) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**

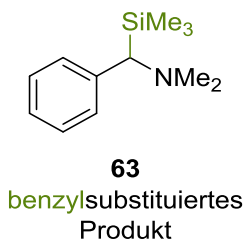


**Tab. 6.9:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.14	1.48	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.48	1.48	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.74	1.48	2.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 0.74 mL ( $c = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 1.48 mmol, 2.0 eq.) einer Kaliumtrimethylsilanolat-Lösung (**67**) in THF zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.5) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

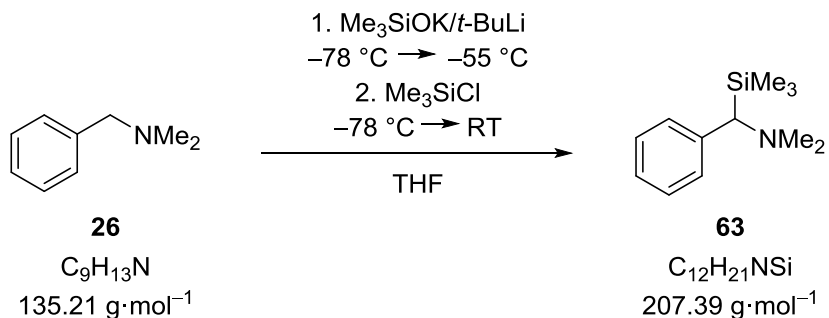


Dies ist noch einmal der Übersichtlichkeit halber in Tab. 6.10 gezeigt.

**Tab. 6.10:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	100	100:0
3	100	100:0
4	30	100:0
5	100	100:0
6	100	100:0
7	100	100:0

**6.2.3.5 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kaliumtrimethylsilanolat (67) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**

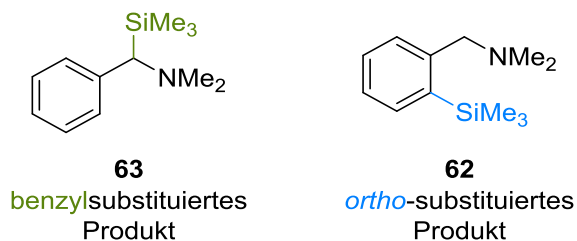


**Tab. 6.11:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kaliumtrimethylsilanolat (67) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (V) und der Stoffmenge (n).

Nr.	Me <sub>3</sub> SiOK (67)			<i>t</i> -BuLi		
	V/mL	n/mmol	eq.	V/mL	n/mmol	eq.
1	0.74	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	0.37	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	0.74	1.48	2.0	0.47	0.89	1.2
4	0.37	0.74	1.0	0.47	0.89	1.2
5	0.19	0.37	0.5	0.47	0.89	1.2
6	0.37	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), sowie Kaliumtrimethylsilanolat-Lösung (67) in THF ( $c = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) zugegeben (Menge s. Tab. 6.7). Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.7) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit

Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

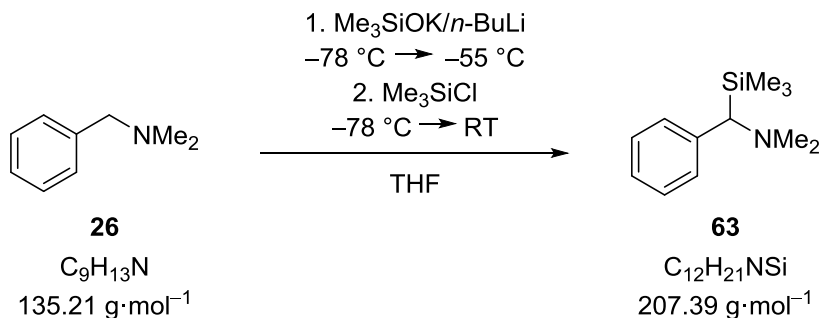


Tab. 6.12 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.12:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	100	97:3
3	52	100:0
4	81	100:0
5	26	100:0
6	34	100:0

**6.2.3.6 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kaliumtrimethylsilanolat (67) in Kombination mit *n*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**

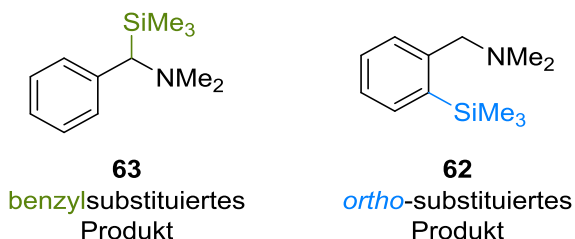


**Tab. 6.13:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kaliumtrimethylsilanolat (67) und *n*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (V) und der Stoffmenge (n).

Nr.	Me <sub>3</sub> SiOK (67)			<i>n</i> -BuLi		
	V/mL	n/mmol	eq.	V/mL	n/mmol	eq.
1	0.74	1.48	2.0	0.59	1.48	2.0
2	0.37	0.74	1.0	0.59	1.48	2.0
3	0.74	1.48	2.0	0.35	0.88	1.2
4	0.37	0.74	1.0	0.35	0.88	1.2
5	0.19	0.37	0.5	0.35	0.88	1.2
6	0.37	0.74	1.0	0.15	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), sowie Kaliumtrimethylsilanolat-Lösung (67) in THF ( $c = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) zugegeben (Menge s. Tab. 6.13). Nach Zugabe einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan ( $c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.13) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit

Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:



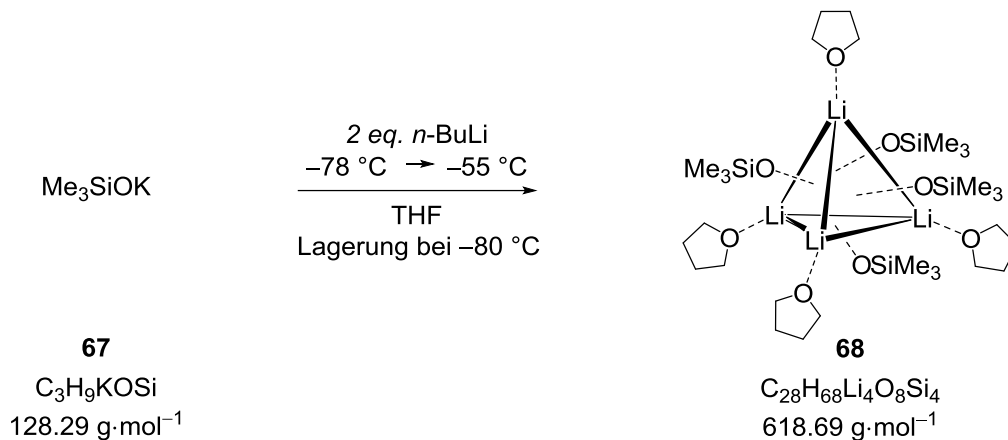
Tab. 6.12 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.14:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) und *n*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	29	100:0
3	100	95:5
4	14	100:0
5	25	100:0
6	0	-:-

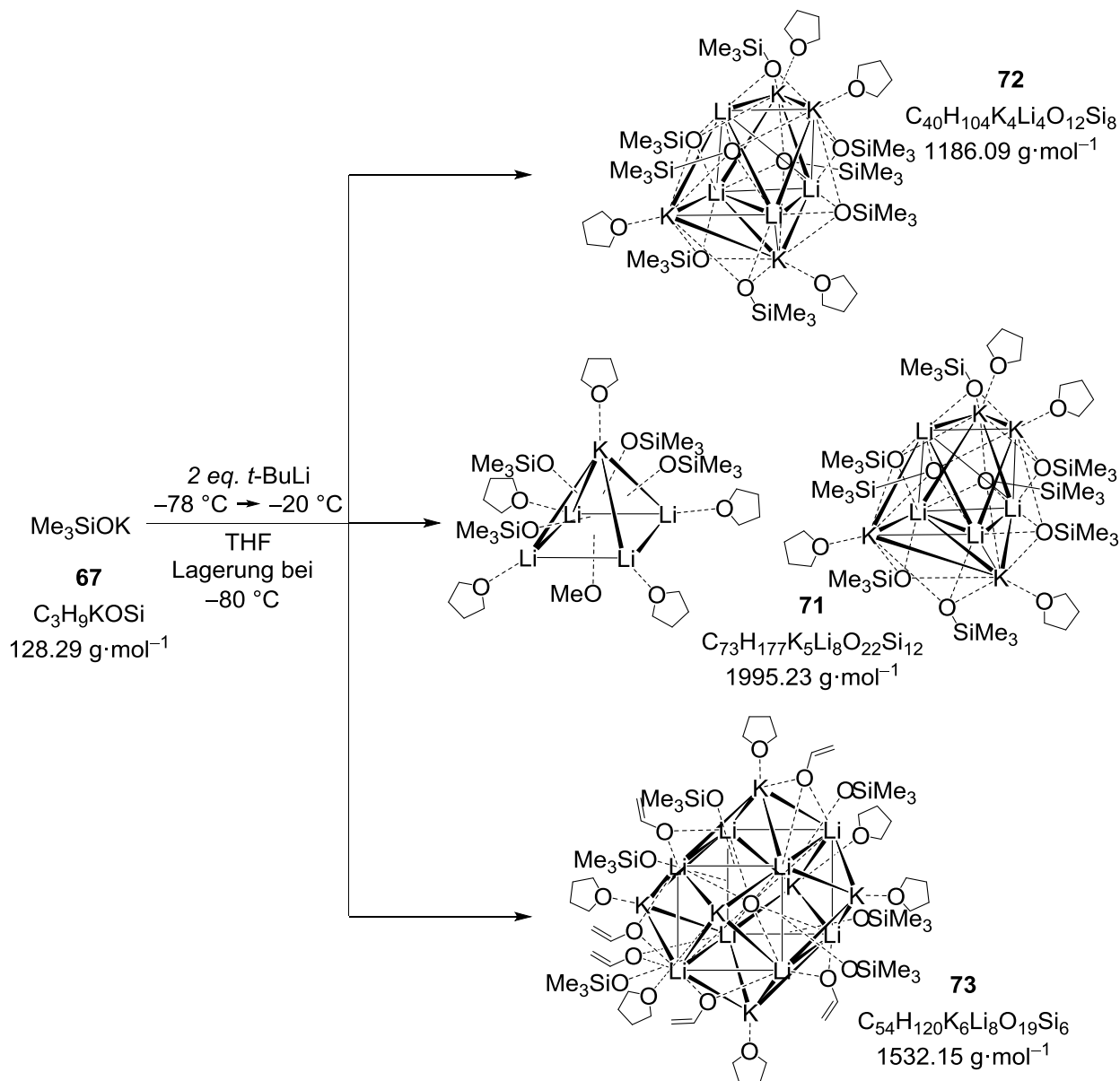
## 6.2.4 Bildung von Silanolat-Clustern aus superbasischen Gemischen

### 6.2.4.1 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ (**68**)



Zu einer Lösung aus 0.80 mL ( $c = 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.60 mmol, 1.0 eq.) einer Kaliumtrimethylsilanolat-Lösung (**67**) in THF wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1.28 mL einer *n*-Butyllithium-Lösung ( $c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 3.20 mmol, 2.0 eq.) in Hexan zugegeben. Der Kristallisationsansatz wurde 10 min stehen gelassen, sodass dieser sich auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Nach 32 d bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  konnten farblose, irregulär geformte Kristalle von **68** erhalten werden. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper von  $[(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**68**) erfolgt in Kapitel 4.3.3.

6.2.4.2 Kristallisation von  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**72**),  $\{[(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{KLi}_4(\text{OMe})(\text{THF})_5] + [(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]\}$  (**71**), und  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_6\text{K}_6\text{Li}_8(\text{O})(\text{OCHCH}_2)_6(\text{THF})_6]$  (**73**)



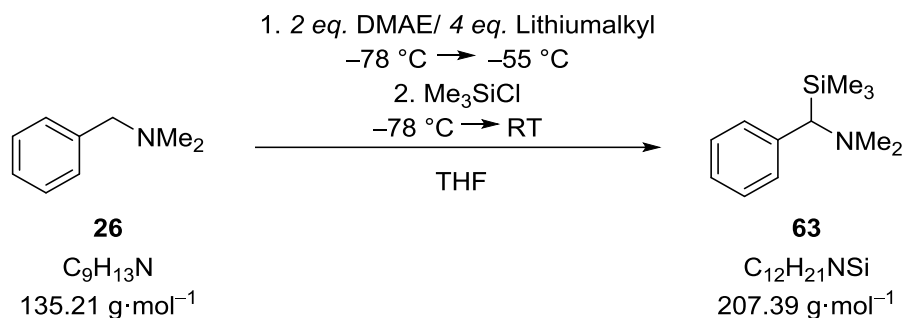
Zu einer Lösung aus 0.74 mL ( $c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.48 mmol, 1.0 eq.) einer Kaliumtrimethylsilylanolat-Lösung (**67**) in THF wurden bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  1.54 mL ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.96 mmol, 2.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min stehen gelassen, bis sich diese auf  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  aufwärmte. Daraufhin wurde der Kristallisationsansatz bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  für 14 d gelagert. Es bildeten sich drei verschiedene Kristallsorten:  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**72**),  $\{[(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{KLi}_4(\text{OMe})(\text{THF})_5] + [(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]\}$

---

$[(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  (**71**) und  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_6\text{K}_6\text{Li}_8(\text{O})(\text{OCHCH}_2)_6(\text{THF})_6]$  (**73**). Die Beschreibung der Molekülstrukturen im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.3.

## 6.2.5 Dimethylaminoethanol (85) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.5.1 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-2-dimethylaminoethanolat (29) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF

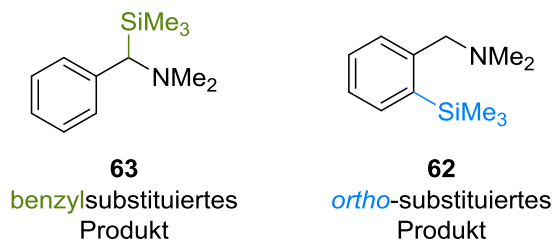


**Tab. 6.15:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	2.28	2.96	4.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	4.22	2.96	4.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.96	2.96	4.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.86	2.96	4.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	1.48	2.96	4.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei  $-78\text{ °C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 0.15 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) 2-Dimethylaminoethanol (DMAE, **85**) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.15) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ °C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die leicht gelbe Lösung auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten

organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetztenamins konnten erhalten werden:

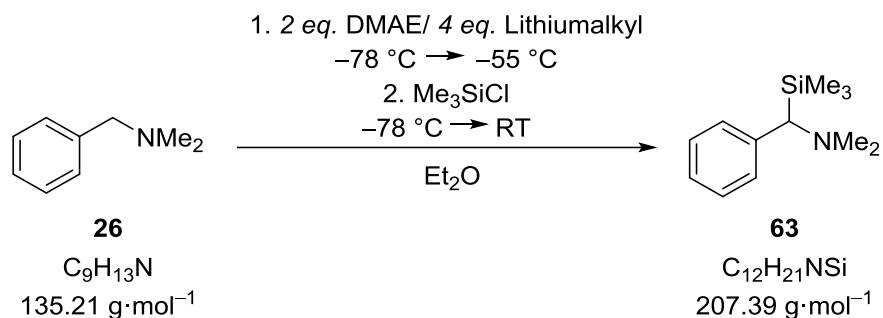


Tab. 6.16 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.16:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit DMAE (**85**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	27	35:65
2	0	-:-
3	0	-:-
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.5.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-2-dimethylaminoethanolat (29) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether

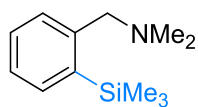


**Tab. 6.17:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	2.28	2.96	4.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	4.22	2.96	4.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.96	2.96	4.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.86	2.96	4.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	1.48	2.96	4.0

Es wurden 2 mL Diethylether vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), sowie 0.15 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) 2-Dimethylaminoethanol (DMAE, 85) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.17) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter

vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Das folgende Produkt **62** des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:



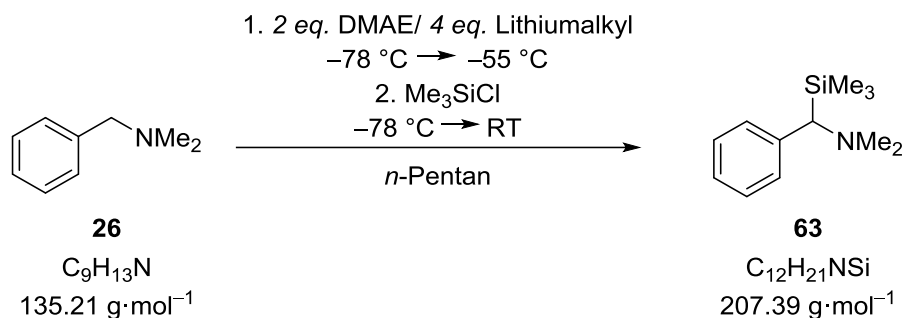
**62**  
*ortho*-substituiertes  
Produkt

Tab. 6.18 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.18:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit DMAE (**85**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **62** können Kapitel 6.2.1.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	98	0:100
2	0	-:-
3	0	-:-
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.5.3 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-2-dimethylaminoethanolat (29) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan

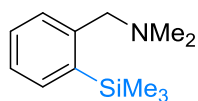


**Tab. 6.19:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	2.28	2.96	4.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	4.22	2.96	4.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.96	2.96	4.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.86	2.96	4.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	1.48	2.96	4.0

Es wurden 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), sowie 0.15 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) 2-Dimethylaminoethanol (DMAE, 85) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.19) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter

vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgendes Produkt des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:



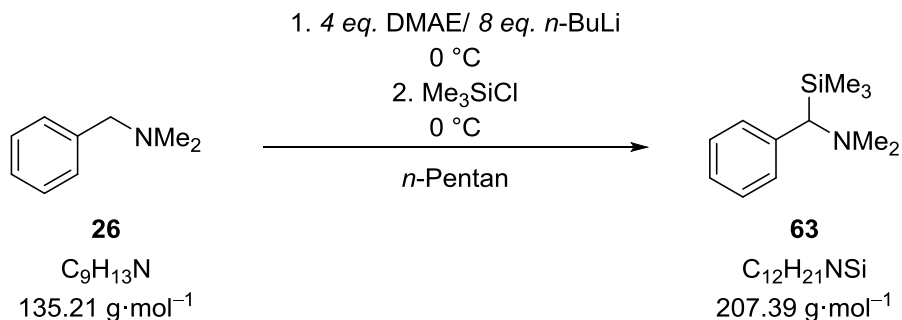
**62**  
*ortho*-substituiertes  
Produkt

Tab. 6.20 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.20:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit DMAE (**85**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **62** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

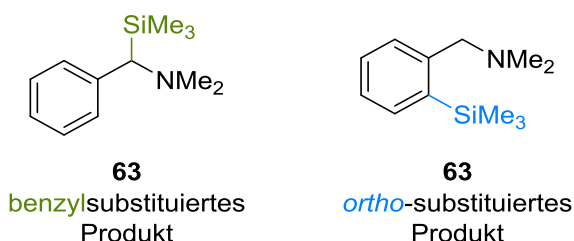
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	37	0:100
2	0	-:-
3	0	-:-
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.5.4 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-2-dimethylaminoethanolat (**29**) in Kombination mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan



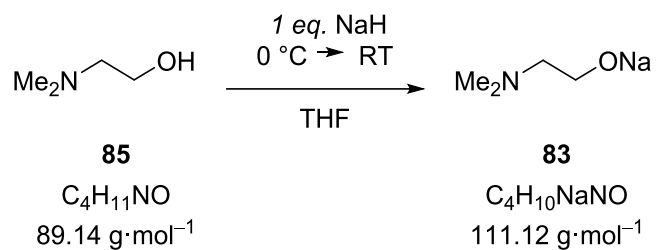
Folgende Vorschrift ist an die von GROS *et al.* publizierte Versuchsvorschrift angelehnt.<sup>[69]</sup>

Es wurden bei 0 °C 5 mL *n*-Pentan und 2.37 mL ( $c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5.92 mmol, 8.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan vorgelegt. Dazu wurden 0.30 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Dimethylaminoethanol (**85**) gegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zugegeben und 1 h gerührt, wobei sich die Lösung von leicht orange-rot nach orange verfärbte. Danach erfolgte die Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan. Nach weiterem Rühren für 2.5 h bei 0 °C wurde eine Suspension erhalten, welche bei 0 °C mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 4 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:



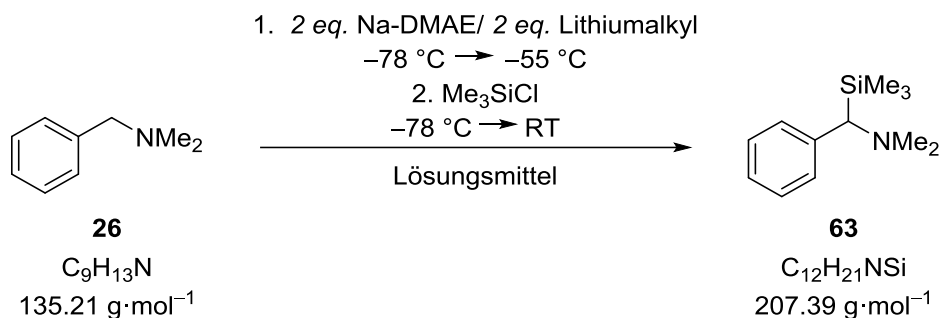
**Tab. 6.21:** Ergebnis der Reaktion von 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit 4.0 eq. DMAE (**85**) und 8.0 eq. *n*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Umsatz/%	Produktverhältnis
	benzyl: <i>ortho</i>
36	31:69

**6.2.5.5 Darstellung von Natrium-2-dimethylaminoethanolat 83**

Zu einer Suspension aus 2.80 g (60%ig in Mineralöl, 70.0 mmol, 1.0 eq.) Natriumhydrid in 60 mL THF wurden bei 0 °C langsam 6.24 g (70.0 mmol, 1.0 eq.) 2-Dimethylaminoethanol (**85**) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h weiter gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Es wurde eine hellgelbe zähe Masse erhalten, welche mit 28 mL THF in Lösung gebracht wurde, wodurch eine  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Lösung erhalten werden konnte.

### 6.2.5.6 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-2-dimethylaminoethanolat (**83**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln

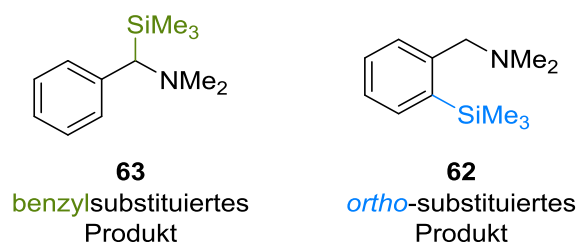


**Tab. 6.22:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.	Lösungsmittel
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	THF
2	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	THF
3	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	THF
4	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
7	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan
8	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan
9	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan

Es wurden 2 mL Lösungsmittel (Art s. Tab. 6.22) vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 0.59 mL (2.5 mol · L<sup>-1</sup>, 1.48 mmol, 2.0 eq.) einer Natrium-2-dimethylaminoethanol-Lösung (Na-DMAE, **83**) in THF zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.22) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (c = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige

Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

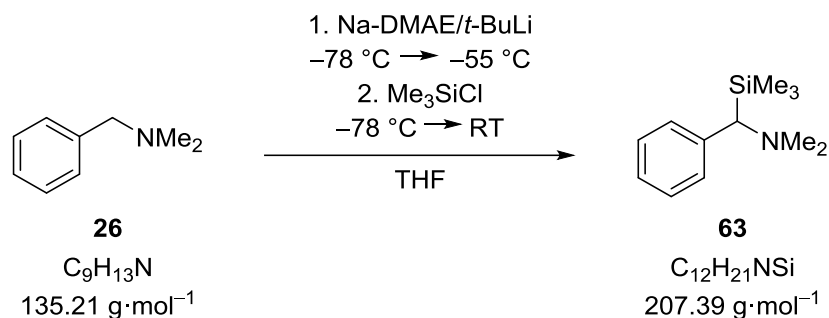


Tab. 6.23 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.23:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Na-DMAE (**83**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	59	86:14
2	0	-:-
3	0	-:-
4	15	100:0
5	0	-:-
6	0	-:-
7	33	61:39
8	0	-:-
9	0	-:-

### 6.2.5.7 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-2-dimethylaminoethanolat (**83**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF

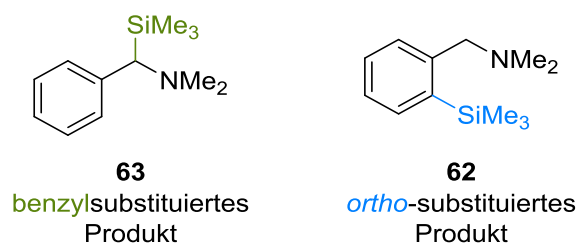


**Tab. 6.24:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-2-dimethylaminoethanol (**83**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge(*n*).

Nr.	Na-DMAE ( <b>83</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	0.59	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	0.30	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	0.59	1.48	2.0	0.47	0.89	1.2
4	0.30	0.74	1.0	0.47	0.89	1.2
5	0.15	0.37	0.5	0.47	0.89	1.2
6	0.30	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie eine Natrium-2-dimethylaminoethanol-Lösung (**83**) in THF ( $c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.7) zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.24) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das

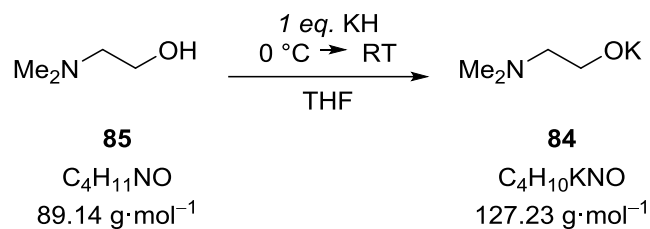
Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:



Tab. 6.25 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

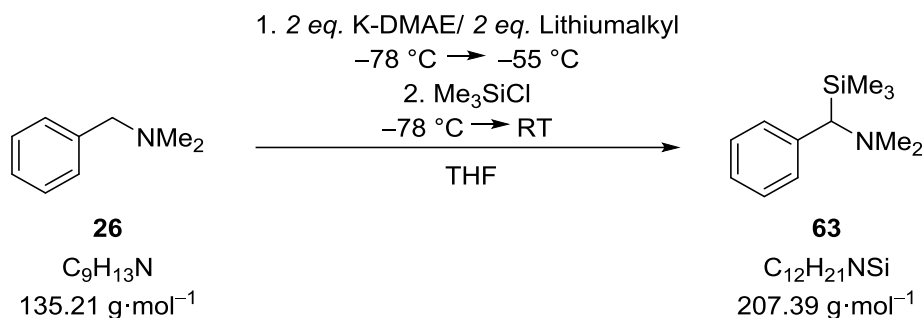
**Tab. 6.25:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Natrium-2-dimethylaminoethanol (**83**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	59	86:14
2	34	72:28
3	27	77:23
4	29	82:18
5	98	65:35
6	6	100:0

**6.2.5.8 Darstellung von Kalium-2-dimethylaminoethanolat **84****

Zu einer Suspension aus 2.81 g (70.0 mmol, 1.0 eq.) Kaliumhydrid in 20 mL THF wurden bei 0 °C langsam 6.24 g (70.0 mmol, 1.0 eq.) 2-Dimethylaminoethanol **85** zugetropft. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h weiter gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

**6.2.5.9 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-2-dimethylaminoethanolat (84) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**



**Tab. 6.26:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl.

Nr.	K-DMAE (84)		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		Me <sub>3</sub> SiCl	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	209	1.64	0.12	0.82	0.42	3.28
2	225	1.77	0.13	0.88	0.48	3.54
3	298	2.34	0.18	1.17	0.60	4.68
4	160	1.26	0.09	0.63	0.40	3.15
5	172	1.35	0.10	0.68	0.35	2.70
6	267	2.10	0.16	1.05	0.54	4.20
7	178	1.40	0.11	0.70	0.36	2.80

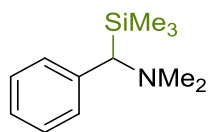
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-dimethylaminoethanol (K-DMAE, **84**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.26) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.26) bei -78 °C zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.27) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. bis 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.26) wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten

organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.27:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.86	1.64	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.36	1.77	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	3.34	2.34	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.26	1.26	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.54	1.35	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.31	2.10	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.70	1.40	2.0

Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:



**63**

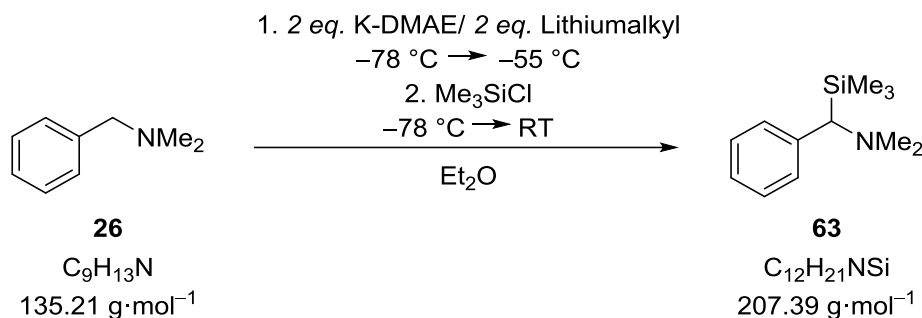
benzylsubstituiertes  
Produkt

Tab. 6.28 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.28:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit K-DMAE (**84**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	100	100:0
3	23	100:0
4	20	100:0
5	51	100:0
6	9	100:0
7	30	100:0

### 6.2.5.10 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether



**Tab. 6.29:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl.

Nr.	K-DMAE ( <b>84</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		Me <sub>3</sub> SiCl	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	170	1.34	0.11	0.67	0.34	2.68
2	179	1.38	0.10	0.69	0.35	2.76
3	274	2.15	0.16	1.08	0.55	4.30
4	193	1.52	0.11	0.76	0.39	3.04
5	195	1.53	0.12	0.77	0.39	3.06
6	193	1.52	0.11	0.76	0.39	3.04
7	109	1.49	0.11	0.75	0.38	2.99

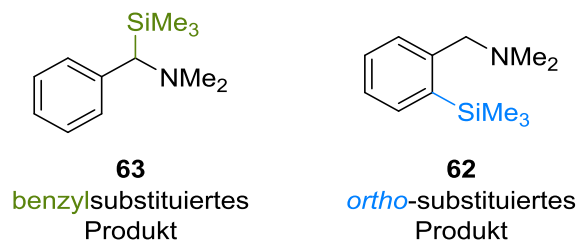
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-dimethylaminoethanol (K-DMAE, **84**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.29) vorgelegt und 2 mL Diethylether, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.29) bei -78 °C zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.30) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.29) wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.30:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten.

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.71	1.34	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.06	1.38	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	3.07	2.15	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.52	1.52	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.61	1.53	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.95	1.52	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.75	1.49	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

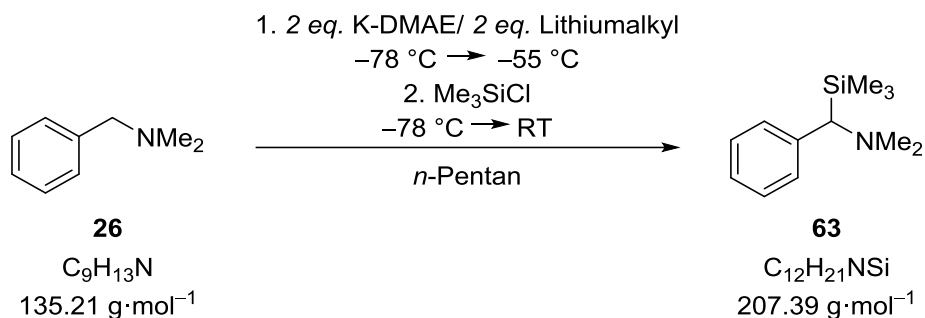


Tab. 6.31 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.31:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit K-DMAE (**84**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	69	93:7
2	70	100:0
3	49	100:0
4	9	100:0
5	42	100:0
6	0	-:-
7	5	100:0

**6.2.5.11 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-2-dimethylaminoethanolat (84) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan**



**Tab. 6.32:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-dimethylaminoethanol, *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl.

Nr.	K-DMAE (84)		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		Me <sub>3</sub> SiCl	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	168	1.32	0.10	0.66	0.34	2.64
2	149	1.17	0.09	0.59	0.30	2.34
3	175	1.38	0.10	0.69	0.35	2.76
4	213	1.67	0.13	0.84	0.43	3.34
5	185	1.45	0.11	0.73	0.37	2.90
6	163	1.28	0.10	0.64	0.33	2.56
7	153	1.20	0.09	0.60	0.31	2.40

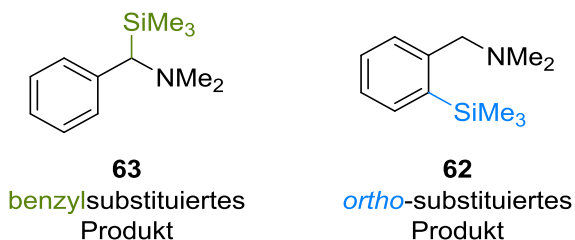
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-dimethylaminoethanol (K-DMAE, **84**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.32) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.32) bei -78 °C zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.33) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.29) wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.33:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten.

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.70	1.32	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	0.90	1.17	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.97	1.38	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.67	1.67	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.58	1.45	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.80	1.28	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.60	1.20	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

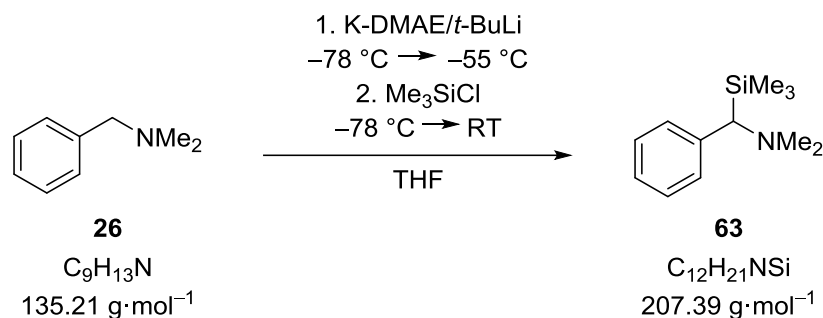


Tab. 6.34 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.34:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit K-DMAE (**84**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	27	44:56
2	24	82:18
3	13	86:14
4	1	100:0
5	4	100:0
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.5.12 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF



**Tab. 6.35:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**) und *t*-BuLi (1.9 mol · L<sup>-1</sup> in *n*-Pentan) mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), bzw. des Gewichts (*m*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	K-DMAE ( <b>84</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	209	1.64	2.0	0.86	1.64	2.0
2	101	0.79	1.0	0.83	1.58	2.0
3	205	1.61	2.0	0.51	0.97	1.2
4	92	0.72	1.0	0.46	0.87	1.2
5	58	0.46	0.5	0.58	1.10	1.2
6	96	0.76	1.0	0.20	0.38	0.5

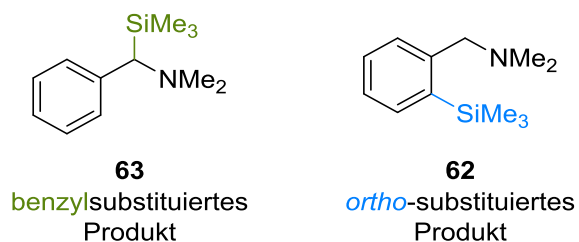
Es wurde Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.35) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.36) bei -78 °C zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan (*c* = 1.9 mol · L<sup>-1</sup>, Menge s. Tab. 6.35) wurde 1 h gerührt, wobei sich die rote Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.36) wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl (*c* = 1 mol·L<sup>-1</sup>) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen

Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.36:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl mit Angabe des zugegebenen Volumens (V) und der Stoffmenge (n).

Nr.	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin			Me <sub>3</sub> SiCl		
	V/mL	n/mmol	eq.	V/mL	n/mmol	eq.
1	0.12	0.82	1.0	0.42	3.28	4.0
2	0.12	0.79	1.0	0.19	1.58	2.0
3	0.12	0.81	1.0	0.41	3.24	4.0
4	0.11	0.72	1.0	0.28	2.16	3.0
5	0.14	0.92	1.0	0.24	1.84	2.0
6	0.11	0.76	1.0	0.19	1.52	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

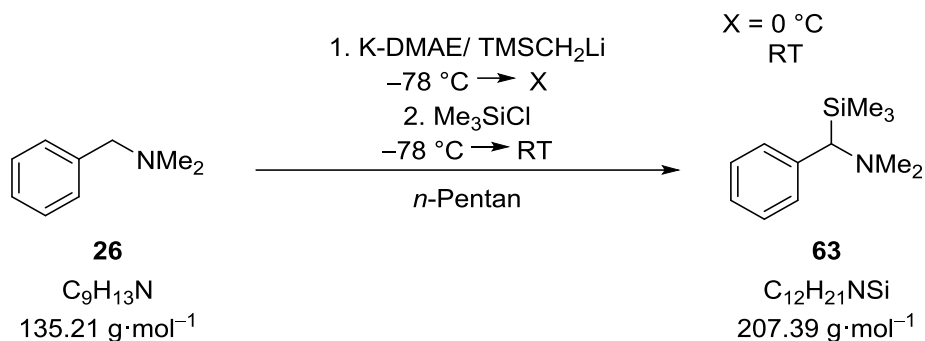


Tab. 6.37 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.37:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen Kalium-2-dimethylaminoethanol (**84**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	100	100:0
3	47	95:5
4	39	94:6
5	30	92:8
6	27	95:5

**6.2.5.13 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-2-dimethylaminoethanolat (84) in Kombination mit Trimethylsilylmethylithium *n*-Pentan bei unterschiedlichen Temperaturen**



**Tab. 6.38:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-dimethylaminoethanol und TMSCH<sub>2</sub>Li, sowie der Reaktionstemperatur.

Nr.	K-DMAE (84)			TMSCH <sub>2</sub> Li			Temperatur
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.	
1	154	1.21	2.0	1.66	1.21	2.0	-78 °C → 0 °C
2	213	1.67	2.0	9.20	6.72	8.0	-78 °C → 0 °C
3	220	1.73	2.0	2.34	1.73	2.0	-78 °C → RT
4	193	1.52	2.0	8.33	6.08	8.0	-78 °C → RT

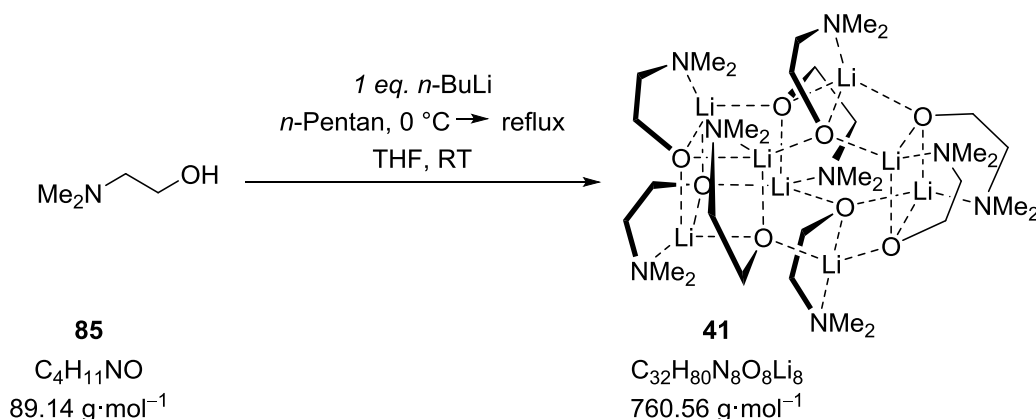
Es wurde Kalium-2-dimethylaminoethanol (K-DMAE, **84**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.38) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.39) bei -78 °C zugegeben. Nach Zugabe einer Trimethylsilylmethylithium-Lösung in *n*-Pentan (*c* = 0.73 mol · L<sup>-1</sup>, bzw. 1.0 mol · L<sup>-1</sup>, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.38) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 5.0 bzw. 10.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.39) wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus.

**Tab. 6.39:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Volumina ( $V$ ) von  $N,N$ -Dimethylbenzylamin und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	$N,N$ -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	V/mL	$n/\text{mmol}$	V/mL	$n/\text{mmol}$
1	0.09	0.61	0.38	3.03
2	0.13	0.84	1.07	8.40
3	0.13	0.86	0.55	4.30
4	0.11	0.76	0.97	7.60

Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es wurde reisoliertes Edukt erhalten. Eine Produktbildung konnte nicht beobachtet werden.

#### 6.2.5.14 Kristallisation von $[\text{LiDMAE}]_8$ (41)

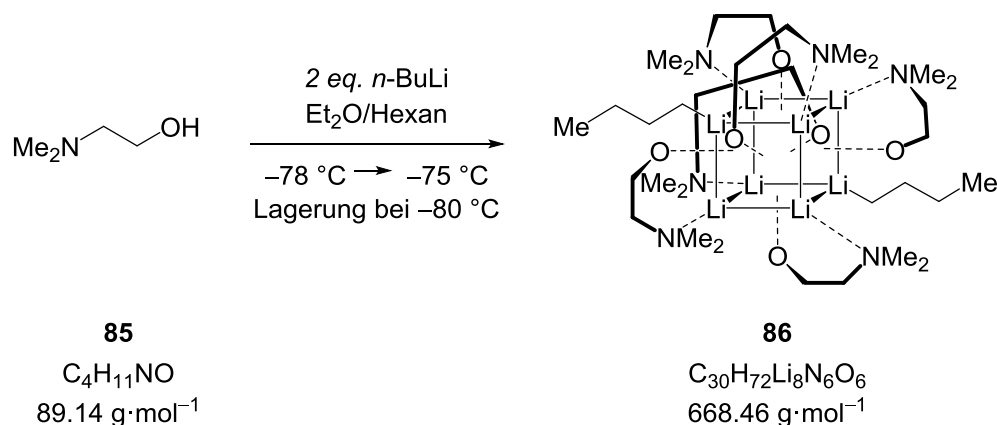


Die Kristallisation wurde nach Vorschrift durchgeführt.<sup>[76]</sup>

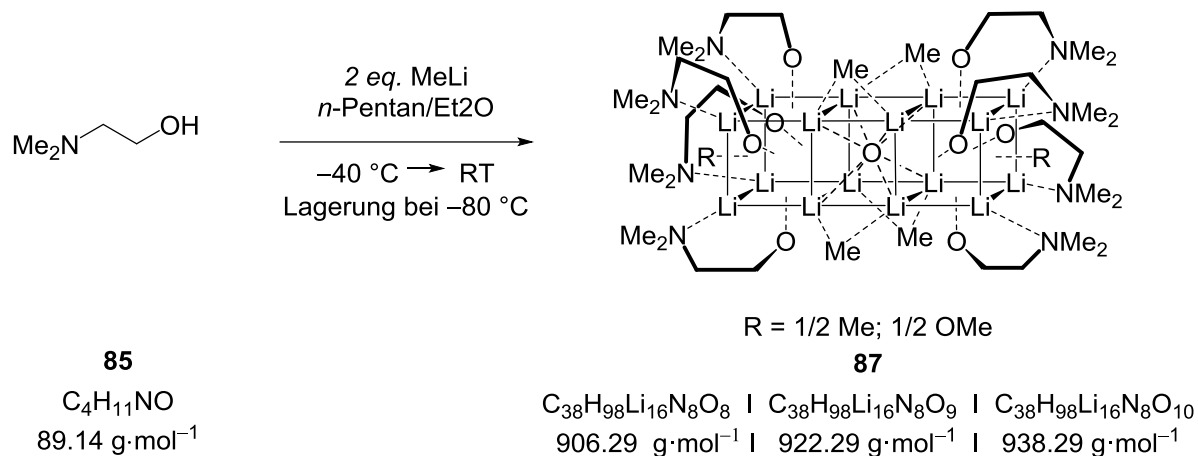
Es wurden 2 mL  $n$ -Pentan vorgelegt und 1.00 mL (10.0 mmol, 1.0 eq.) Dimethylaminoethanol (**85**) zugegeben. Bei 0 °C wurden 4.00 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 10.0 mmol, 1.0 eq.) einer  $n$ -Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Zu der gelblich trüben Lösung, die einen weißen

Feststoff beinhaltet, wurden 2 mL THF zugegeben. Mit Hilfe einer Heatgun wurde die Kristallisationslösung im Schlenkrohr erhitzt. Dabei löste sich der Feststoff jedoch nicht wie in der Literatur angegeben. Es bildeten sich jedoch trotzdem bei Raumtemperatur die rautenförmigen, farblosen Kristalle von  $[\text{LiDAME}]_8$  (**41**).

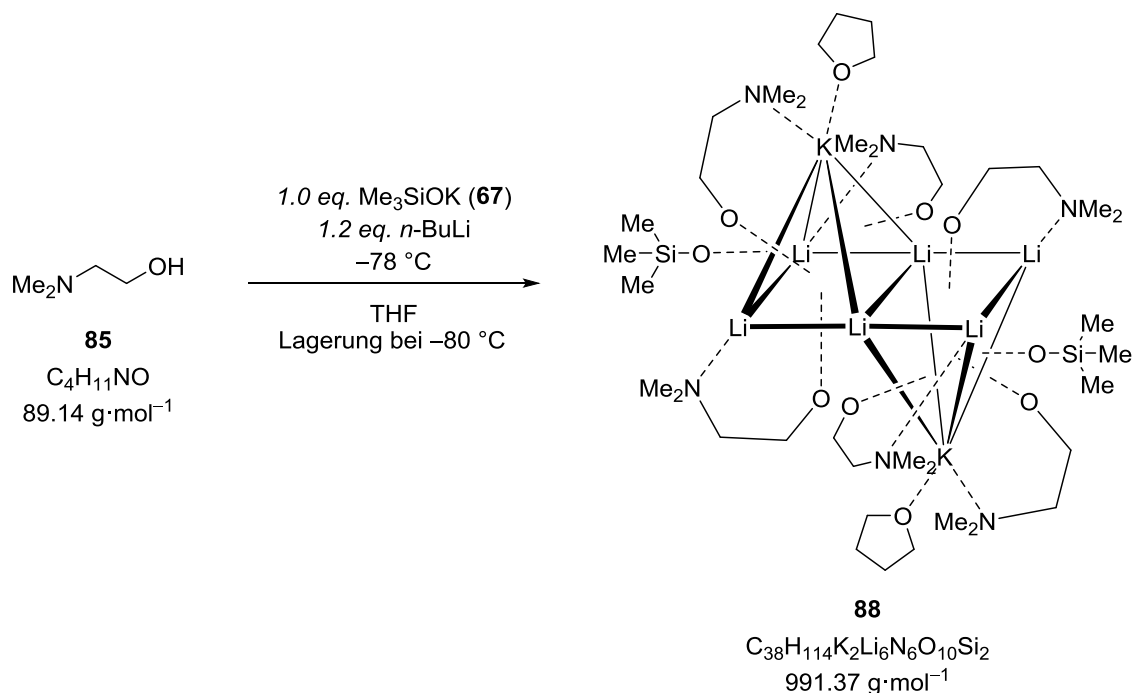
### 6.2.5.15 Kristallisation von $[(\text{DMAE})_6\text{Li}_8(\text{n-Bu})_2]$ (**86**)



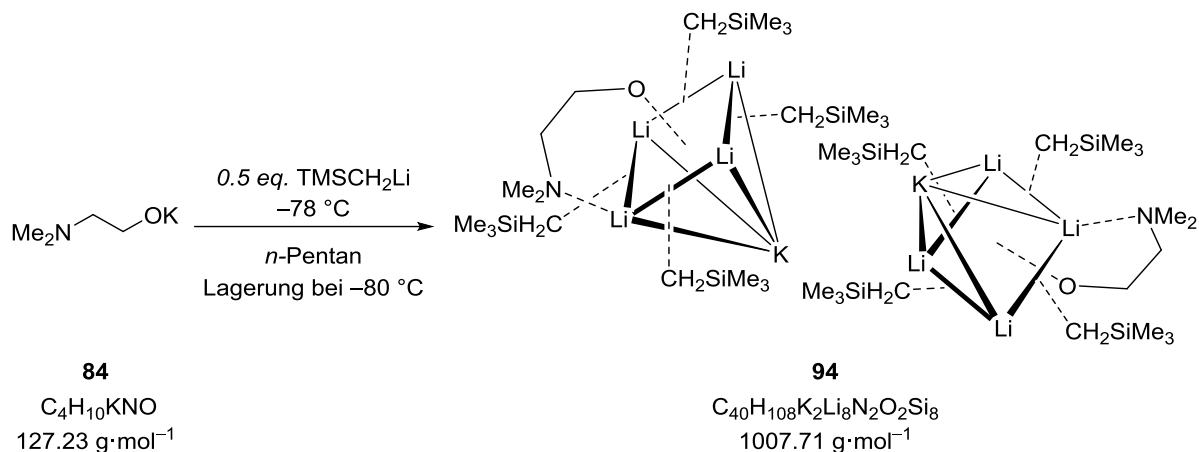
100 mg (1.12 mmol, 1.0 eq.) Dimethylaminoethanol (**85**) wurden in 1 mL Diethylether gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Daraufhin wurden 0.90 mL ( $c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.24 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 min stehen gelassen wobei die Temperatur auf  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  stieg. Nach Lagerung der Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  für 90 d bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle von **86**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.1 An der Luft bildete sich die schon bekannte Molekülstruktur von ANDREWS *et al.*<sup>[76]</sup>

6.2.5.16 Kristallisation von  $[(DMAE)_8Li_{16}(O)(OMe)_n(Me)_{2-n}]$  mit  $n \leq 2$  (**87**)

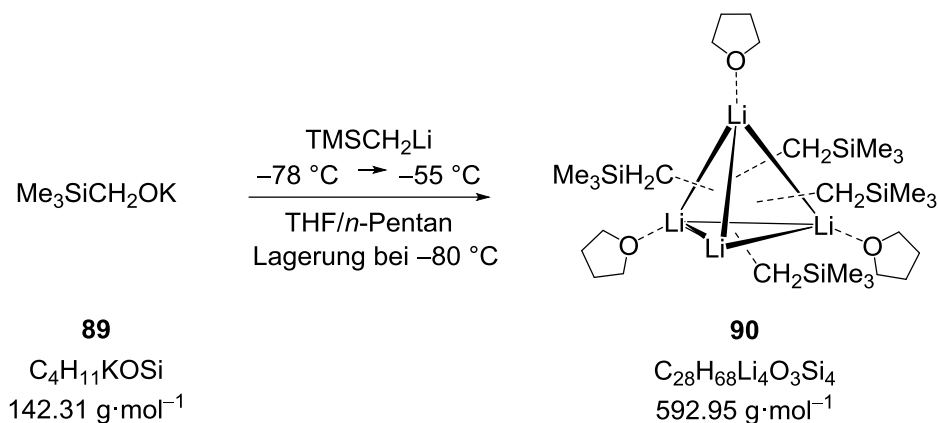
Zu 1 mL *n*-Pentan wurden 100 mg (1.12 mmol, 1.0 eq.) Dimethylbenzylamin (**85**) gegeben. Die Lösung wurde auf  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam 1.40 mL ( $c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.24 mmol, 2.0 eq.) einer Methyllithium-Lösung in  $Et_2O$  zugegeben. Der Kristallisationsansatz wurde auf RT erwärmt und bei gelegentlichem Schütteln 1.5 h stehen gelassen. Nach 180 d bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  konnten farblose, irregulär geformte Kristalle erhalten werden. Die Beschreibung der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.4.1.

6.2.5.17 Kristallisation von  $[(DMAE)_6(Me_3SiO)_2(THF)_2Li_6K_2]$  (**88**)


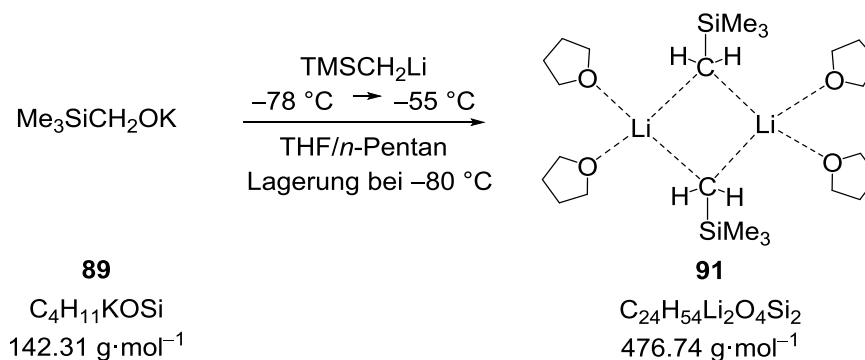
In einem Schlenkrohr wurden 0.56 mL einer Lösung von Kaliumtrimethylsilanolat (**67**) ( $c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.12 mmol, 1.0 eq.) in THF vorgelegt. Anschließend wurde auf  $-78^\circ C$  gekühlt und 0.11 mL Dimethylaminoethanol (**85**) (1.12 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde mit 0.54 mL  $n$ -Butyllithium-Lösung ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.34 mmol, 1.2 eq.) in Hexan überschichtet. Danach wurde das Schlenkrohr bei  $-80^\circ C$  gelagert. Es bildeten sich farblose Kristalle von **88**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.4.

6.2.5.18 Kristallisation von  $[(DMAE)(CH_2SiMe_3)_4Li_4K]_2$  (**94**)

In einem Schlenkrohr wurden 155 mg Kalium-2-dimethylaminoethanolat (**84**, 1.22 mmol, 1.0 eq.) vorgelegt. Es wurden 2 mL *n*-Pentan zugegeben. Das Kaliumalkoholat löste sich nicht vollständig. Es wurde auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt bevor die Suspension mit 0.61 mL Trimethylsilylmethylithium-Lösung ( $c = 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.61 mmol, 0.5 eq.) in *n*-Pentan überschichtet wurde. Der Kristallisationsansatz wurde 10 min stehen gelassen, bis sich das Gemisch auf  $-55\text{ °C}$  erwärmt hatte. Danach wurde das Schlenkrohr bei  $-80\text{ °C}$  gelagert. Es bildeten sich farblose Kristalle von **94**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.4.

**6.2.5.19 Kristallisation von  $[(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{THF})_3\text{Li}_4]$  (**90**)**


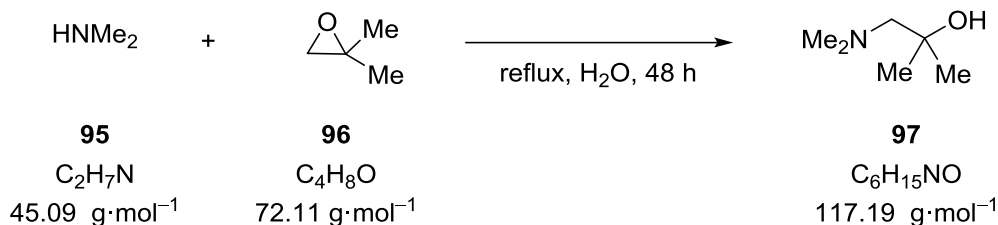
Es wurde zuvor eine Reaktionsmischung aus jeweils 1.0 eq. Trimethylsilylmethanol und 1.0 eq. Kaliumhydrid in THF hergestellt um das Kaliumalkoholat **89** zu erhalten. Nach 4 d wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  0.50 mL des Überstands in ein Schlenkrohr zusammen mit 1 mL *n*-Pentan und 1.00 mL einer Trimethylsilylmethylithium-Lösung ( $c = 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.00 mmol) gegeben. Danach wurde das Schlenkrohr bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 14 d bildeten sich farblose Kristalle von **90**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.4.

**6.2.5.20 Kristallisation von  $[(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_4\text{Li}_2]$  (**91**)**


Es wurde zuvor eine Reaktionsmischung aus jeweils 1.0 eq. Trimethylsilylmethanol und 1.0 eq. Kaliumhydrid in THF hergestellt um das gewünschte Kaliumalkoholat **89** zu erhalten. Nach 4 d wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1.00 mL des Überstands in ein Schlenkrohr zusammen mit 1 mL *n*-Pentan und 1.00 mL einer Trimethylsilylmethylithium-Lösung ( $c = 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.00 mmol) gegeben. Danach wurde das Schlenkrohr bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 16 d bildeten sich farblose Kristalle von **91**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.4.

## 6.2.6 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**97**) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.6.1 Synthese von 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**)



Die folgende Versuchsvorschrift ist angelehnt an die Synthese von KIM *et al.*<sup>[101]</sup>

Es wurden 83.6 mL (660 mmol, 1.2 eq.) Dimethylamin (**95**), sowie 5 mL H<sub>2</sub>O vorgelegt und anschließend 50.6 mL (550 mmol, 1.0 eq.) 1,1-Dimethyloxiran (**96**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Kryostatkühlung (−20 °C) erhitzt und zum Refluxieren gebracht. Die Reaktionslösung wurde daraufhin mit 3 x 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) (24.2 g, 206 mmol, 38%) wurde als eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

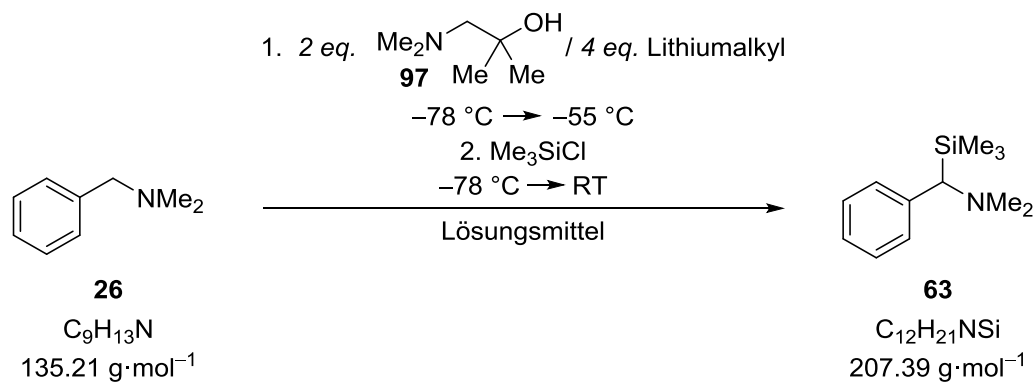
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 [s, 6H; HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.32 [s, 2H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>], 2.40 [s, 6H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N], 3.42 [s, 1H; COH].

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.64 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.1 [2C; HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 48.3 [2C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>], 69.6 [1C; HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 69.9 [1C; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>].

**Elementaranalyse:** Berechnet: C: 61.5% H: 12.9% N: 12.0%  
Gemessen: C: 60.0% H: 12.6% N: 12.0%

**LC/ESI-MS** [**97**, Acetonitril] *m/z*: = 118.2 [M+H]<sup>+</sup>

**6.2.6.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (97) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln**

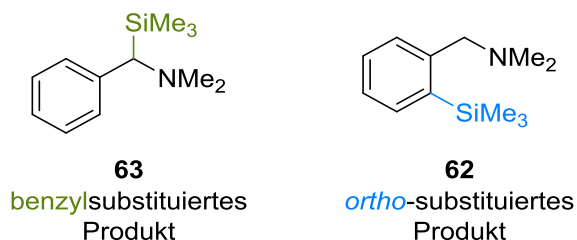


**Tab. 6.40:** Übersicht des eingesetzten Lösungsmittels (LM) und der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens (V), der Stoffmenge (n) und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	LM	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.
1	THF	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	THF	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0
3	THF	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.86	2.96	4.0
4	Et <sub>2</sub> O	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
5	Et <sub>2</sub> O	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0
6	Et <sub>2</sub> O	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.86	2.96	4.0
7	<i>n</i> -Pentan	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
8	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0
9	<i>n</i> -Pentan	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.86	2.96	4.0

Es wurden 2 mL Lösungsmittel (Art s. Tab. 6.40) vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (26), sowie 173 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (97) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.40) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die

wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

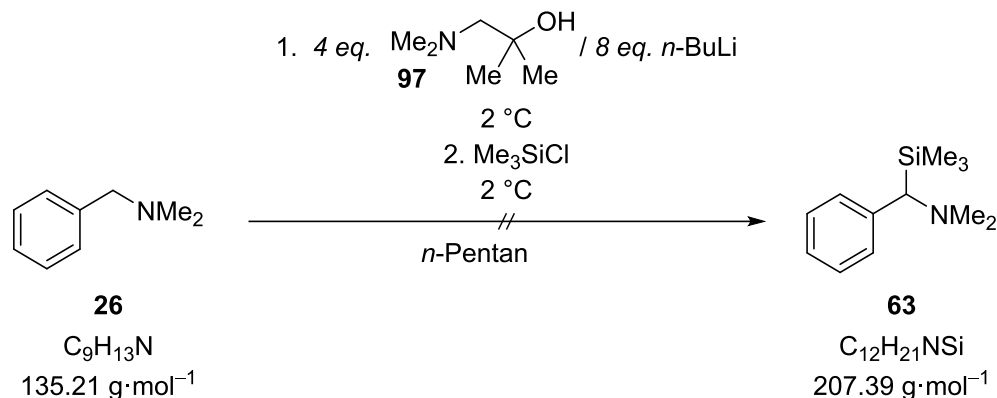


Tab. 6.41 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.41:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

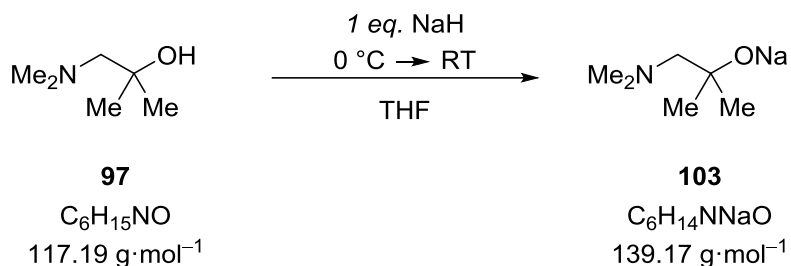
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	13	7:93
2	0	-:-
3	0	-:-
4	97	1:99
5	0	-:-
6	0	-:-
7	73	0:100
8	0	-:-
9	0	-:-

### 6.2.6.3 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**100**) in Kombination mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan



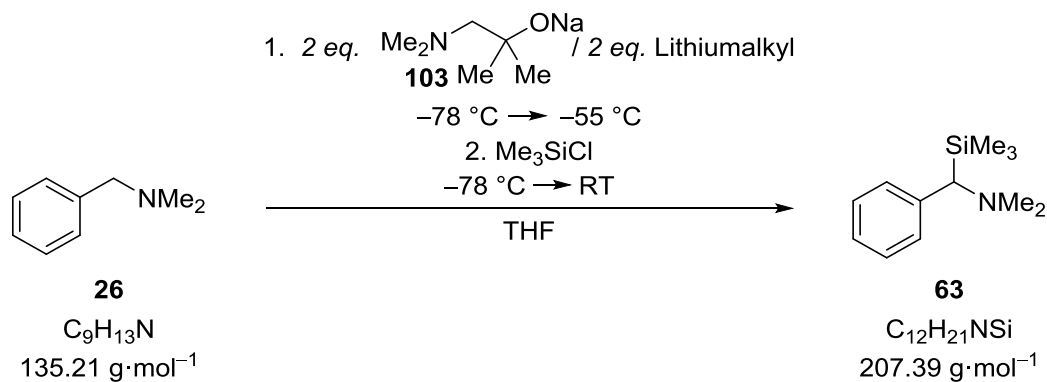
Folgende Vorschrift ist an die von GROS *et al.* publizierte Versuchsvorschrift angelehnt.<sup>[69]</sup>

Es wurden bei 0 °C 2 mL *n*-Pentan und 2.37 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5.92 mmol, 8.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan vorgelegt. Dazu wurden 347 mg (2.96 mmol, 4.0 eq.) 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) gegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zugegeben und 1 h gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0.76 mL (5.92 mmol, 8.0 eq.) Trimethylchlorsilan. Nach weiterem Rühren für 2.5 h bei 0 °C wurde eine Suspension erhalten, welche bei 0 °C mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 4 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es handelte sich um reisoliertes Produkt. Die gewünschte Produktbildung konnte nicht beobachtet werden.

**6.2.6.4 Synthese von Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (103)**

Es wurden 1.56 g (39.0 mmol, 1.0 eq.) Natriumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 4.57 g (39.0 mmol, 1.0 eq.) 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

**6.2.6.5 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (103) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**



**Tab. 6.42:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>103</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	262	1.88	0.14	0.94	0.51	3.95
2	191	1.37	0.10	0.69	0.44	3.45
3	183	1.32	0.99	0.66	0.43	3.30
4	184	1.32	0.99	0.66	0.42	3.30
5	200	1.44	0.11	0.72	0.58	1.44
6	300	2.16	0.16	1.08	1.35	2.16
7	213	1.53	0.12	0.77	0.49	3.85

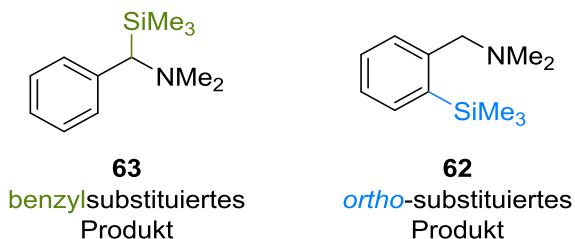
Es wurden 2.0 eq. Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.42) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.42) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.43) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 bzw. 5.0 eq. Trimethylchlorosilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.42) wurde die Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die

wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.43:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten.

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.99	1.88	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.05	1.37	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.89	1.32	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.32	1.32	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.58	1.44	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.35	2.16	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.77	1.53	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

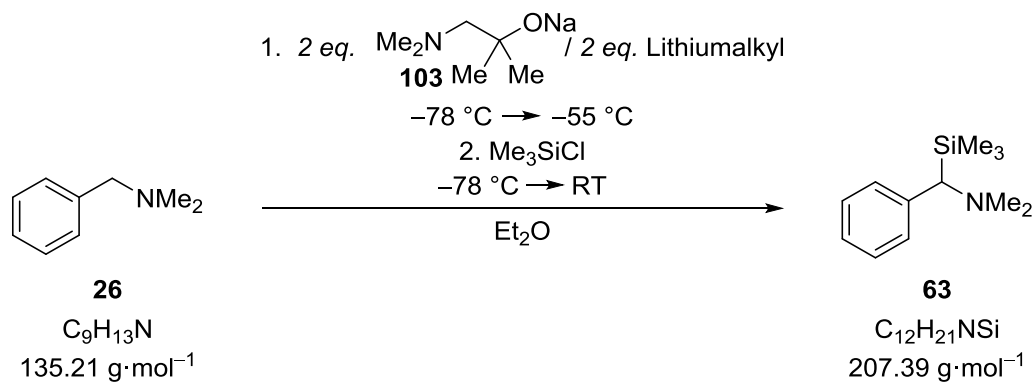


Tab. 6.44 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.44:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	89	83:17
2	18	70:30
3	36	61:39
4	0	-:-
5	59	100:0
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.6.6 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether



**Tab. 6.45:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>103</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	$m/\text{mg}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$
1	217	1.56	0.12	0.78	0.42	3.28
2	210	1.51	0.11	0.76	0.48	3.77
3	191	1.37	0.10	0.69	0.44	3.43
4	218	1.57	0.12	0.78	0.50	3.90
5	293	2.11	0.16	1.06	0.57	4.45
6	187	1.34	0.10	0.67	0.36	2.81
7	163	1.17	0.09	0.59	0.38	2.95

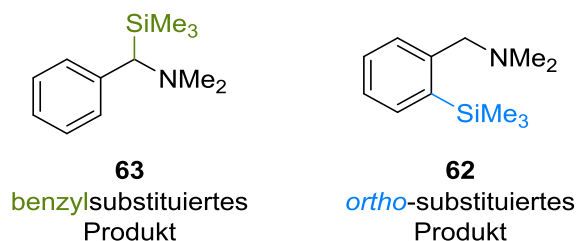
Es wurden 2.0 eq. Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.45) vorgelegt und 2 mL Diethylether, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.45) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.46) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 bzw. 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.45) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl

( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.46:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.82	1.56	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	1.16	1.51	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.96	1.37	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.57	1.57	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.84	2.11	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	0.84	1.34	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.59	1.17	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

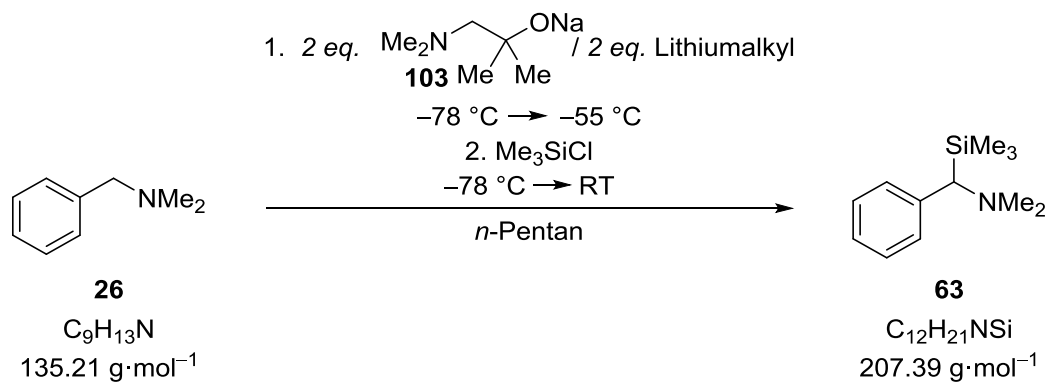


Tab. 6.47 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.47:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	94	1:99
2	58	47:53
3	37	55:45
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-

**6.2.6.7 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (103) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan**



**Tab. 6.48:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>103</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	265	1.90	0.14	0.95	0.51	3.99
2	179	1.29	0.97	0.65	0.42	3.25
3	146	1.05	0.08	0.53	0.34	2.65
4	200	1.44	0.11	0.72	0.46	3.60
5	237	1.70	0.13	0.85	0.46	3.57
6	203	1.46	0.11	0.73	0.39	3.07
7	150	1.08	0.08	0.54	0.35	2.70

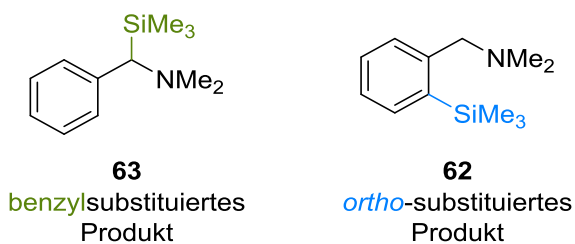
Es wurden 2.0 eq. Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.48) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.48) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.49) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Dabei löste sich das Natriumalkoholat **103** nicht vollständig wodurch eine trübes gelb bis orangefarbenes Reaktionsgemisch entstand. Vor Zugabe von 4.2 bzw. 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.48) wurde die Suspension auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf

Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.49:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.00	1.90	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	0.99	1.29	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.50	1.05	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.44	1.44	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.68	1.70	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	0.91	1.46	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.54	1.08	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

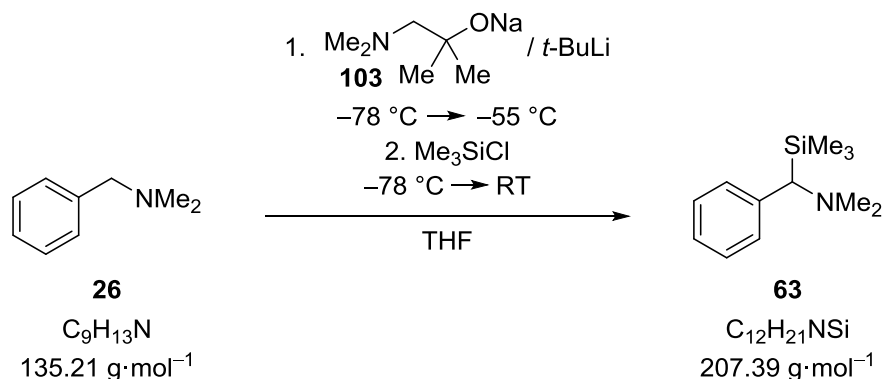


Tab. 6.50 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.50:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	0	-:-
2	3	25:75
3	3	65:35
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.6.8 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF



**Tab. 6.51:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>103</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	265	1.90	2.0	1.00	1.90	2.0
2	65	0.47	1.0	0.50	0.94	2.0
3	156	1.12	2.0	0.35	0.67	1.2
4	105	0.76	1.0	0.48	0.91	1.2
5	55	0.04	0.5	0.51	0.96	1.2
6	126	0.91	1.0	0.24	0.46	0.5

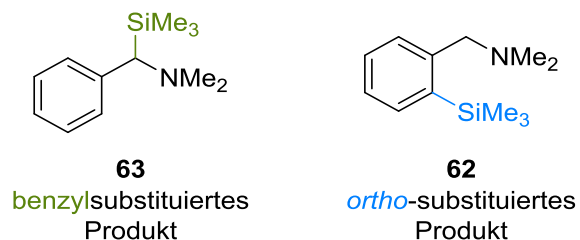
Es wurde Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.51) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.52) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.51) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.52) wurde die orange-farbene bis rote Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die

vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.52:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl.

Nr.	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		Me <sub>3</sub> SiCl	
	V/mL	<i>n</i> /mmol	V/mL	<i>n</i> /mmol
1	0.14	0.95	0.51	3.99
2	0.07	0.47	0.24	1.88
3	0.08	0.56	0.29	2.24
4	0.11	0.76	0.39	3.04
5	0.12	0.80	0.41	3.20
6	0.14	0.91	0.43	3.64

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

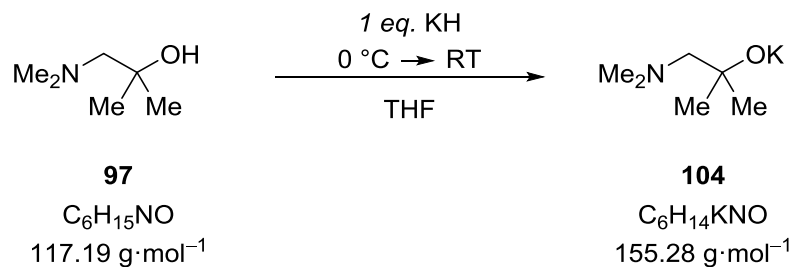


Tab. 6.53 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.53:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Natrium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**103**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

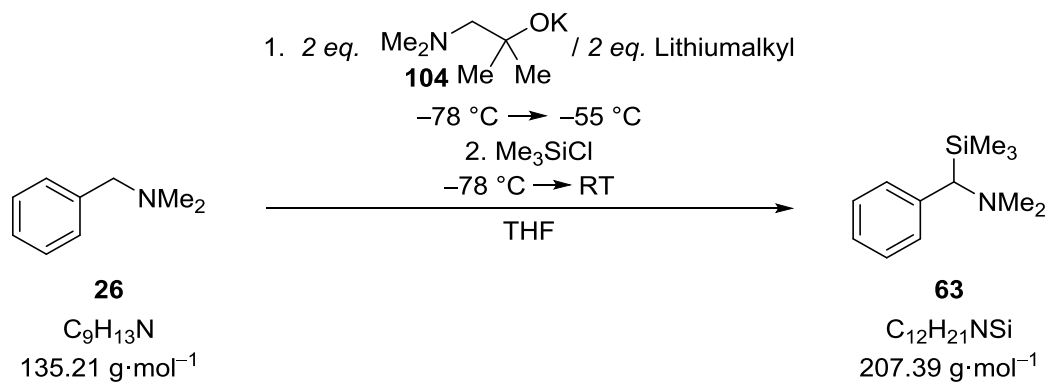
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	89	83:17
2	11	71:29
3	8	73:27
4	7	73:27
5	18	71:29
6	9	72:28

#### 6.2.6.9 Synthese von Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**)



Es wurden 1.40 g (34.8 mmol, 1.0 eq.) Kaliumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 4.08 g (34.8 mmol, 1.0 eq.) 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

**6.2.6.10 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**



**Tab. 6.54:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>104</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	256	1.65	0.13	0.83	0.45	3.49
2	282	1.82	0.14	0.91	0.58	4.54
3	166	1.07	0.08	0.54	0.34	2.70
4	237	1.53	0.11	0.76	0.49	3.80
5	300	1.93	0.15	0.97	0.52	4.07
6	295	1.90	0.14	0.95	0.51	3.99
7	235	1.51	0.11	0.76	0.49	3.80

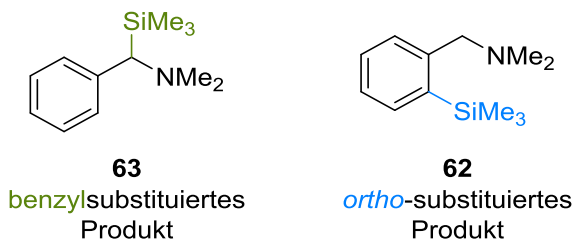
Es wurden 2.0 eq. Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.54) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.54) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.55) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 bzw. 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.54) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die

wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.55:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.87	1.65	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.40	1.82	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.52	1.07	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.53	1.53	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.77	1.93	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.19	1.90	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.76	1.51	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

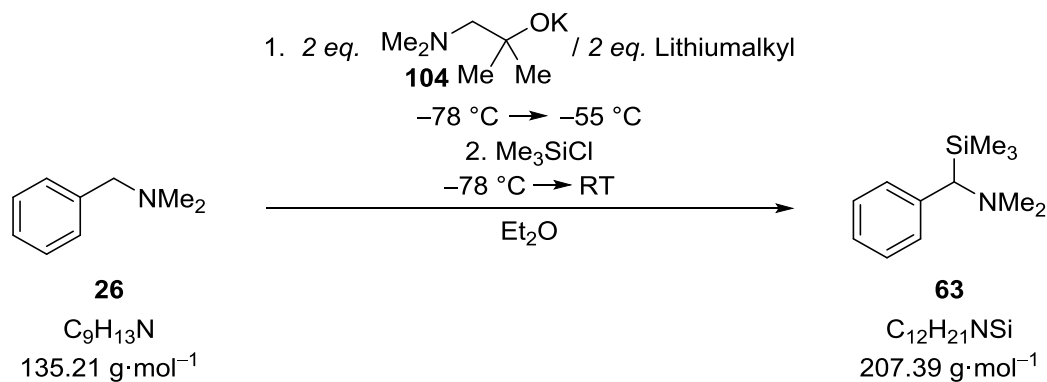


Tab. 6.56 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.56:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	67	100:0
3	47	74:26
4	89	100:0
5	100	100:0
6	100	100:0
7	97	100:0

### 6.2.6.11 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether



**Tab. 6.57:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>104</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	295	1.90	0.14	0.95	0.51	3.99
2	215	1.38	0.10	0.69	0.49	3.79
3	189	1.22	0.09	0.61	0.39	3.05
4	249	1.60	0.12	0.80	0.51	4.00
5	280	1.80	0.14	0.90	0.48	3.78
6	222	1.43	0.11	0.72	0.38	3.00
7	212	1.37	0.10	0.69	0.44	3.45

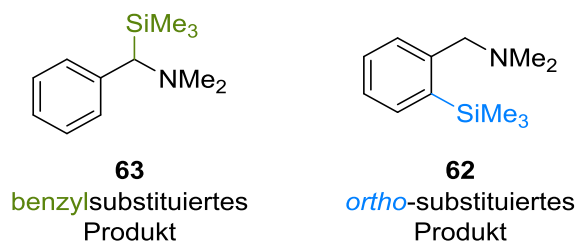
Es wurden 2.0 eq. Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.57) vorgelegt und 2 mL Diethylether, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.57) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.58) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 bzw. 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.57) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl

( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.58:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.00	1.90	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	1.06	1.38	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.74	1.22	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.60	1.60	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.72	1.80	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	0.89	1.43	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.69	1.37	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

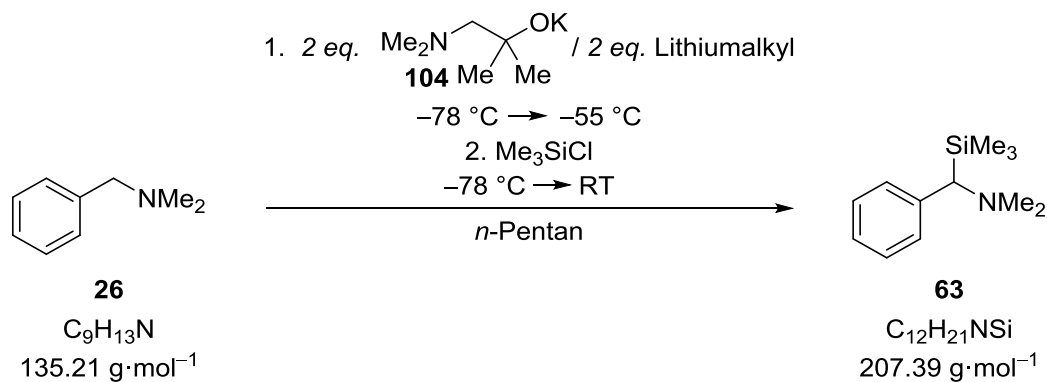


Tab. 6.59 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.59:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	38	65:35
3	23	100:0
4	7	100:0
5	31	100:0
6	0	-:-
7	3	100:0

**6.2.6.12 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan**



**Tab. 6.60:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>104</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	257	1.65	0.13	0.83	0.45	3.49
2	273	1.76	0.13	0.88	0.56	4.40
3	247	1.59	0.12	0.80	0.51	4.00
4	279	1.80	0.14	0.90	0.58	4.50
5	276	1.78	0.13	0.89	0.48	3.74
6	287	1.85	0.14	0.93	0.50	3.89
7	270	1.74	0.13	0.87	0.56	4.35

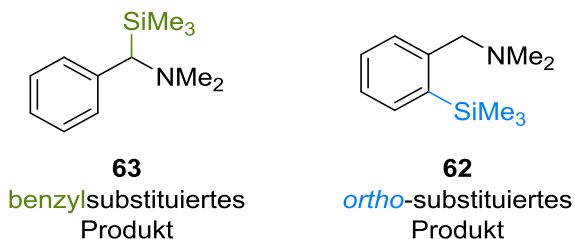
Es wurden 2.0 eq. Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.60) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.60) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.61) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 bzw. 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.57) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die

wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.61:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.87	1.65	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.35	1.76	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.27	1.59	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.80	1.80	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.71	1.78	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.16	1.85	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.87	1.74	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

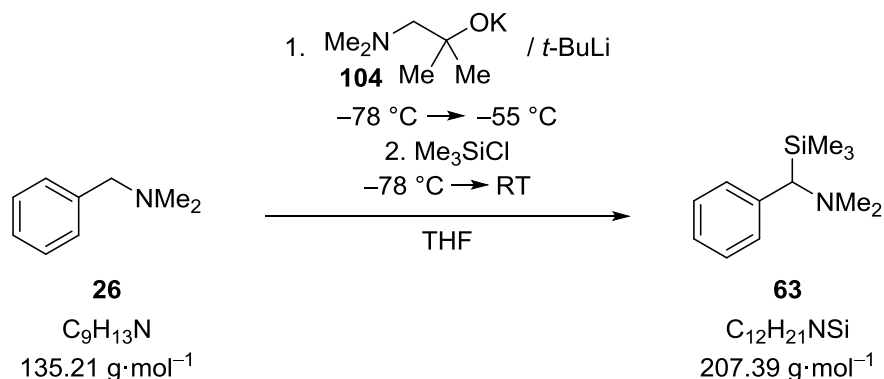


Tab. 6.62 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.62:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	26	40:60
2	4	64:36
3	8	82:18
4	0	-:-
5	5	100:0
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.6.13 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF



**Tab. 6.63:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	K-Alkoholat ( <b>104</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	256	1.65	2.0	0.87	1.65	2.0
2	93	0.60	1.0	0.63	1.20	2.0
3	247	1.59	2.0	0.51	0.96	1.2
4	112	0.72	1.0	0.45	0.86	1.2
5	77	0.50	0.5	0.63	1.20	1.2
6	0.13	0.88	1.0	0.23	0.44	0.5

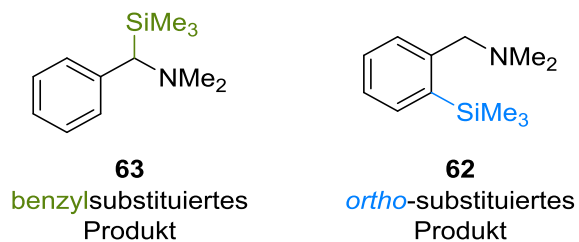
Es wurde Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.63) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.64 bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.63Tab. 6.51) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.64) wurde die orange-farbene bis rote Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die

vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.64:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	V/mL	$n/\text{mmol}$	V/mL	$n/\text{mmol}$
1	0.13	0.83	0.45	3.49
2	0.09	0.60	0.31	2.40
3	0.12	0.80	0.41	3.20
4	0.11	0.72	0.37	2.88
5	0.15	1.00	0.51	4.00
6	0.13	0.88	0.45	3.52

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

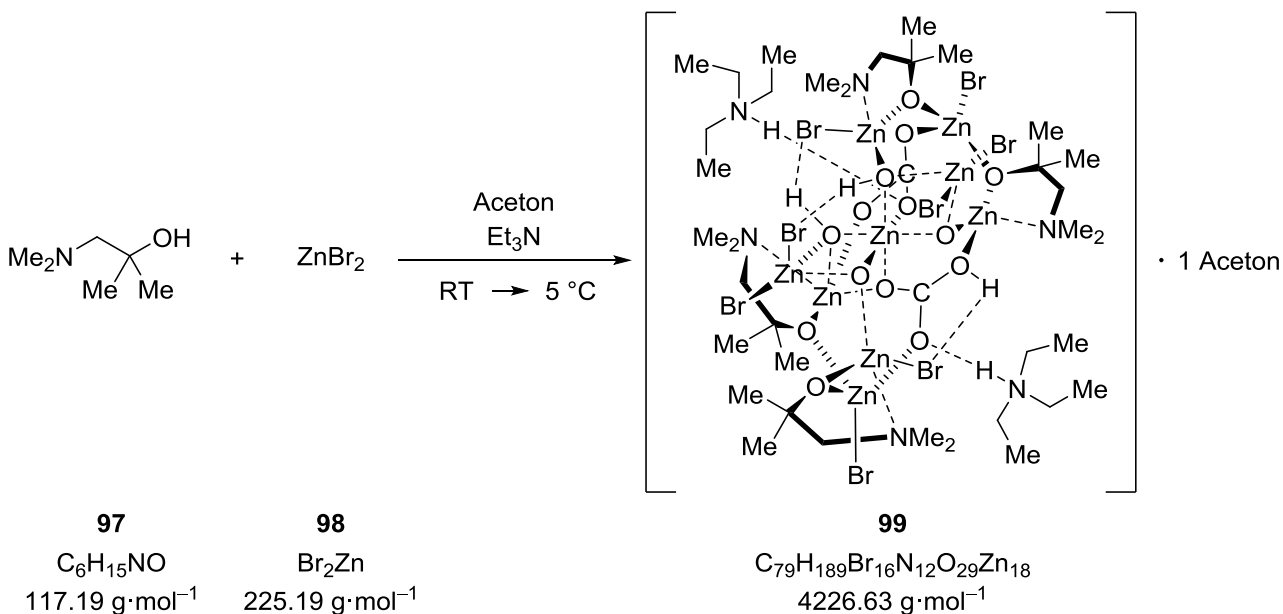
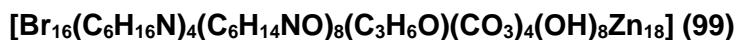


Tab. 6.65 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

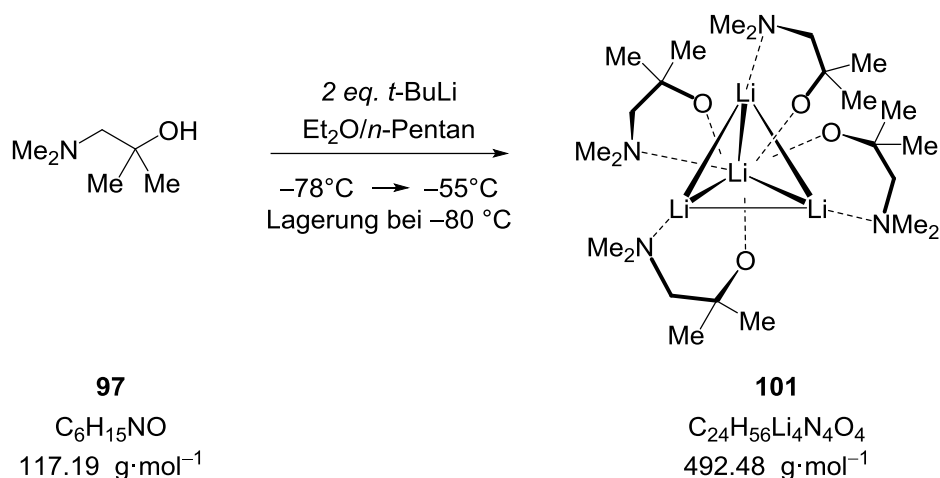
**Tab. 6.65:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	81	93:7
3	0	-:-
4	14	100:0
5	8	100:0
6	0	-:-

6.2.6.14 Kristallisation des Carbonat-Zinkkomplexes

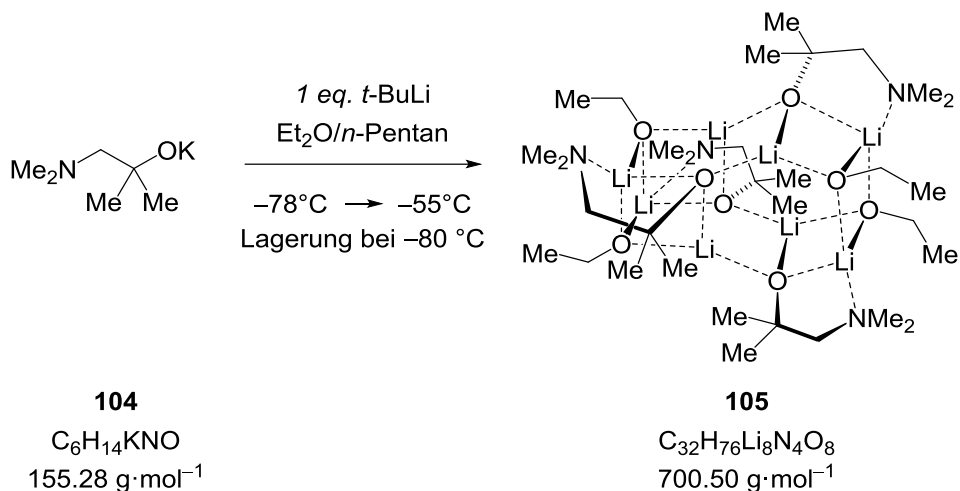


Es wurden 191 mg (0.85 mmol, 1.0 eq.) Zinkbromid (**98**) vorgelegt. Daraufhin wurden 100 mg (0.85 mmol, 1.0 eq.) 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) und 1 mL Aceton hinzugegeben. Anschließend wurden 0.06 mL (0.43 mmol, 0.5 eq.) Triethylamin zugetropft, woraufhin sich die Reaktionslösung trübte. Das Gefäß wurde mit Parafilm überzogen, durch Löcher in diesem belüftet und bei 5 °C gelagert. Nach 7 d konnten farblose Kristalle von **99** erhalten werden. Die nähere Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.5.

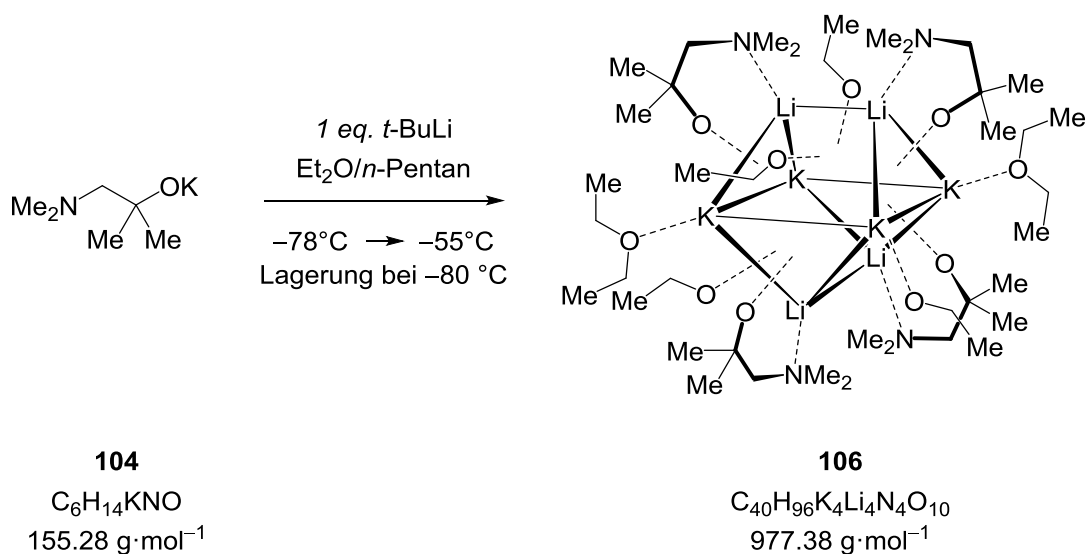
6.2.6.15 Kristallisation des Lithiumtetraeders  $[(C_6H_{14}NO)_4Li_4]$  (**101**)

Es wurden 100 mg (0.85 mmol, 1.0 eq.) 1-(Dimethylamino)-2-methylpropan-2-ol (**97**) in 2 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 0.90 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan ( $c = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.24 mmol, 2.0 eq.) überschichtet und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 4 d bildeten sich farblose Kristalle von **101**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.5.1.

6.2.6.16 Kristallisation des Oktamers  $[(C_6H_{14}NO)_4(C_2H_5O)_4Li_8]$  (**105**)



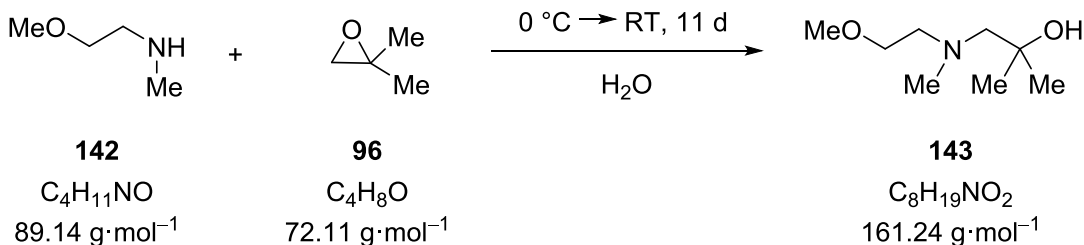
Es wurden 100 mg (0.64 mmol, 1.0 eq.) Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) in 2 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurden 0.34 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.64 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 6 d bildeten sich farblose Kristalle von **105**. Die gleichen Kristalle konnten auch bei einer Umsetzung des Kaliumalkoholates mit *n*-Butyllithium erhalten werden. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.5.5.

6.2.6.17 Kristallisation des Alkoxid-Clusters  $[(C_6H_{14}NO)_4(EtO)_4(Et_2O)_2Li_4K_4]$  (**106**)

Es wurden 100 mg (0.64 mmol, 1.0 eq.) Kalium-1-(dimethylamino)-2-methylpropan-2-olat (**104**) in 2 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurden 0.34 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.64 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 6 d bildeten sich farblose Kristalle von **106**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.5.5.

## 6.2.7 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (143) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.7.1 Synthese von 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (memampH, 143)



Die folgende Versuchsvorschrift ist angelehnt an die Synthese von GEORGE *et al.*<sup>[106]</sup>

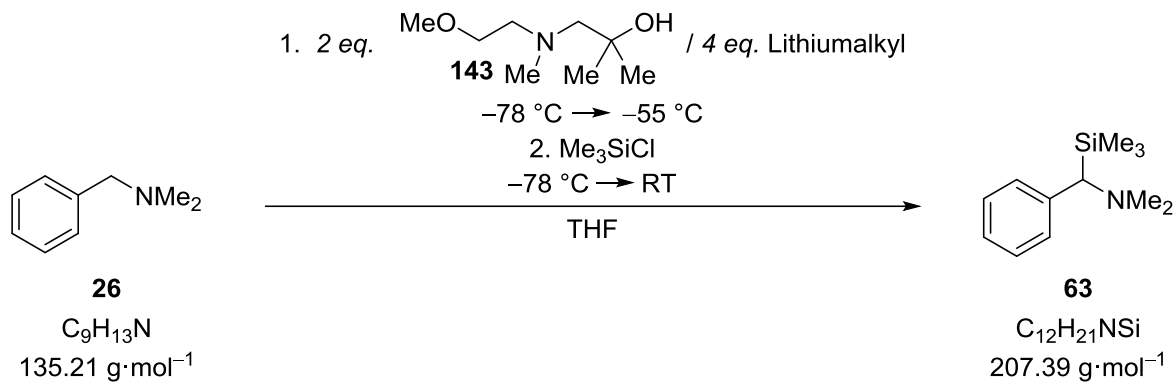
Es wurden 3.66 mL (33.7 mmol, 1.0 eq.) (2-Methoxyethyl)methylamin (**142**) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 1 mL H<sub>2</sub>O und 3.00 mL (33.7 mmol, 1.0 eq.) 1,1-Dimethyloxiran (**96**) zugegeben. Nach 10 min wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über 11 d weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) (4.10 g, 25.4 mmol, 75%) wurde als eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 [s, 6H; COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.48 [s, 2H; NCH<sub>2</sub>COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.50 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.78 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 4 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.35 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>), 3.50 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 4 Hz; CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.64 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.6 [2C; COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.1 (1C; OCH<sub>3</sub>), 58.7 (1C; OCH<sub>3</sub>), 59.4 (1C; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 68.3 (1C; NCH<sub>2</sub>COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.8 [1C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 70.6 (1C; CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>).

**GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV, t<sub>R</sub> = 4.29 min)  
*m/z* (%): 161 (4) [M<sup>+</sup>], 146 (10) [(M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 116 (1) [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>], 102 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>], 59 (56) [M-C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup>].

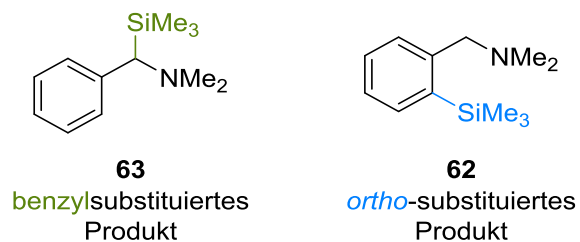
### 6.2.7.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**144**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF



**Tab. 6.66:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), der Stoffmenge (*n*) und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 239 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.66) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

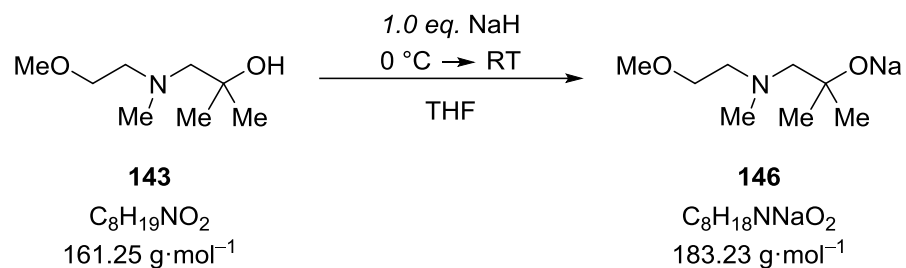


Tab. 6.67 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.67:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit **143** und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

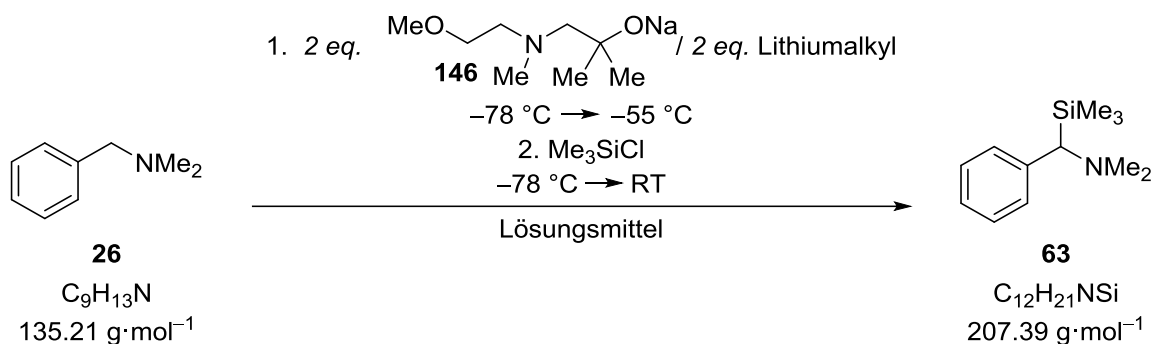
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	26	40:60
2	0	-:-



**6.2.7.4 Synthese von Natrium-1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (Na-memampH, 146)**

Es wurden 368 mg (9.20 mmol, 1.0 eq.) Natriumhydrid vorgelegt und 20 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 1.48 g (9.20 mmol, 1.0 eq.) 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Natrium-1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

### 6.2.7.5 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln



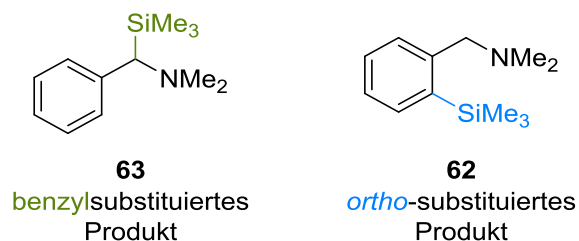
**Tab. 6.68:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.	Lösungsmittel
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	THF
2	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	THF
3	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	THF
4	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
7	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan
8	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan
9	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan

Es wurden 2 mL Lösungsmittel (Art s. Tab. 6.68) vorgelegt und 0.59 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) einer 2.5 M Lösung von Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.68) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

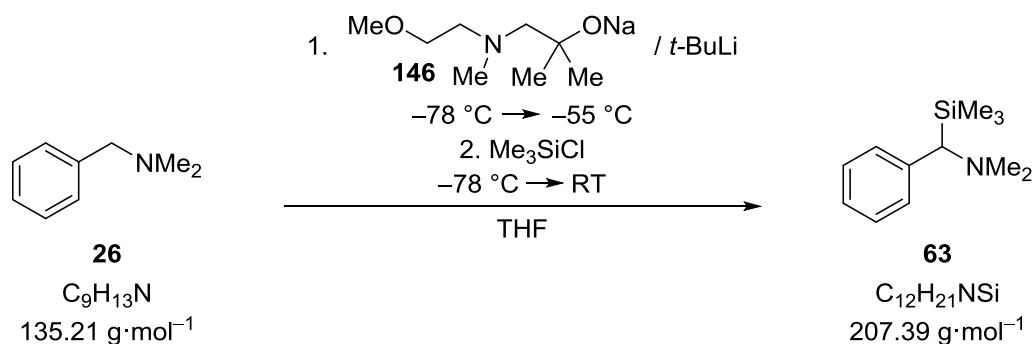


Tab. 6.69 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.69:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	51	80:20
2	77	100:0
3	0	-:-
4	100	72:28
5	15	100:0
6	0	-:-
7	87	62:38
8	5	100:0
9	0	-:-

**6.2.7.6 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (146) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**



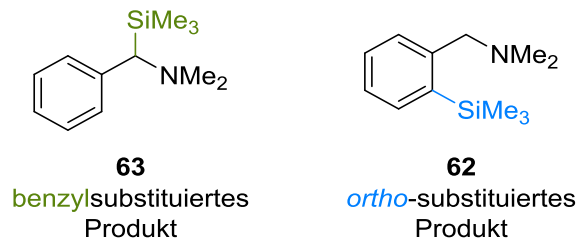
**Tab. 6.70:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>146</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	0.59	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	0.30	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	0.59	1.48	2.0	0.47	0.89	1.2
4	0.30	0.74	1.0	0.47	0.89	1.2
5	0.15	0.37	0.5	0.47	0.89	1.2
6	0.30	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und eine 2.5 M Lösung von Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.70) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.70) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die

vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

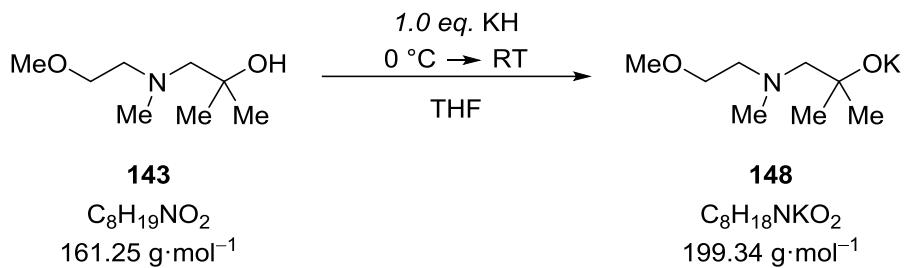
Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:



Tab. 6.71 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

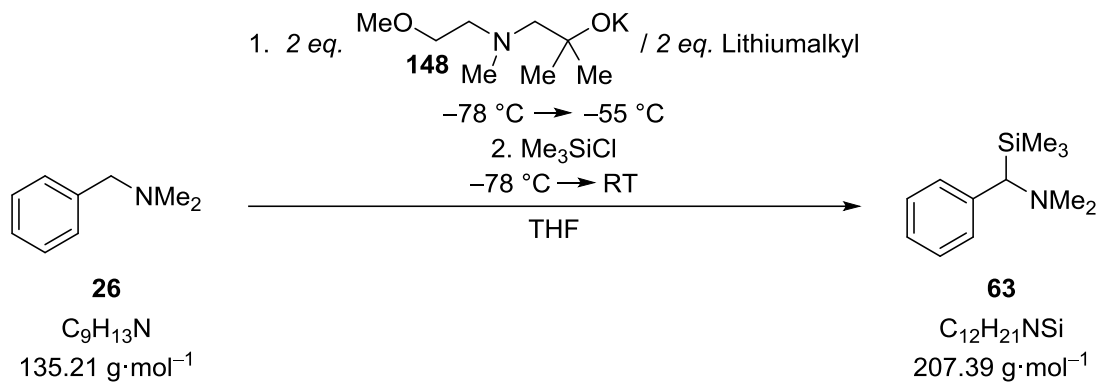
**Tab. 6.71:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Natrium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**146**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	51	80:20
2	14	84:16
3	17	93:7
4	67	71:29
5	44	72:28
6	5	100:0

**6.2.7.7 Synthese von Kalium-1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (K-memampH, 148)**

Es wurden 620 mg (15.5 mmol, 1.0 eq.) Kaliumhydrid vorgelegt und 20 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 2.49 g (15.5 mmol, 1.0 eq.) 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Kalium-1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

**6.2.7.8 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (148) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**



**Tab. 6.72:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**24**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>148</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	285	1.43	0.10	0.75	0.45	3.58
2	222	1.11	0.08	0.56	0.28	2.22
3	234	1.17	0.09	0.59	0.30	2.34
4	219	1.10	0.08	0.55	0.28	2.20
5	334	1.68	0.12	0.83	0.53	4.19
6	262	1.31	0.10	0.66	0.33	2.62
7	223	1.12	0.08	0.56	0.29	2.24

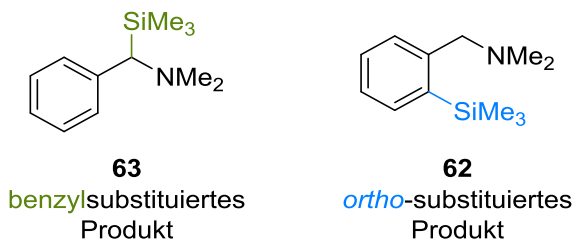
Es wurden 2.0 eq. Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.72) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**126**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.72) bei  $-78\text{ °C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.73) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ °C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 bis 5.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.72) wurde die Lösung auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl

( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.73:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.75	1.43	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	0.85	1.11	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.67	1.17	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.10	1.10	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.67	1.68	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	0.69	1.31	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.56	1.12	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

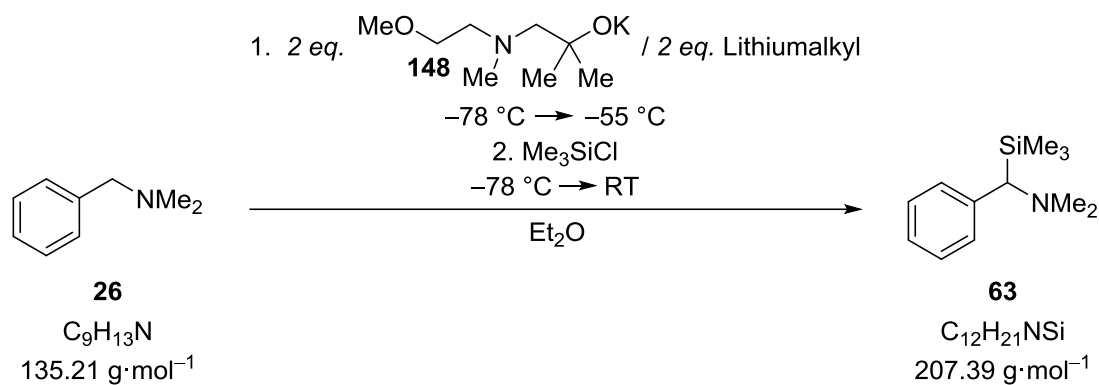


Tab. 6.74 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.74:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	0	-:-
3	100	100:0
4	100	100:0
5	100	100:0
6	84	100:0
7	100	100:0

### 6.2.7.9 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether



**Tab. 6.75:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>148</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	266	1.33	0.10	0.67	0.34	2.66
2	222	1.11	0.08	0.56	0.28	2.22
3	221	1.11	0.08	0.56	0.28	2.22
4	200	1.00	0.08	0.50	0.26	2.00
5	218	1.09	0.08	0.55	0.28	2.18
6	311	1.56	0.12	0.78	0.40	3.12
7	218	1.09	0.08	0.55	0.28	2.18

Es wurden 2.0 eq. Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.75) vorgelegt und 2 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.75) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.76) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.75) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl

( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.76:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.70	1.33	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	0.85	1.11	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.59	1.11	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.00	1.00	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.44	1.09	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	0.98	1.56	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.55	1.09	2.0

Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:



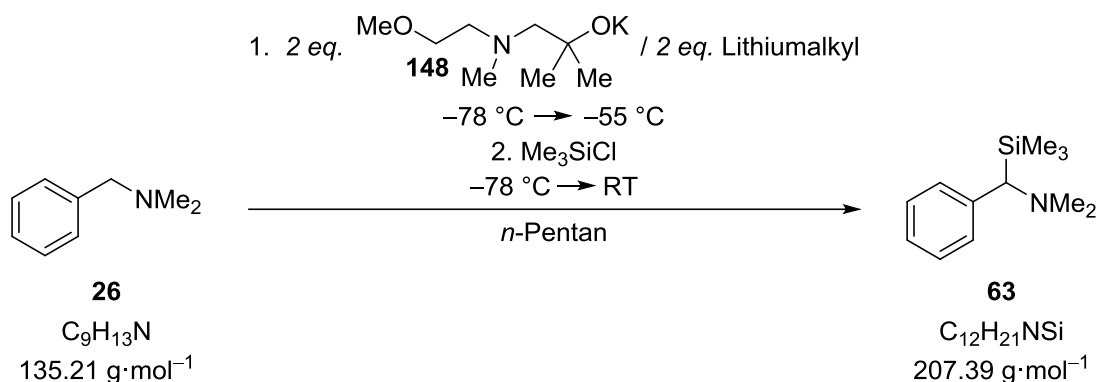
**63**  
benzylsubstituiertes  
Produkt

Tab. 6.77 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.77:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	7	100:0
3	91	100:0
4	64	100:0
5	100	100:0
6	6	100:0
7	33	100:0

**6.2.7.10 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (148) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan**



**Tab. 6.78:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>148</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	225	1.13	0.09	0.57	0.29	2.26
2	227	1.14	0.09	0.57	0.29	2.28
3	233	1.17	0.09	0.59	0.30	2.34
4	230	1.15	0.09	0.58	0.29	2.30
5	259	1.30	0.10	0.65	0.33	2.60
6	204	1.02	0.08	0.51	0.26	2.04
7	272	1.37	0.10	0.69	0.35	2.74

Es wurden 2.0 eq. Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.78) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.78) bei  $-78\text{ °C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.79) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ °C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.78) wurde die Lösung auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl

( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.79:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.60	1.13	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	0.88	1.14	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.67	1.17	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.15	1.15	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.52	1.30	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	0.64	1.02	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.69	1.37	2.0

Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:



**63**

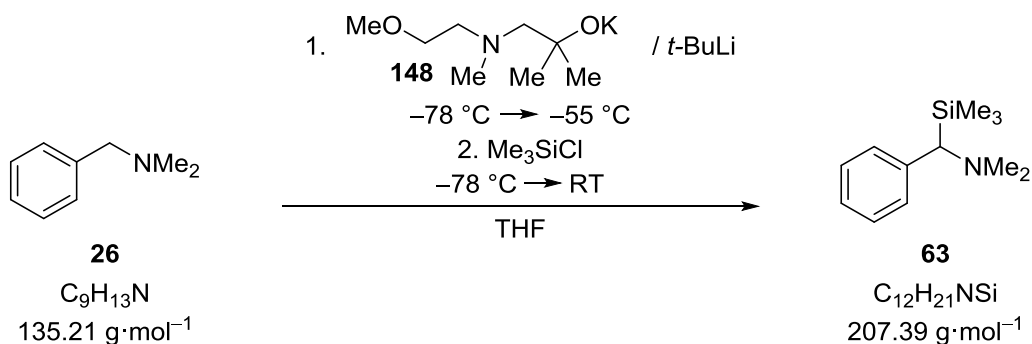
benzylsubstituiertes  
Produkt

Tab. 6.80 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.80:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	67	100:0
2	12	100:0
3	56	100:0
4	30	100:0
5	32	100:0
6	19	100:0
7	22	100:0

**6.2.7.11 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (148) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**



**Tab. 6.81:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), bzw. der Masse (*m*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	K-Alkoholat ( <b>148</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	285	1.43	2.0	0.75	1.43	2.0
2	112	0.59	1.0	0.59	1.12	2.0
3	248	1.24	2.0	0.39	0.74	1.2
4	132	0.66	1.0	0.42	0.79	1.2
5	67	0.34	0.5	0.43	0.82	1.2
6	281	1.41	1.0	0.37	0.71	0.5

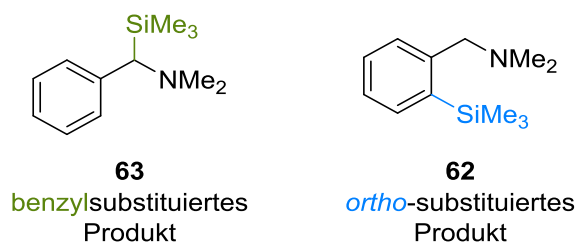
Es wurde Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.81) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.82) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.81) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.82) wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen

über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.82:** Übersicht der Stoffmengen (*n*) und Volumina (*V*) von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl.

Nr.	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		Me <sub>3</sub> SiCl	
	V/mL	<i>n</i> /mmol	V/mL	<i>n</i> /mmol
1	0.10	0.75	0.45	3.58
2	0.08	0.56	0.29	2.24
3	0.09	0.62	0.32	2.48
4	0.10	0.66	0.34	2.64
5	0.10	0.68	0.35	2.72
6	0.21	1.41	0.72	5.64

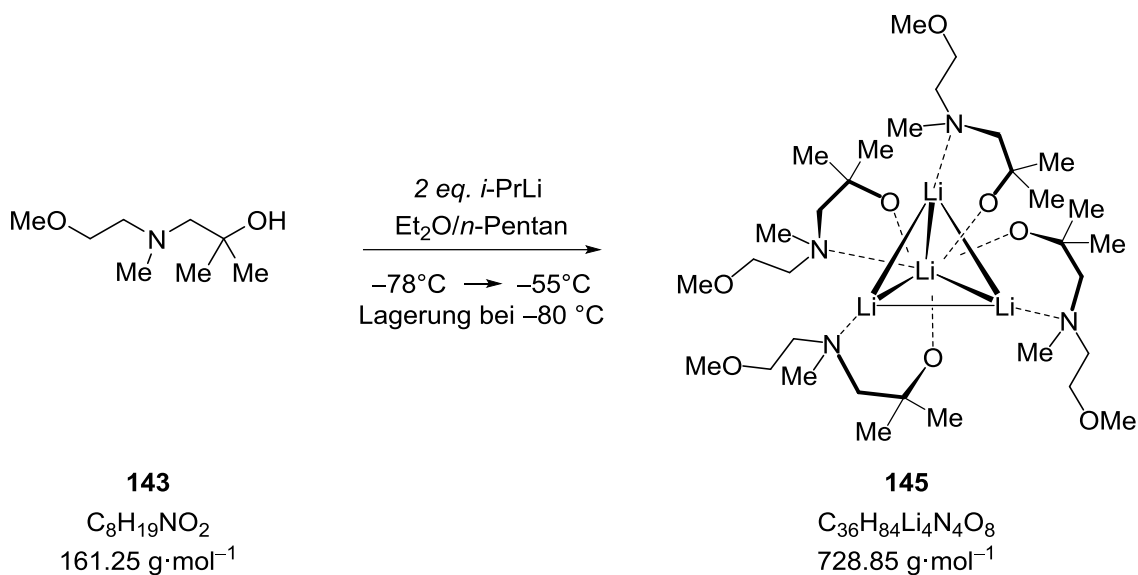
Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:



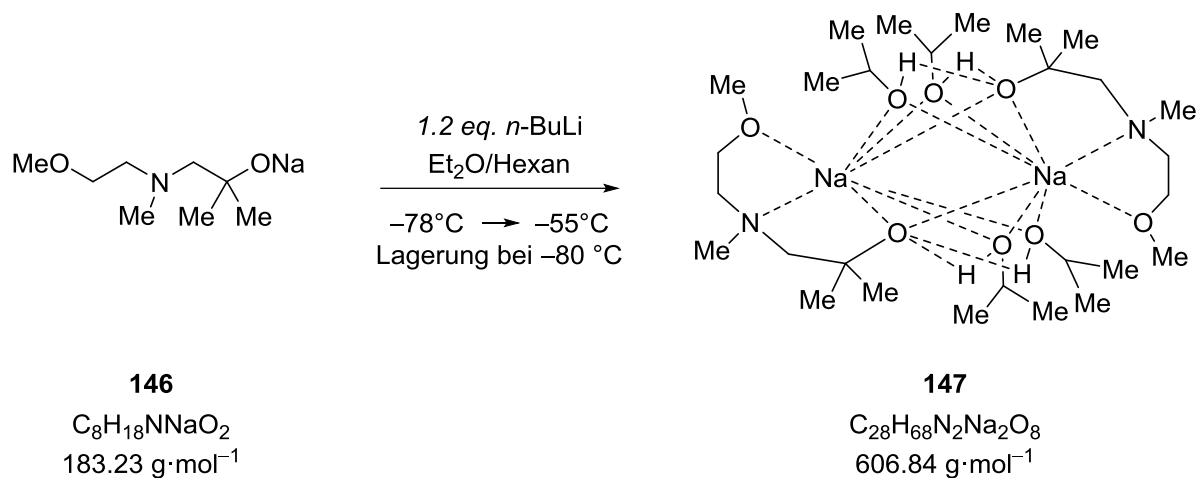
Tab. 6.83 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.83:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Kalium-1-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**148**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	100	94:6
3	71	100:0
4	99	98:2
5	72	88:12
6	20	100:0

6.2.7.12 Kristallisation des Lithiumtetraeders  $[(C_8H_{18}NO_2)_4Li_4]$  (**145**)


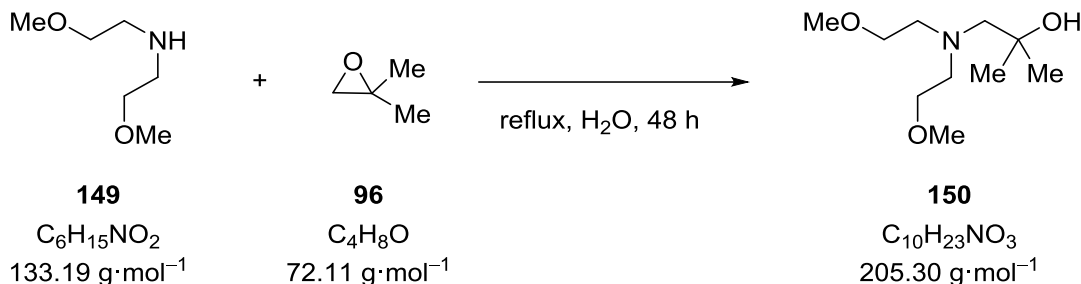
Es wurden 100 mg (0.62 mmol, 1.0 eq.) 1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**143**) in 2 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurden 0.89 mL einer Lösung von *iso*-Propyllithium in *n*-Pentan ( $c = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.24 mmol, 2.0 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 5 d bildeten sich farblose Kristalle von **145**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.6.1.

6.2.7.13 Kristallisation von  $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NNaO}_2]_2(\text{i-PrOH})_4\text{Na}_2$  (**147**)

Es wurden 49.5 mg (0.27 mmol, 1.0 eq.) Natrium-1-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**146**) in 2 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurden 0.13 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.33 mmol, 1.2 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 60 d bildeten sich farblose Kristalle von **147**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.6.2.

## 6.2.8 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**150**) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.8.1 Synthese von 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**)



Es wurden 34.8 mL (211 mmol, 1.0 eq.) Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**), sowie 5 mL  $H_2O$  vorgelegt und anschließend 16.7 mL (211 mmol, 1.0 eq.) 1,1-Dimethyloxiran (**96**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit 3 x 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbliche Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Druck  $5.3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ ) gereinigt. Das Produkt 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) (22.1 g, 108 mmol, 51%) wurde als eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

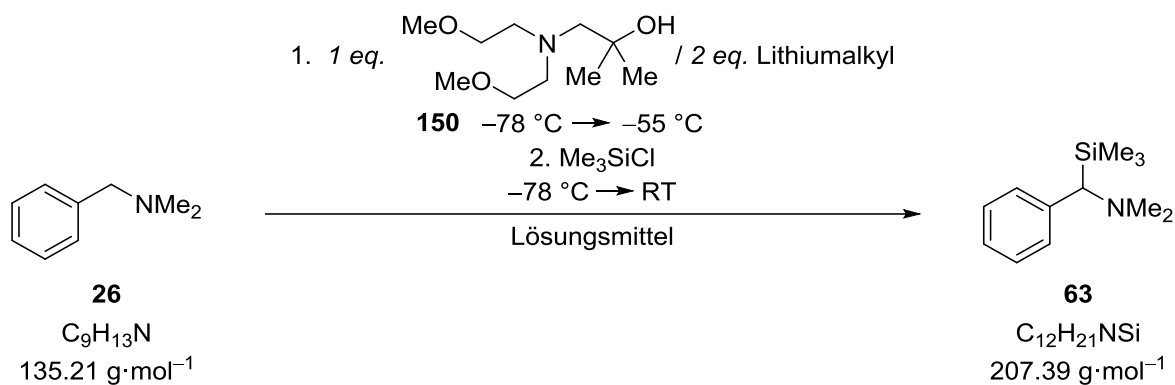
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.08 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.12$  [s, 6H;  $HOC(CH_3)_2$ ], 2.53 [s, 2H;  $(CH_3)_2NCH_2$ ], 2.84 [t,  $^3J(H,H) = 10 \text{ Hz}$ , 4H;  $NCH_2CH_2OCH_3$ ], 3.33 [s, 6H;  $OCH_3$ ], 3.45 [t,  $^3J(H,H) = 5 \text{ Hz}$ , 4H;  $OCH_2$ ].

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (150.94 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 27.5$  [2C;  $HOC(CH_3)_2$ ], 57.0 [2C;  $NCH_2CH_2OCH_3$ ], 58.8 [2C;  $OCH_3$ ], 66.8 [2C;  $OCH_2$ ], 71.5 [1C;  $NCH_2CH_2COH$ ].

**GC/EI-MS** [80  $^\circ\text{C}$  (1.0 min) – 170  $^\circ\text{C}$  (2.5 min) mit 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  – 250  $^\circ\text{C}$  (1.0 min) mit 50  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ], (70 eV,  $t_R = 7.34 \text{ min}$ )  $m/z$  (%): 206 (1) [ $M^+$ ], 190 (6) [ $M-CH_3^+$ ], 146 (100) [ $C_7H_{16}NO_2^+$ ], 88 (11) [ $C_4H_9NO^+$ ], 59 (29) [ $C_3H_7O^+$ ].

**Elementaranalyse:** Berechnet: C: 58.5% H: 11.3% N: 6.8%  
 Gemessen: C: 58.3% H: 11.2% N: 6.7%

### 6.2.8.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln

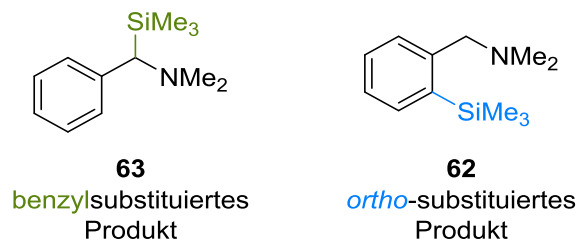


**Tab. 6.84:** Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel, sowie der Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), der Stoffmenge (*n*) und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	LM	Lithiumalkyl	V/mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	THF	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	THF	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.60	1.48	2.0
3	THF	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
4	THF	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0
5	<i>n</i> -Pentan	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
6	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.60	1.48	2.0
7	<i>n</i> -Pentan	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
8	<i>n</i> -Pentan	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0

Es wurden 2 mL Lösungsmittel (Art s. Tab. 6.84) vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 152 mg (0.74 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.84) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.47 mL (1.85 mmol, 2.5 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die orange Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die

vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es konnte keine Produktbildung der hier gezeigten Verbindungen beobachtet werden:

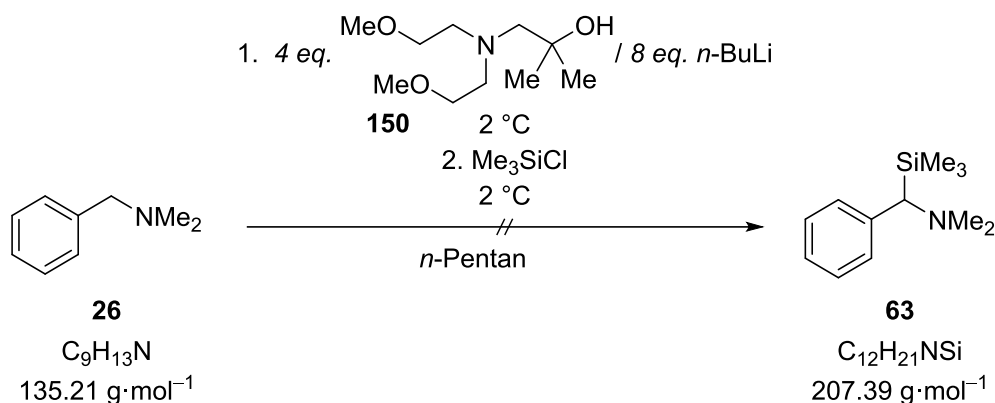


Tab. 6.85 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.85:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	0	-:-
2	0	-:-
3	0	-:-
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-
8	0	-:-

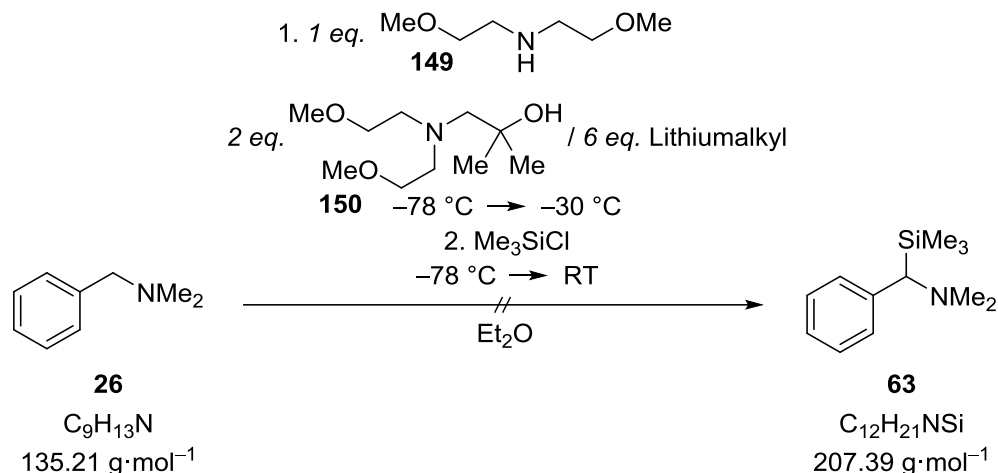
### 6.2.8.3 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**151**) in Kombination mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan



Folgende Vorschrift ist an die von GROS *et al.* publizierte Versuchsvorschrift angelehnt.<sup>[69]</sup>

Es wurden bei 0 °C 2 mL *n*-Pentan und 2.37 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5.92 mmol, 8.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan vorgelegt. Dazu wurden 608 mg (2.96 mmol, 4.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) gegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zugegeben und 1 h gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0.76 mL (5.92 mmol, 8.0 eq.) Trimethylchlorsilan. Nach weiterem Rühren für 2.5 h bei 0 °C wurde eine Suspension erhalten, welche bei 0 °C mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 4 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es handelte sich um reisoliertes Produkt. Die gewünschte Produktbildung konnte nicht beobachtet werden.

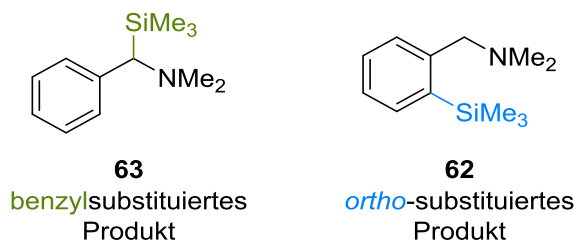
**6.2.8.4 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (151) und Bis(2-methoxyethyl)amid (149) in Kombination mit unterschiedlichen Lithiumalkylen in Diethylether**



**Tab. 6.86:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens (V), der Stoffmenge (n) und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.
1	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.78	1.48	6.0
2	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.60	1.48	6.0

Es wurden 2 mL Diethylether vorgelegt und bei  $-78\text{ °C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 304 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**) zugegeben. Nach Zugabe von 6.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.86) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-30\text{ °C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.58 mL (4.44 mmol, 6.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es konnte keine Produktbildung der hier gezeigten Verbindungen beobachtet werden:

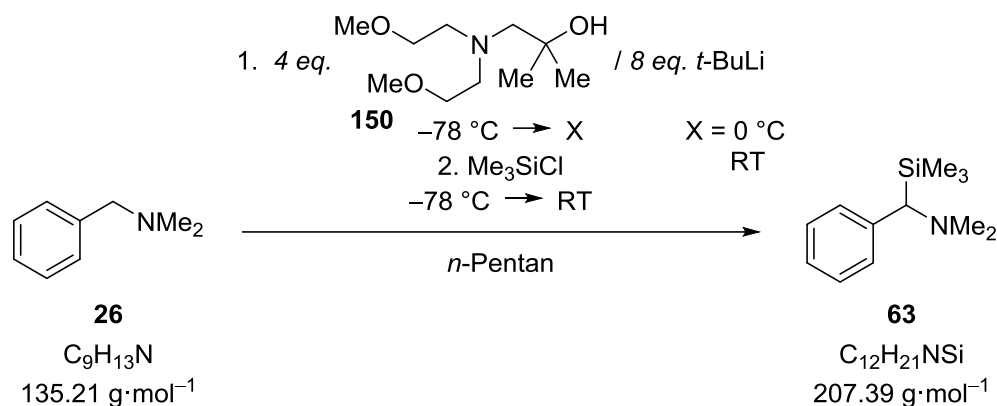


Tab. 6.85 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.87:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**151**) und Bis(2-methoxyethyl)amin (**149**), sowie unterschiedlichen Lithiumalkylen.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1		-:-
2		-:-

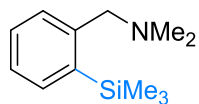
**6.2.8.5 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (151) in Kombination mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan bei unterschiedlichen Temperaturen**



**Tab. 6.88:** Unterschiedliche Reaktionstemperaturen nach der Zugabe von *tert*-Butyllithium.

Nr.	Temperatur
1	-78 °C → 0 °C
2	-78 °C → RT

Es wurden 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und bei -78 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 304 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) zugegeben. Nach Zugabe von 1.56 mL ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.96 mmol, 4.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan wurde 1 h gerührt und die Reaktionslösung jeweils auf 0 °C bzw. Raumtemperatur aufgewärmt (s. Tab. 6.88). Vor Zugabe von 0.48 mL (3.70 mmol, 5.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die gelbe Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es konnte lediglich die das *ortho*-substituierte Produkt erhalten werden:

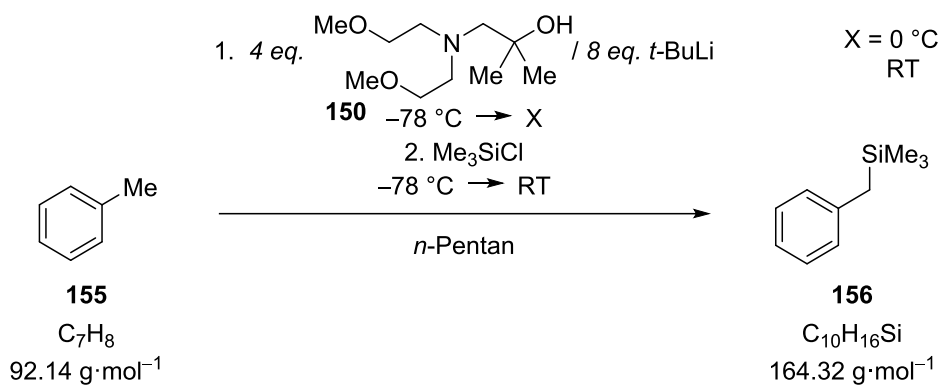
**62***ortho*-substituiertes  
Produkt

Tab. 6.89 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.89:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) und *tert*-Butyllithium bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Die analytischen Daten des Produkts **62** können Kapitel 6.2.1.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	13	0:100
2	7	0:100

**6.2.8.6 Metallierung von Toluol (155) mit Lithium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (151) in Kombination mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan bei unterschiedlichen Temperaturen**

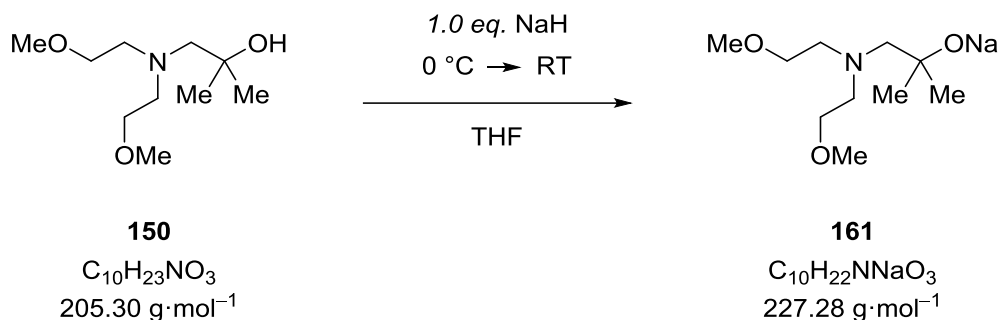


**Tab. 6.90:** Unterschiedliche Reaktionstemperaturen nach der Zugabe von *tert*-Butyllithium.

Nr.	Temperatur
1	-78 °C → 0 °C
2	-78 °C → RT

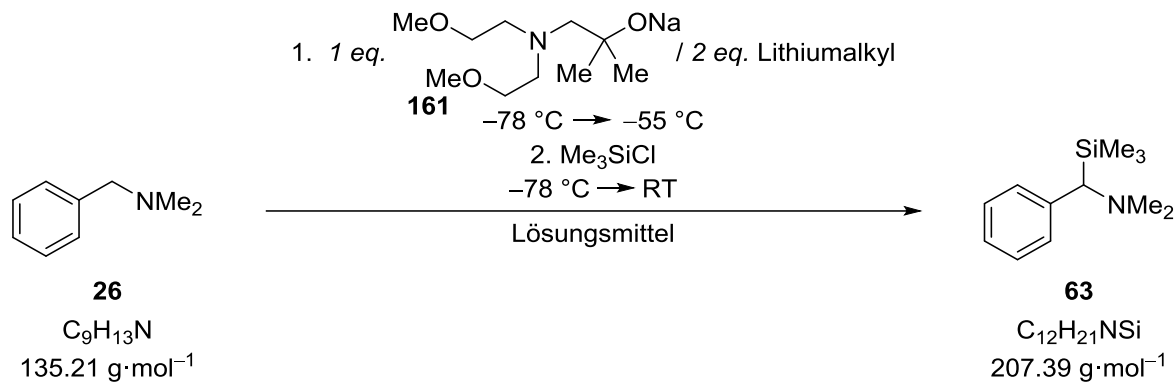
Es wurden 2 mL Toluol (**155**) vorgelegt und bei -78 °C 304 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) zugegeben. Nach Zugabe von 1.56 mL ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.96 mmol, 4.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan wurde 1 h gerührt und die Reaktionslösung jeweils auf 0 °C bzw. Raumtemperatur aufgewärmt (s. Tab. 6.90). Vor Zugabe von 0.48 mL (3.70 mmol, 5.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die gelbe Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es konnten geringe Mengen des substituierten Produkts erhalten werden.

### 6.2.8.7 Synthese von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**)



In einem Schlenkcolben wurden 1.47 g (36.7 mmol, 1.0 eq.) Natriumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 7.53 g (36.7 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand (7.53 g, 36.6 mmol) wurde in 18.53 mL THF gelöst. Das Produkt Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) wurde als 2.0 M Lösung in THF erhalten.

**6.2.8.8 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (161) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln**



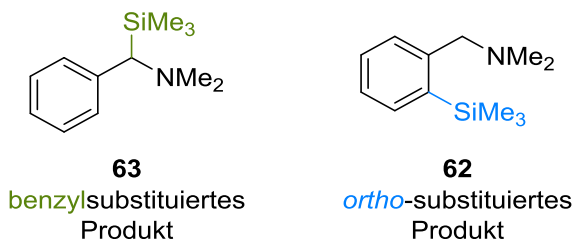
**Tab. 6.91:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.	Lösungsmittel
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	THF
2	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	THF
3	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	THF
4	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	Et <sub>2</sub> O
7	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan
8	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan
9	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0	<i>n</i> -Pentan

Es wurden 2 mL Lösungsmittel (Art s. Tab. 6.91) vorgelegt und 0.74 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) einer 2.0 M Lösung von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.91) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.40 mL (3.11 mmol, 4.2 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff

aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

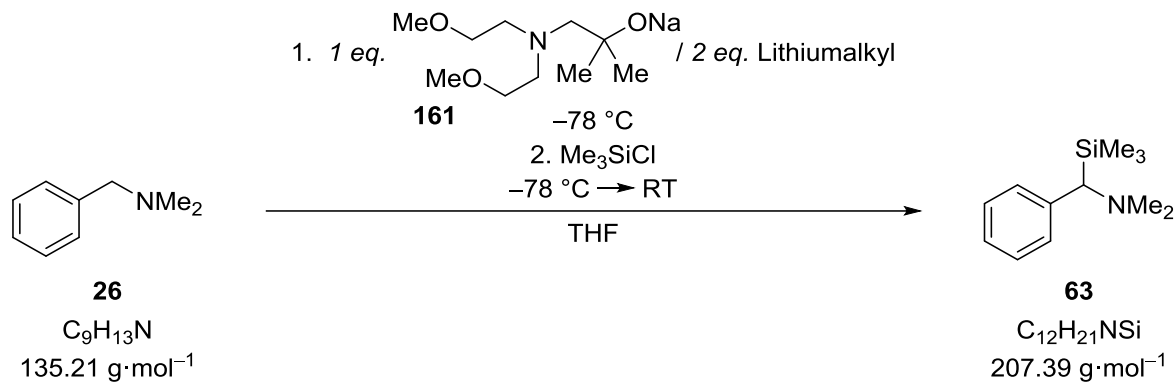


Tab. 6.92 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.92:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	100	73:27
2	68	100:0
3	0	-:-
4	98	50:50
5	6	100:0
6	0	-:-
7	83	47:53
8	31	100:0
9	18	100:0

**6.2.8.9 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (161) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF bei konstanten  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$**

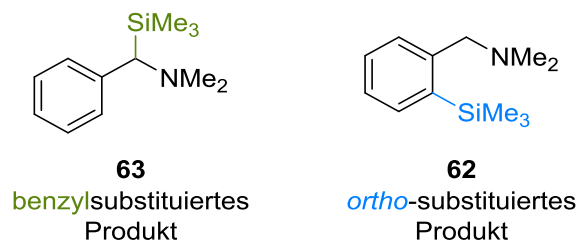


**Tab. 6.93:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>n</i> -BuLi ( $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.59	1.48	2.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und 0.74 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) einer 2.0 M Lösung von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.93) wurde 1 h gerührt, wobei die Reaktionslösung nicht wärmer als  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde. Anschließend wurden 0.40 mL (3.11 mmol, 4.2 eq.) Trimethylchlorsilan zugegeben und die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

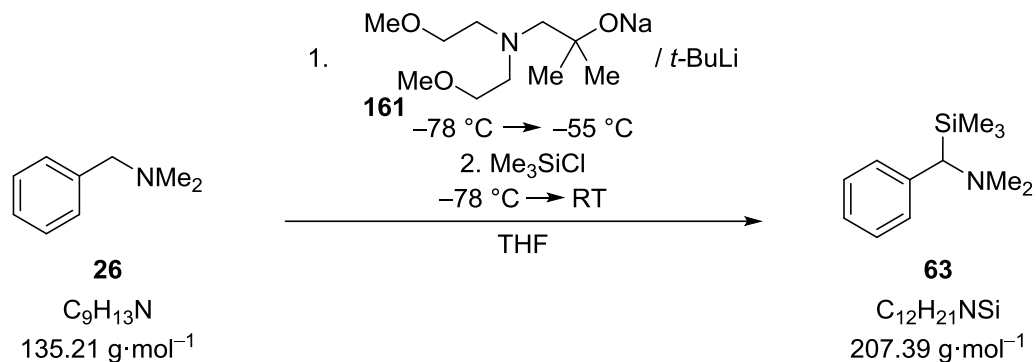


Tab. 6.94 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.94:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen in THF. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	32	72:28
2	8	100:0

**6.2.8.10 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (161) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**



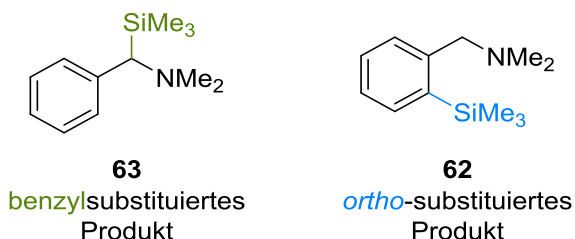
**Tab. 6.95:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>161</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	0.74	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	0.37	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	0.74	1.48	2.0	0.47	0.89	1.2
4	0.37	0.74	1.0	0.47	0.89	1.2
5	0.19	0.37	0.5	0.47	0.89	1.2
6	0.37	0.74	1.0	0.20	0.38	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und einer 2.0 M Lösung von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.95) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.95) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die gelbe Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert

von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

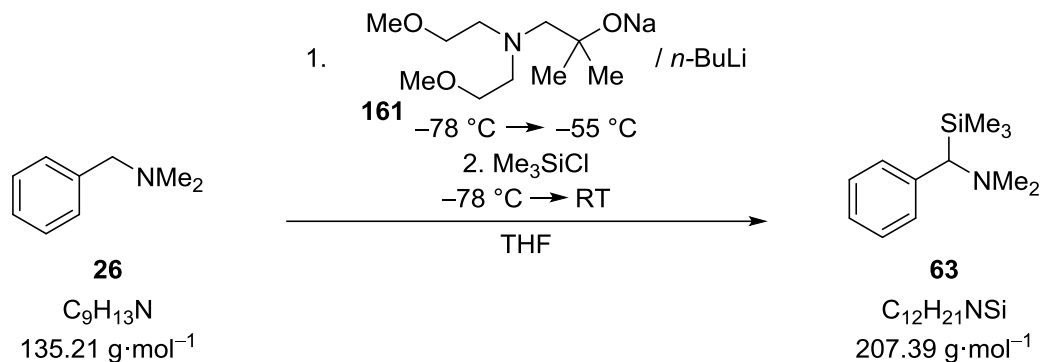


Tab. 6.96 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.96:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	100	73:27
2	76	71:29
3	26	79:21
4	64	72:28
5	83	71:29
6	4	100:0

**6.2.8.11 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (161) in Kombination mit *n*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**



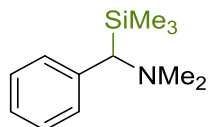
**Tab. 6.97:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und *n*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge(*n*).

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>161</b> )			<i>n</i> -BuLi		
	V/mL	<i>n</i> /mmol	eq.	V/mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	0.74	1.48	2.0	0.59	1.48	2.0
2	0.37	0.74	1.0	0.36	0.89	1.2
3	0.19	0.37	0.5	0.36	0.89	1.2
4	0.37	0.74	1.0	0.15	0.37	0.5
5	0.19	0.37	0.5	0.15	0.37	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und einer 2.0 M Lösung von Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.97) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan ( $c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.97) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.40 mL (3.11 mmol, 4.2 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die gelbe Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die

vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:

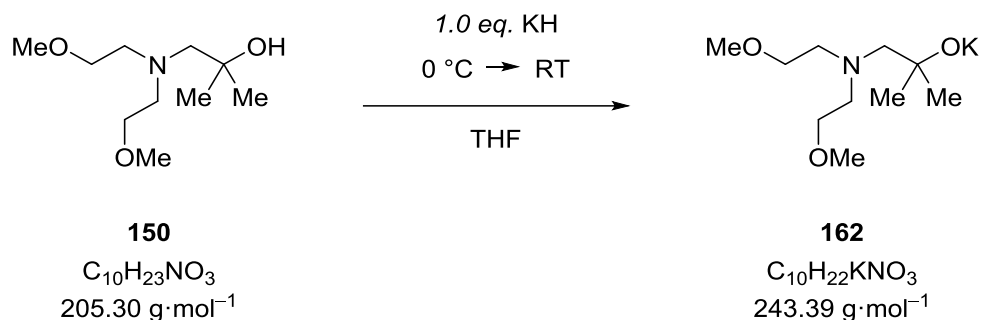


**63**  
benzylsubstituiertes  
Produkt

Tab. 6.98 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

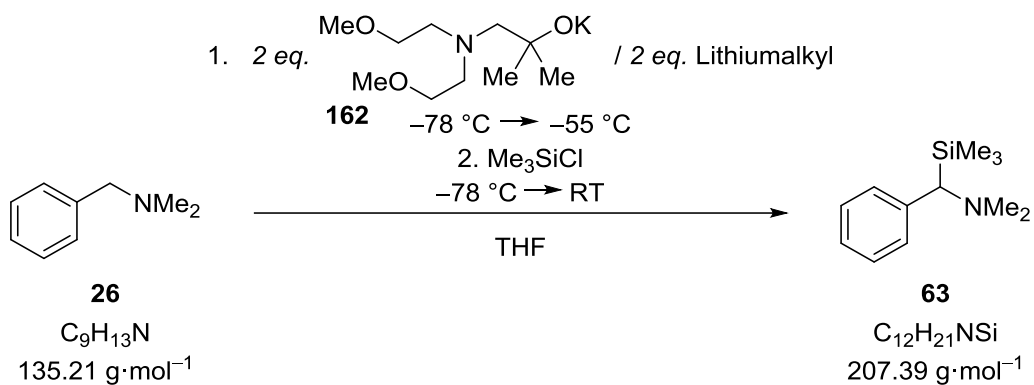
**Tab. 6.98:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Natrium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**161**) und *n*-BuLi. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	68	100:0
2	87	100:0
3	37	100:0
4	21	100:0
5	32	100:0

**6.2.8.12 Synthese von Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (162)**

In einem Schlenkcolben wurden 1.58 g (39.4 mmol, 1.0 eq.) Kaliumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 8.09 g (39.4 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand (9.86 g, 39.4 mmol) wurde in 19.70 mL THF gelöst. Das Produkt Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) wurde als 2.0 M Lösung in THF erhalten.

### 6.2.8.13 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF

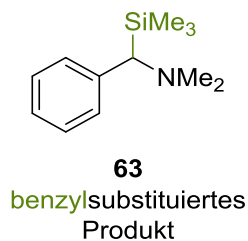


**Tab. 6.99:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.14	1.48	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.48	1.48	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.74	1.48	2.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 0.74 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) einer 2.0 M Lösung von Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) in THF zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.99) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

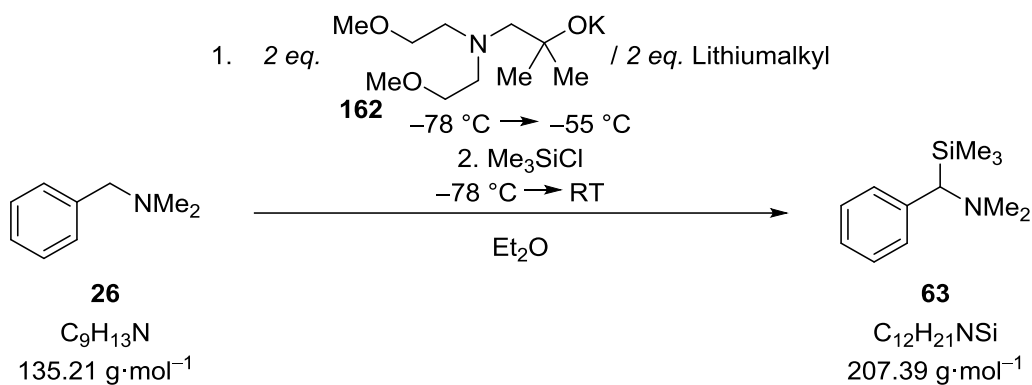


Tab. 6.100 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.100:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	45	100:0
3	100	100:0
4	94	100:0
5	100	100:0
6	63	100:0
7	20	100:0

### 6.2.8.14 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether

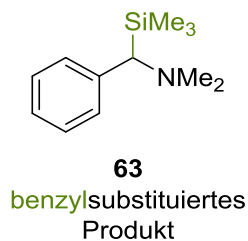


**Tab. 6.101:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.14	1.48	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.48	1.48	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.74	1.48	2.0

Es wurden 2 mL Diethylether vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 0.74 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) einer 2.0 M Lösung von Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) in THF zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.101) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

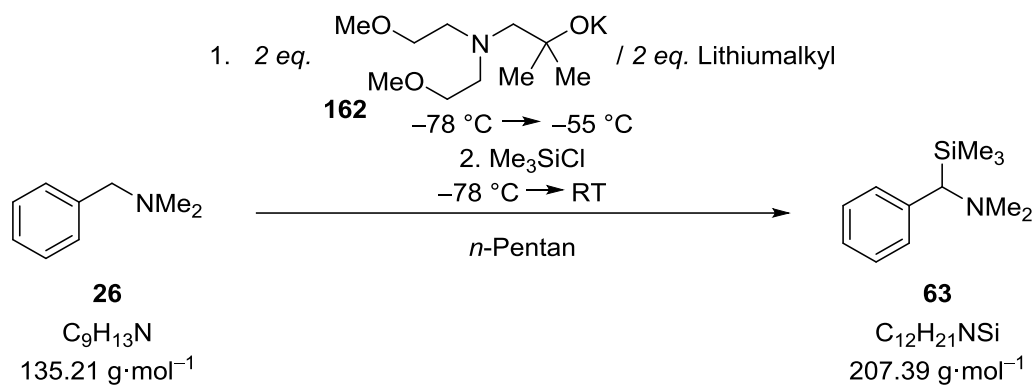


Tab. 6.102 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.102:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	100:0
2	33	100:0
3	100	100:0
4	44	100:0
5	97	100:0
6	97	100:0
7	2	100:0

### 6.2.8.15 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan

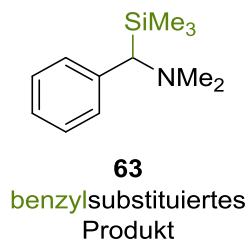


**Tab. 6.103:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.14	1.48	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.11	1.48	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.48	1.48	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.93	1.48	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.74	1.48	2.0

Es wurden 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 0.74 mL (1.48 mmol, 2.0 eq.) einer 2.0 M Lösung von Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) in THF zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.103) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

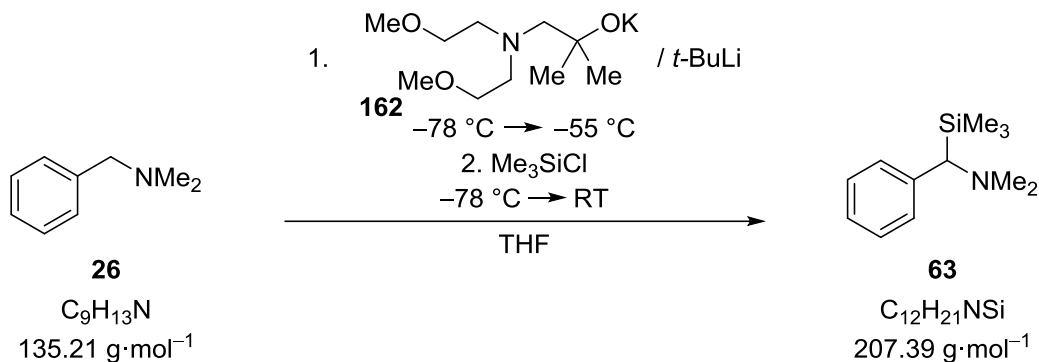


Tab. 6.104 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.104:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	69	100:0
2	37	100:0
3	100	100:0
4	19	100:0
5	100	100:0
6	1	100:0
7	3	100:0

**6.2.8.16 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (162) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**

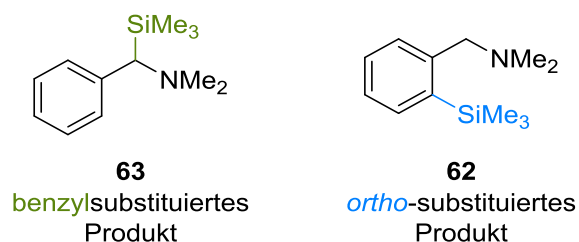


**Tab. 6.105:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (V) und der Stoffmenge(n).

Nr.	K-Alkoholat ( <b>162</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	V/mL	n/mmol	eq.	V/mL	n/mmol	eq.
1	0.74	1.48	2.0	0.78	1.48	2.0
2	0.37	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	0.74	1.48	2.0	0.47	0.89	1.2
4	0.37	0.74	1.0	0.47	0.89	1.2
5	0.28	0.65	0.75	0.47	0.89	1.2
6	0.19	0.37	0.5	0.47	0.89	1.2
7	0.10	0.19	0.25	0.47	0.89	1.2
8	0.37	0.74	1.0	0.20	0.38	0.5

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und eine 2.0 M Lösung von Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.105) in THF, sowie 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.95) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf

Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

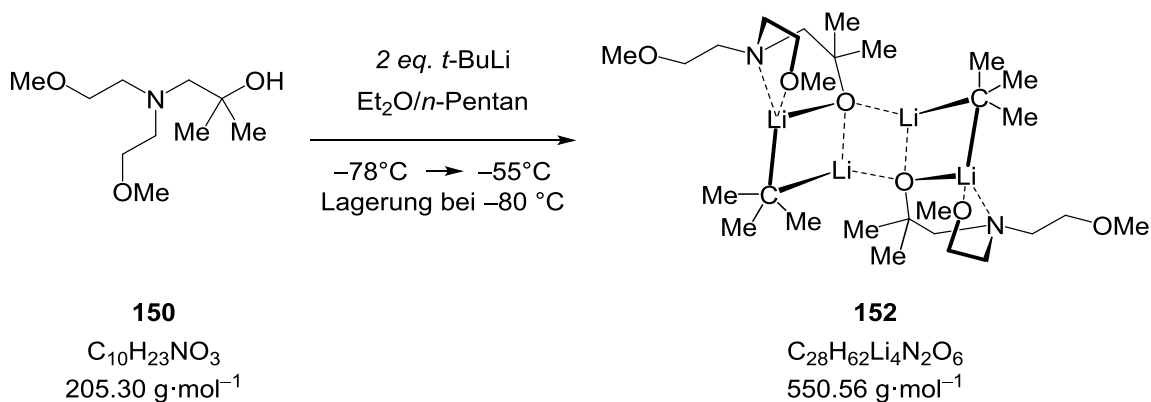


Tab. 6.106 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.106:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Kalium-1-[bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-olat (**162**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

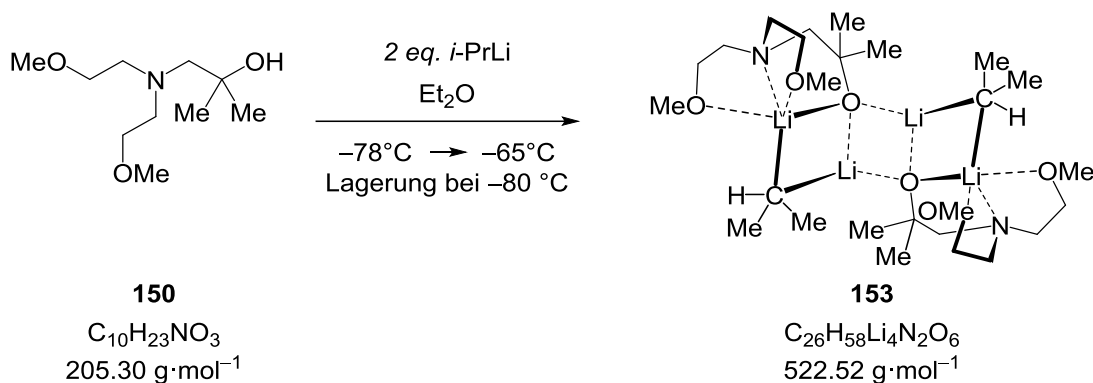
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	100	100:0
2	100	96:4
3	41	100:0
4	100	93:7
5	78	100:0
6	70	100:0
7	32	100:0
8	80	100:0

### 6.2.8.17 Kristallisation der viersprossigen Leiterstruktur [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>] (152)

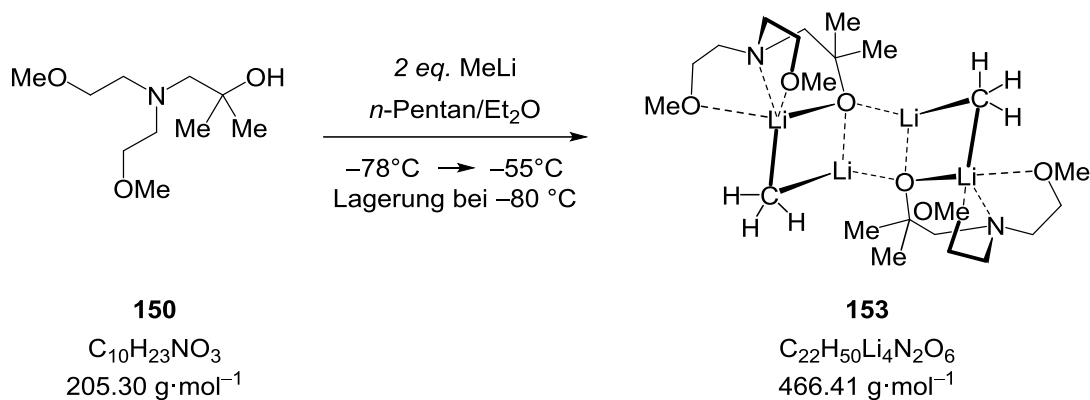


Es wurden 100 mg (0.49 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) in einem Gemisch von 1 mL *n*-Pentan und drei Tropfen Diethylether vorgelegt und auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 0.51 mL ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.98 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan vorsichtig überschichtet und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 7 d bildeten sich große, farblose Kristalle von **152**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.7.1.

**6.2.8.18 Kristallisation der viersprossigen Leiterstruktur [(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>] (153)**

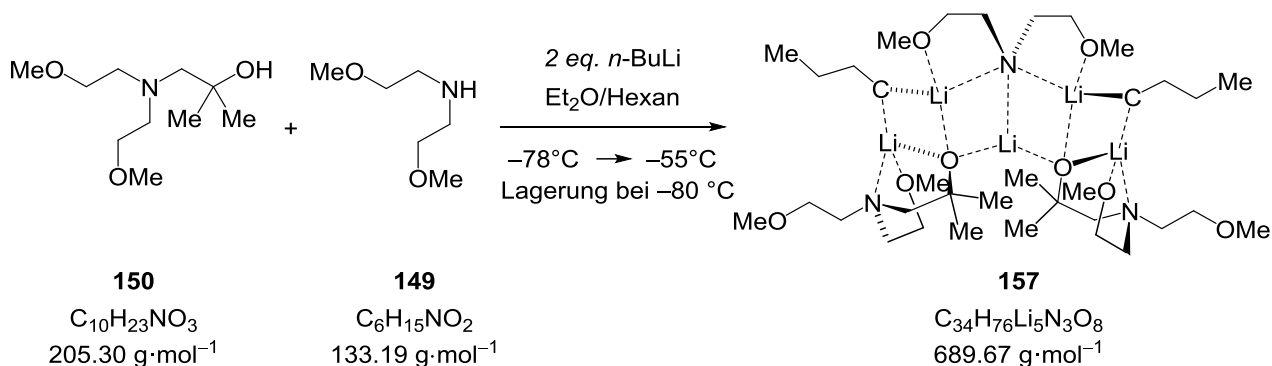


Es wurden 100 mg (0.49 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) in 0.5 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 1.40 mL ( $c = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.98 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von *iso*-Propyllithium in *n*-Pentan vorsichtig überschichtet und das Reaktionsgemisch für 35 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-65^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 5 d bildeten sich farblose Kristalle von **153**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.7.1.

6.2.8.19 Kristallisation der viersprossigen Leiterstruktur  $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NO}_3)_2\text{Li}_4]$  (**154**)

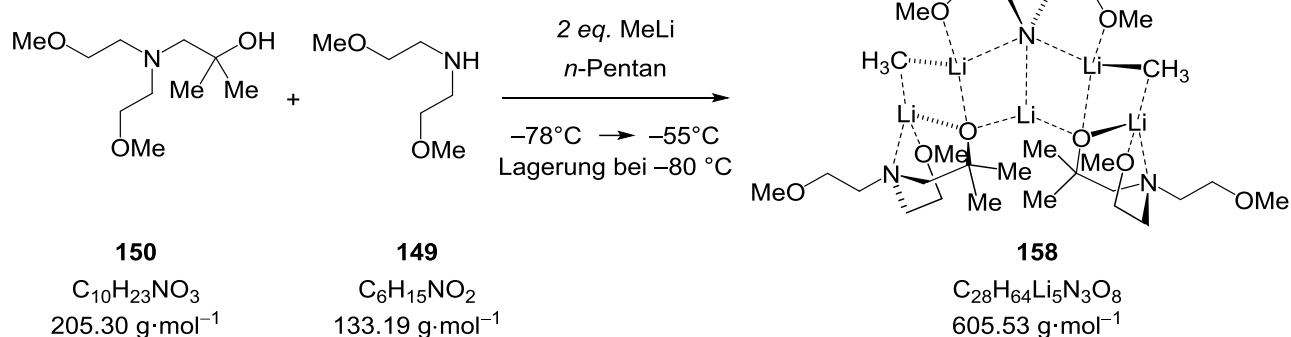
Es wurden 152 mg (0.74 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) in einem Gemisch von 1 mL *n*-Pentan und drei Tropfen Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 0.93 mL ( $c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1.48 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von Methyllithium in Diethylether vorsichtig überschichtet und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 18 d bildeten sich farblose Kristalle von **153**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.7.1.

**6.2.8.20 Kristallisation der fünfsprossigen Leiterstruktur [(n-Bu)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li<sub>5</sub>] (157)**



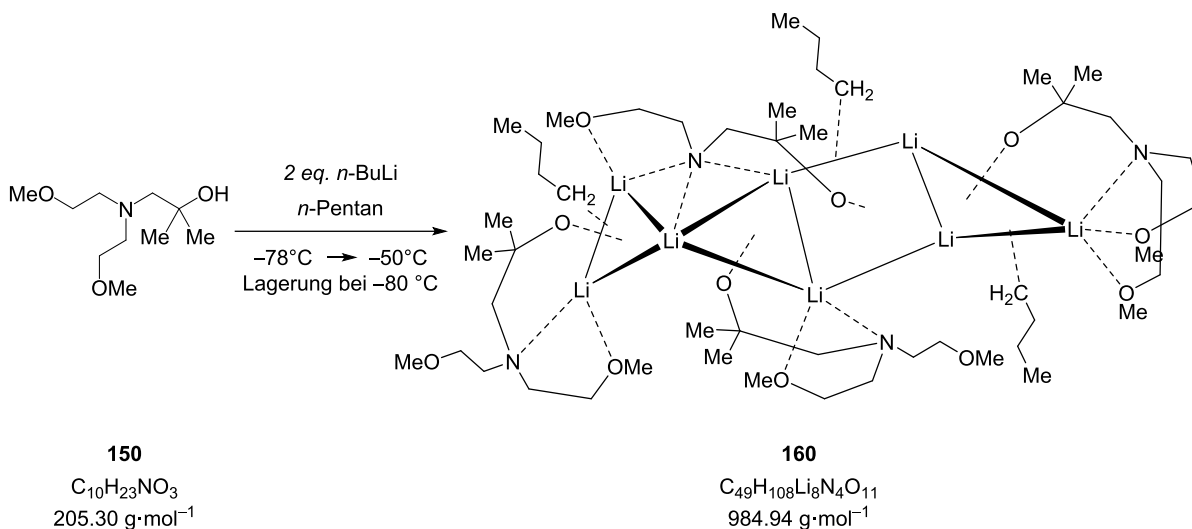
Es wurden 100 mg (0.49 mmol, 1.0 eq.) des Rohprodukts 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) in 2 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurden 0.90 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.98 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 7 d bildeten sich farblose Kristalle von **157**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.7.1.

## 6.2.8.21 Kristallisation der fünfsprossigen Leiterstruktur

[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li<sub>5</sub>] (158)

Es wurden 100 mg (0.49 mmol, 1.0 eq.) des Rohprodukts 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) in 1 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurden 0.61 mL ( $c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.98 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-55^{\circ}\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach 21 d bildeten sich farblose Kristalle von **158**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.7.1.

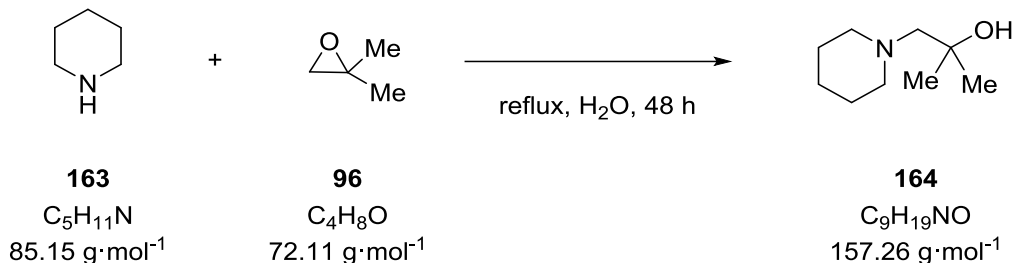
6.2.8.22 Kristallisation von  $[(C_{10}H_{22}NO_3)_3(C_7H_{15}NO_2)(n-Bu)_3Li]_8$  (**160**)



Es wurden 100 mg (0.49 mmol, 1.0 eq.) 1-[Bis(2-methoxyethyl)amino]-2-methylpropan-2-ol (**150**) in 1 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 0.39 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.98 mmol, 2.0 eq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan vorsichtig überschichtet und das Reaktionsgemisch für 30 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf  $-50^\circ\text{C}$  und wurde anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 60 d bildeten sich farblose Kristalle von **160**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.7.1.

## 6.2.9 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**164**) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.9.1 Synthese von 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**)



Es wurden 55.0 mL (550 mmol, 1.0 eq.) Piperidin (**163**) vorgelegt und anschließend 50.6 mL (550 mmol, 1.0 eq.) 1,1-Dimethyloxiran (**96**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit 3 x 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar und einer Kopftemperatur von 50 °C fraktioniert destilliert. Das Produkt 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) (62.2 g, 395 mmol, 72%) wurde als eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  [s, 6H;  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.43 [s, 2H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ], 1.61 [s, 4H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ], 2.31 [s, 2H;  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ], 2.61 [s, H;  $\text{NCH}_2$ ], 3.54 [s, 1H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ].

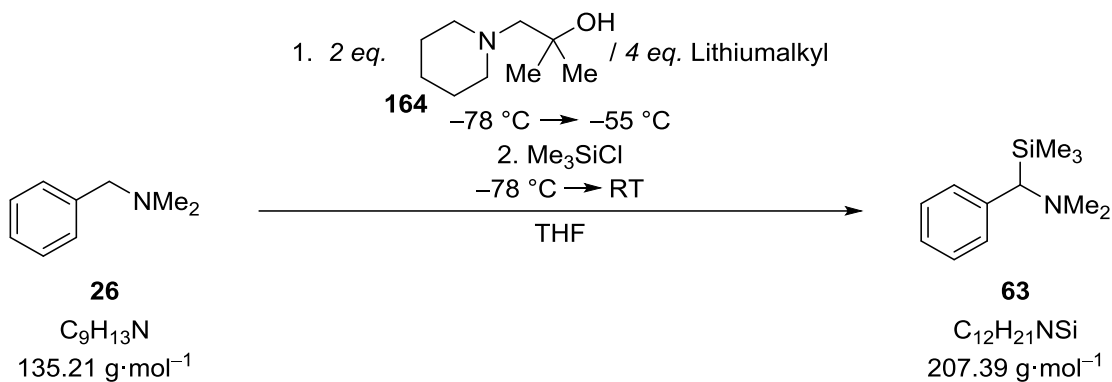
**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.8$  [1C;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ], 26.3 [2C;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ], 28.1 [2C;  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2$ ], 57.2 [2C;  $\text{NCH}_2$ ], 69.0 [1C;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ], 69.3 [1C;  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ].

**GC/EI-MS** [80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min], (70 eV,  $t_R = 4.64$  min)  $m/z$  (%): 157 (2) [ $\text{M}^+$ ], 142 (14) [ $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ ], 98 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$ ], 84 (3) [ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ].

**Elementaranalyse:** Berechnet: C: 68.7% H: 12.2% N: 8.9%

Gemessen: C: 68.2% H: 12.1% N: 8.7%

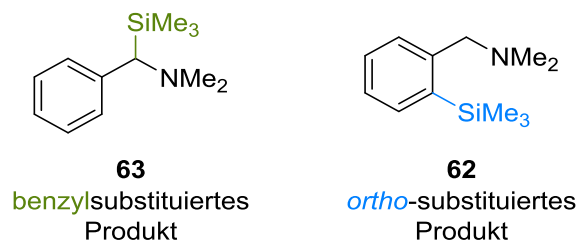
**6.2.9.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**166**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**



**Tab. 6.107:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), der Stoffmenge (*n*) und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 233 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.107) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die leicht orange Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

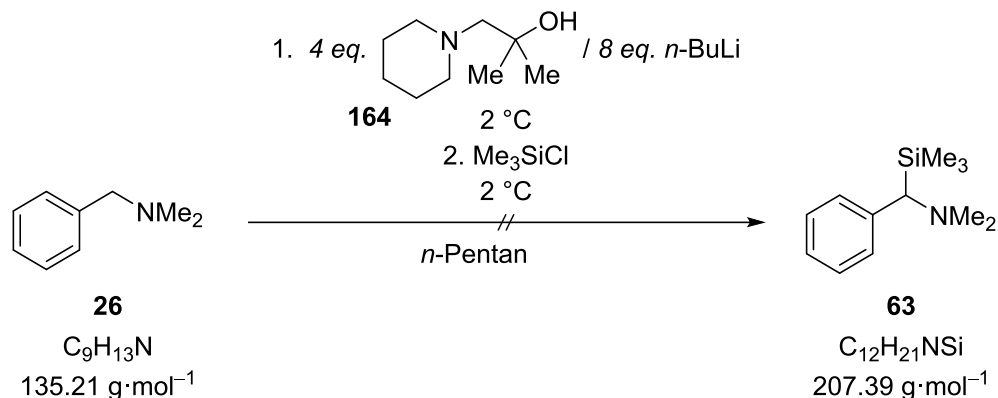


Tab. 6.108 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.108:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

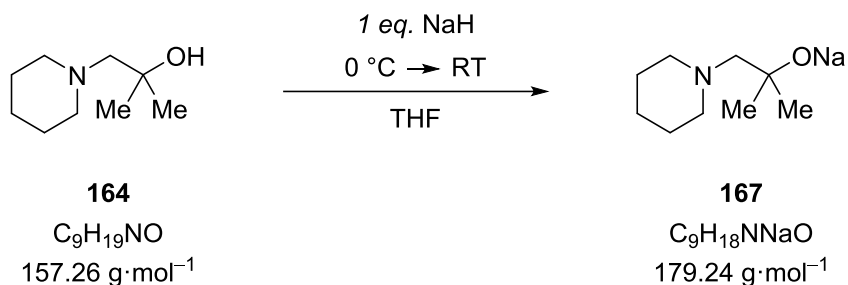
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	54	2:98
2	0	-:-

**6.2.9.3 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Lithium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (164) in Kombination mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan**



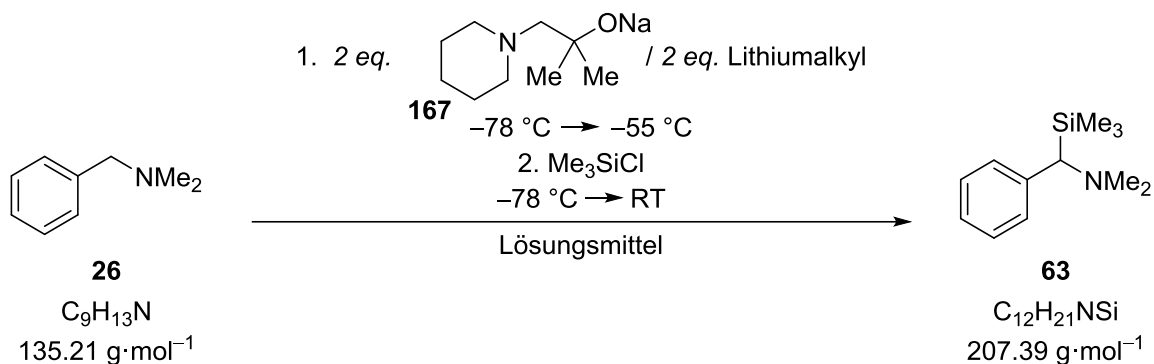
Folgende Vorschrift ist an die von GROS *et al.* publizierte Versuchsvorschrift angelehnt.<sup>[69]</sup>

Es wurden bei 0 °C 2 mL *n*-Pentan und 2.37 mL ( $c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5.92 mmol, 8.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan vorgelegt. Dazu wurden 466 mg (2.96 mmol, 4.0 eq.) 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) gegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zugegeben und 1 h gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0.76 mL (5.92 mmol, 8.0 eq.) Trimethylchlorsilan. Nach weiterem Rühren für 2.5 h bei 0 °C wurde eine Suspension erhalten, welche bei 0 °C mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 4 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es handelte sich um reisoliertes Produkt. Die gewünschte Produktbildung konnte nicht beobachtet werden.

**6.2.9.4 Synthese von Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (167)**

In einem Schlenkcolben wurden 1.75 g (43.8 mmol, 1.0 eq.) Natriumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 6.88 g (43.8 mmol, 1.0 eq.) 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

**6.2.9.5 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (167) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in unterschiedlichen Lösungsmitteln**



**Tab. 6.109:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>167</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	397	2.22	0.17	1.11	0.60	4.66
2	348	1.94	0.15	0.97	0.52	4.07
3	442	2.47	0.19	1.24	0.66	5.19
4	304	1.70	0.13	0.85	0.46	3.57
5	320	1.79	0.14	0.90	0.48	3.78
6	449	2.50	0.19	1.25	0.67	5.25
7	434	2.42	0.18	1.21	0.65	5.08
8	281	1.56	0.12	0.78	0.49	3.90
9	229	1.27	0.09	0.64	0.41	3.20

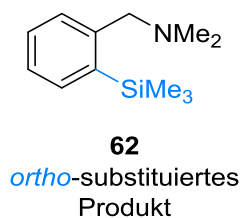
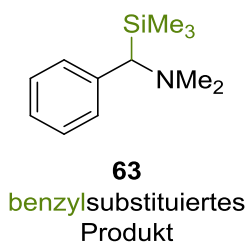
Es wurden 2.0 eq. Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.109) vorgelegt und 2 mL Lösungsmittel (Art s. Tab. 6.110), sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.109) bei  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.110) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ } ^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.109) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$

gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.110:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.	Lösungsmittel
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.17	2.22	2.0	THF
2	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.78	1.94	2.0	THF
3	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ )	1.54	2.47	2.0	THF
4	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.90	1.70	2.0	$\text{Et}_2\text{O}$
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.72	1.79	2.0	$\text{Et}_2\text{O}$
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ )	1.56	2.50	2.0	$\text{Et}_2\text{O}$
7	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.27	2.42	2.0	<i>n</i> -Pentan
8	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.62	1.56	2.0	<i>n</i> -Pentan
9	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ )	0.79	1.27	2.0	<i>n</i> -Pentan

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

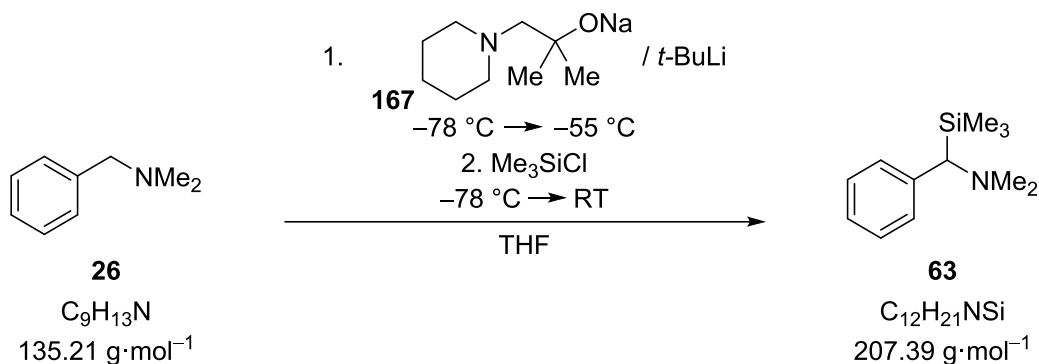


Tab. 6.111 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.111:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	88:12
2	58	100:0
3	0	-:-
4	90	12:88
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-
8	0	-:-
9	0	-:-

### 6.2.9.6 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF



**Tab. 6.112:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	Na-Alkoholat ( <b>167</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	397	2.22	2.0	1.17	2.22	2.0
2	130	0.74	1.0	0.78	1.48	2.0
3	251	1.39	2.0	0.44	0.83	1.2
4	149	0.86	1.0	0.54	1.03	1.2
5	80	0.46	0.5	0.59	1.12	1.2
6	132	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

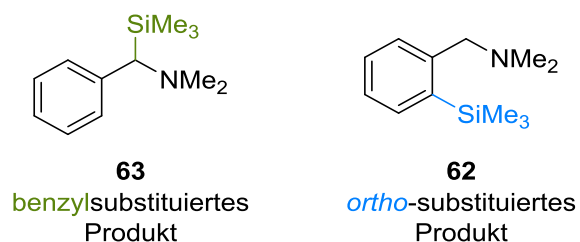
Es wurde Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.112) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.113) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.112) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.113) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten

organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.113:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von  $N,N$ -Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	$N,N$ -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	V/mL	$n/\text{mmol}$	V/mL	$n/\text{mmol}$
1	0.17	1.11	0.60	4.66
2	0.11	0.74	0.38	2.96
3	0.10	0.69	0.36	2.79
4	0.13	0.86	0.44	3.44
5	0.14	0.93	0.48	3.72
6	0.11	0.74	0.38	2.96

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

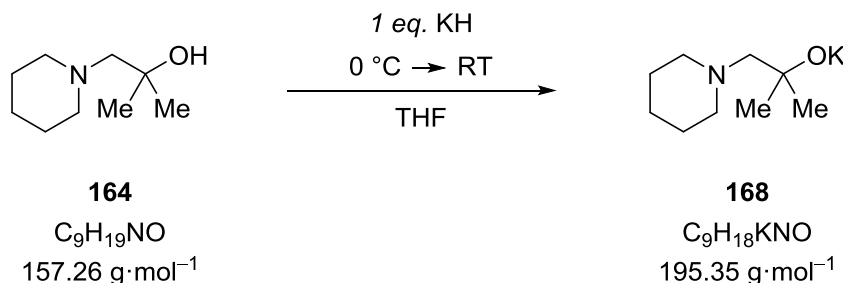


Tab. 6.114 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.114:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Natrium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**167**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

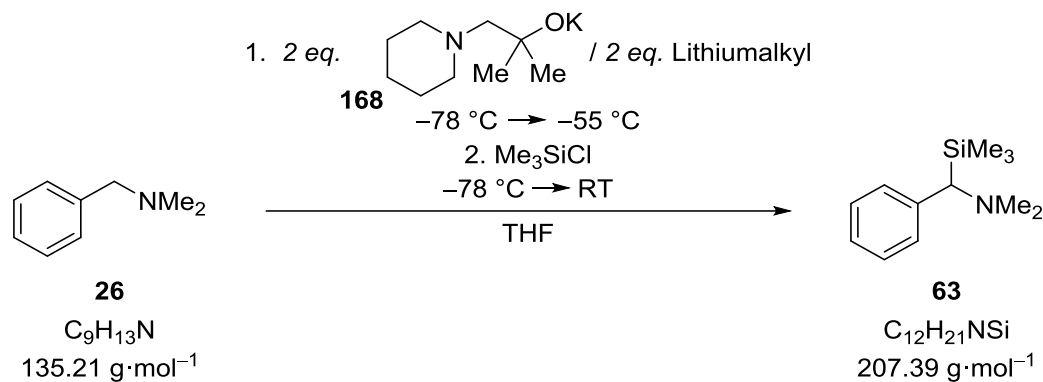
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	100	88:12
2	56	72:28
3	19	85:15
4	46	79:21
5	40	76:24
6	6	100:0

### 6.2.9.7 Synthese von Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**)



In einem Schlenkkolben 1.42 g (35.4 mmol, 1.0 eq.) Kaliumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 5.56 g (35.4 mmol, 1.0 eq.) 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

**6.2.9.8 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (168) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF**



**Tab. 6.115:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und Me<sub>3</sub>SiCl.

Nr.	K-Alkoholat ( <b>168</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		Me <sub>3</sub> SiCl	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	289	1.48	0.11	0.74	0.40	3.11
2	231	1.18	0.09	0.59	0.30	2.36
3	228	1.17	0.09	0.59	0.30	2.34
4	205	1.05	0.08	0.53	0.27	2.10
5	289	1.48	0.11	0.74	0.40	3.11
6	350	1.79	0.13	0.90	0.48	3.76
7	209	1.07	0.08	0.54	0.28	2.16

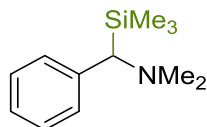
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.115) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.115) bei  $-78^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.116) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 bzw. 4.2 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.115) wurde die rote Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin

wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.116:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	0.91	1.18	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.99	1.39	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.05	1.05	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.12	1.79	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.54	1.07	2.0

Das folgende Produkt des eingesetztenamins konnte erhalten werden:



**63**

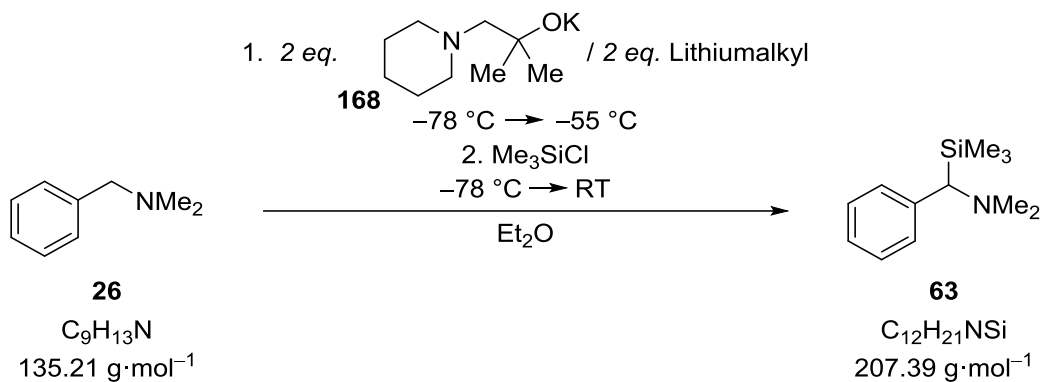
benzylsubstituiertes  
Produkt

Tab. 6.117 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.117:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**63**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	92	100:0
2	100	100:0
3	100	100:0
4	100	100:0
5	75	100:0
6	31	100:0
7	100	100:0

### 6.2.9.9 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether



**Tab. 6.118:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>168</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	$m/\text{mg}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$
1	301	1.54	0.12	0.77	0.41	3.23
2	283	1.45	0.10	0.73	0.37	2.90
3	271	1.39	0.11	0.70	0.36	2.78
4	212	1.09	0.08	0.85	0.28	2.18
5	289	1.48	0.11	0.74	0.40	3.11
6	371	1.90	0.14	0.95	0.51	3.99
7	215	1.10	0.08	0.55	0.28	2.20

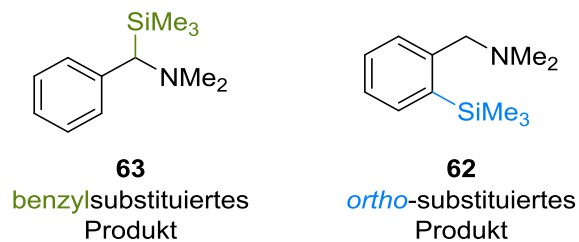
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.118) vorgelegt und 2 mL Diethylether, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.118) bei  $-78\text{ °C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.119) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55\text{ °C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 bzw. 4.2 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.118) wurde die rote Lösung auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13

eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.119:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.81	1.54	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	1.12	1.45	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.99	1.39	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.09	1.09	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.19	1.90	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.55	1.10	2.0

Folgende Produkte des eingesetztenamins konnten erhalten werden:

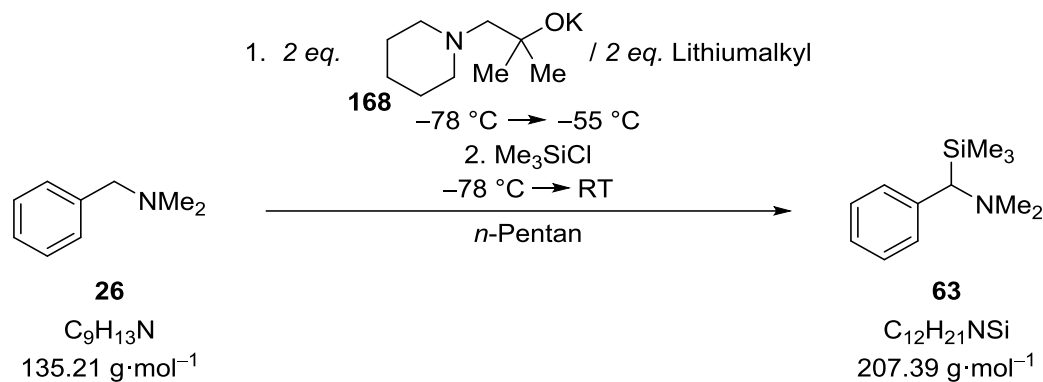


Tab. 6.120 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.120:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	76	100:0
2	67	91:9
3	89	94:6
4	22	100:0
5	9	100:0
6	0	-:-
7	0	-:-

**6.2.9.10 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (168) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan**



**Tab. 6.121:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>168</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	289	1.48	0.11	0.74	0.40	3.11
2	222	1.14	0.09	0.57	0.29	2.28
3	208	1.07	0.08	0.54	0.27	2.14
4	268	1.37	0.09	0.69	0.35	2.74
5	289	1.48	0.11	0.74	0.40	3.11
6	355	1.82	0.15	0.91	0.49	3.82
7	241	1.23	0.09	0.62	0.31	2.46

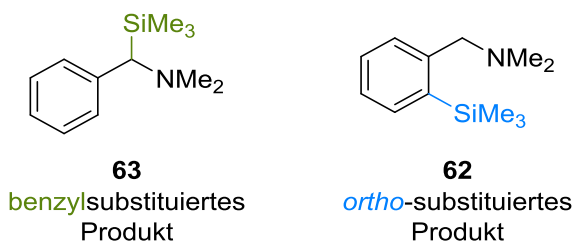
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.121) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.121) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.122) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 bzw. 4.2 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.121) wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13

eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.122:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi ( $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Cyclohexan)	0.88	1.14	2.0
3	<i>i</i> -PrLi ( $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.53	1.07	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	1.37	1.37	2.0
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.59	1.48	2.0
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Et <sub>2</sub> O)	1.14	1.82	2.0
7	PhLi ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Dibutylether)	0.62	1.23	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnte unter vollständigem Umsatz erhalten werden:

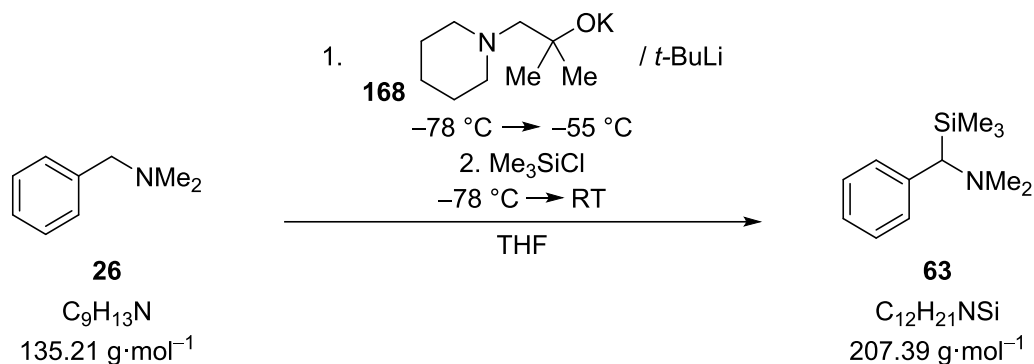


Tab. 6.123 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.123:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	26	40:60
2	1	100:0
3	18	70:30
4	0	-:-
5	17	100:0
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.9.11 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) in THF



**Tab. 6.124:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	K-Alkoholat ( <b>168</b> )			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	285	1.46	2.0	0.78	1.46	2.0
2	157	0.80	1.0	0.84	1.60	2.0
3	354	1.81	2.0	0.57	1.09	1.2
4	354	1.81	1.0	0.57	1.09	1.2
5	150	0.77	0.5	0.97	1.85	1.2
6	274	1.42	1.0	0.37	0.71	0.5

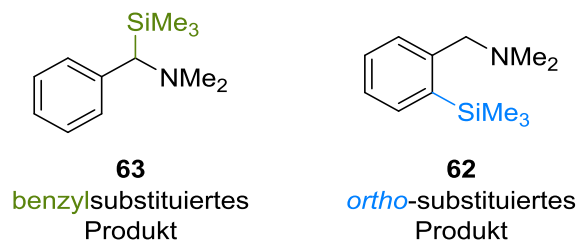
Es wurde Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.124) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.125) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.124) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 eq. Trimethylchlorsilan (Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.125) wurde die rote Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten

organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.125:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	V/mL	$n/\text{mmol}$	V/mL	$n/\text{mmol}$
1	0.11	0.73	0.39	3.10
2	0.12	0.80	0.43	3.36
3	0.14	0.91	0.49	3.82
4	0.14	0.91	0.49	3.82
5	0.23	1.54	0.83	6.47
6	0.21	1.42	0.72	5.96

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

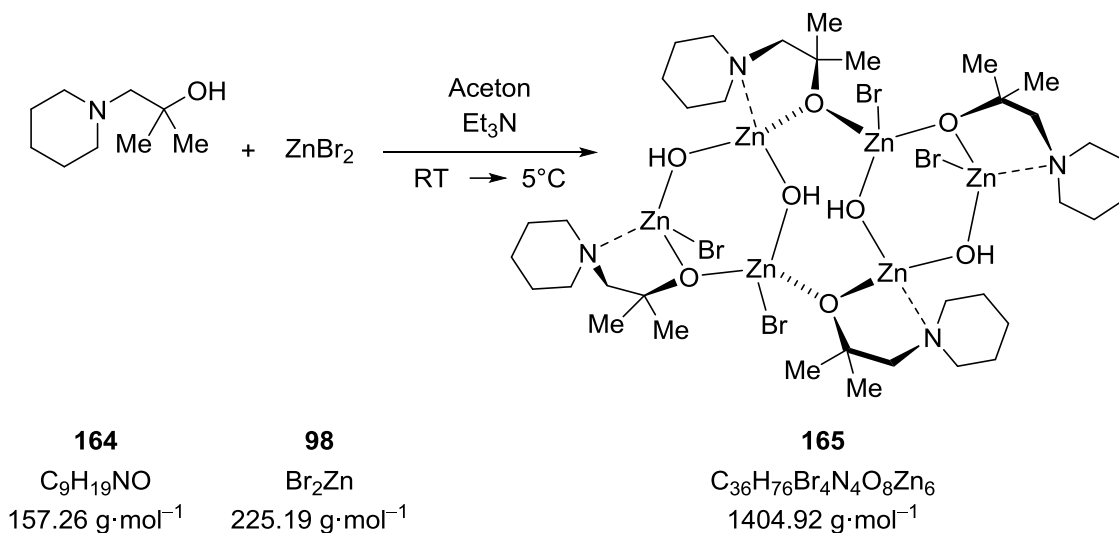


Tab. 6.126 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.126:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Kalium-2-methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-olat (**168**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	92	100:0
2	80	96:4
3	71	100:0
4	83	92:8
5	45	95:5
6	38	100:0

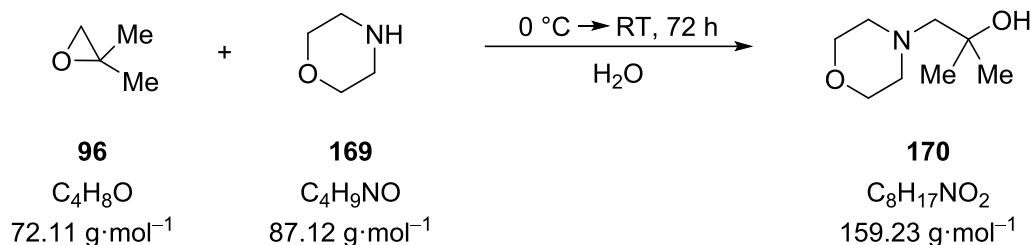
### 6.2.9.12 Kristallisation des Zinkkomplexes $[(C_9H_{18}NO)_4Br_4(OH)_4Zn_6]$ (**165**)



Es wurden 144 mg (0.64 mmol, 1.0 eq.) Zinkbromid (**98**) vorgelegt. Daraufhin wurden 100 mg (0.64 mmol, 1.0 eq.) 2-Methyl-1-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (**164**) und 1 mL Aceton hinzugegeben. Anschließend wurden 0.05 mL (0.64 mmol, 0.5 eq.) Triethylamin zugetropft, woraufhin sich die Reaktionslösung trübte. Das Gefäß wurde mit Parafilm überzogen, durch Löcher in diesem belüftet und der Kristallisationsansatz bei 5 °C gelagert. Nach 7 d konnten farblose Kristalle von **165** erhalten werden. Die nähere Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.8:

## 6.2.10 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-olat (170) in Kombination mit einem Lithiumalkyl als Metallierungsreagenz

### 6.2.10.1 Synthese von 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (170)



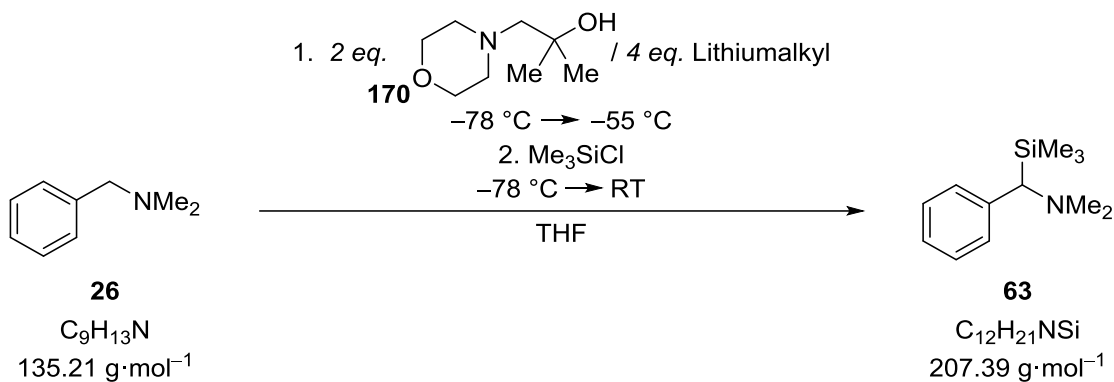
Zu einer Lösung aus 11.7 mL (200 mmol, 1.0 eq.) 1,1-Dimethyloxiran in 2 mL Wasser wurden 17.5 mL (200 mmol, 1.0 eq.) Morpholin bei 0 °C zugegeben. Nach 5 min wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 72 h gerührt. Der Ansatz wurde mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) (15.9 g, 99.7 mmol, 50%) wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 [s, 6H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.07 [s, 2H; NCH<sub>2</sub>COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.38 [t, 4H; <sup>3</sup>J = 6 Hz; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], 2.99 [s, 1H; OH], 3.45 [t, 4H, <sup>3</sup>J = 6 Hz; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O].

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (150.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 27.5 [2C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 55.4 [2C; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], 66.7 [2C; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], 68.6 [1C; NCH<sub>2</sub>COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 69.6 [1C; NCH<sub>2</sub>COH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**GC/EI-MS** [[80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min], (70 eV, *t<sub>R</sub>* = 5.06 min); *m/z* (%): 144.1 (10) [M–CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 100.1 (100) [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>], 80.1 (8) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup>], 56.1 (14) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>].

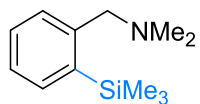
### 6.2.10.2 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**171**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF



**Tab. 6.127:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*), der Stoffmenge (*n*) und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.56	2.96	4.0
2	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	1.18	2.96	4.0

Es wurden 2 mL THF vorgelegt und bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**), sowie 236 mg (1.48 mmol, 2.0 eq.) 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) zugegeben. Nach Zugabe von 4.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.127) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 0.38 mL (2.96 mmol, 4.0 eq.) Trimethylchlorsilan wurde die gelbe bzw. leicht rosafarbene Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:



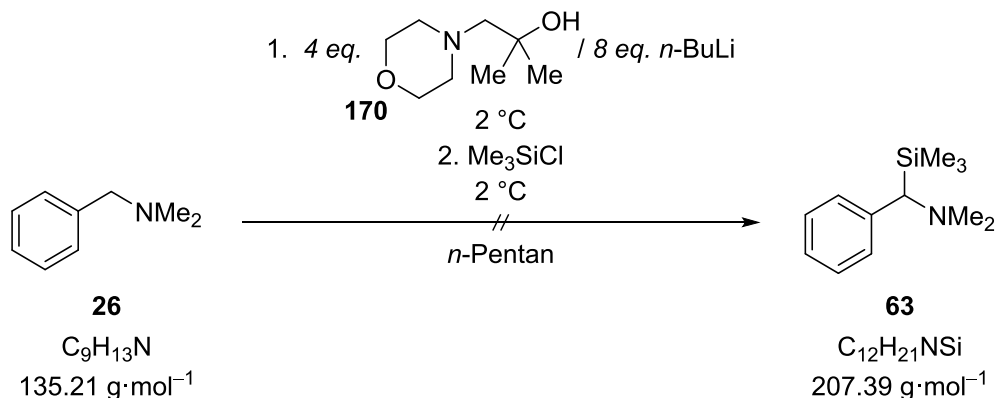
**62**  
*ortho*-substituiertes  
Produkt

Tab. 6.128 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.128:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **62** können Kapitel 6.2.1.1 entnommen werden.

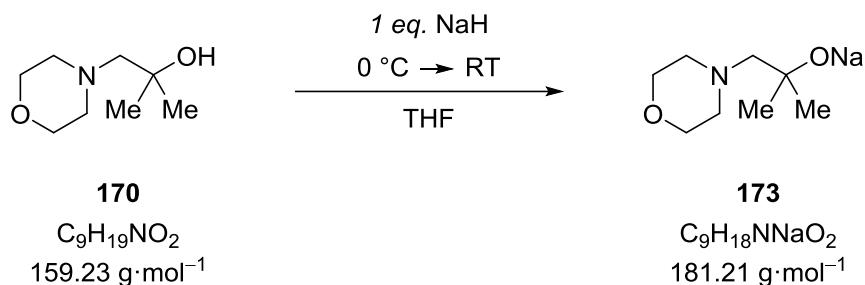
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	21	0:100
2	0	-:-

### 6.2.10.3 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Lithium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**170**) in Kombination mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan



Folgende Vorschrift ist an die von GROS *et al.* publizierte Versuchsvorschrift angelehnt:<sup>[69]</sup>

Es wurden bei 0 °C 2 mL *n*-Pentan und 2.37 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5.92 mmol, 8.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan vorgelegt. Dazu wurden 471 mg (2.96 mmol, 4.0 eq.) 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) gegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 0.11 mL (0.74 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) zugegeben und 1 h gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0.76 mL (5.92 mmol, 8.0 eq.) Trimethylchlorsilan. Nach weiterem Rühren für 2.5 h bei 0 °C wurde eine Suspension erhalten, welche bei 0 °C mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 4 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Es handelte sich um reisoliertes Produkt. Die gewünschte Produktbildung konnte nicht beobachtet werden.

**6.2.10.4 Synthese von Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (173)**

In einem Schlenkcolben wurden 869 mg (21.7 mmol, 1.0 eq.) Natriumhydrid vorgelegt und 25 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 3.46 g (21.7 mmol, 1.0 eq.) 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**173**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

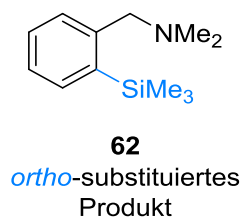
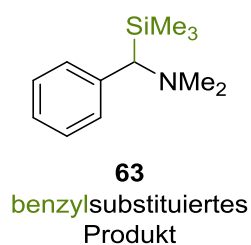


gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.130:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	V/mL	n/mmol	eq.	Lösungsmittel
1	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.78	1.48	2.0	THF
2	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.52	1.30	2.0	THF
3	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ )	1.14	1.83	2.0	THF
4	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.85	1.61	2.0	$\text{Et}_2\text{O}$
5	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.66	1.65	2.0	$\text{Et}_2\text{O}$
6	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ )	0.66	1.06	2.0	$\text{Et}_2\text{O}$
7	<i>t</i> -BuLi ( $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in <i>n</i> -Pentan)	0.63	1.19	2.0	<i>n</i> -Pentan
8	<i>n</i> -BuLi ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Hexan)	0.55	1.38	2.0	<i>n</i> -Pentan
9	MeLi ( $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ )	1.11	1.77	2.0	<i>n</i> -Pentan

Folgende Produkte des eingesetztenamins konnten erhalten werden:

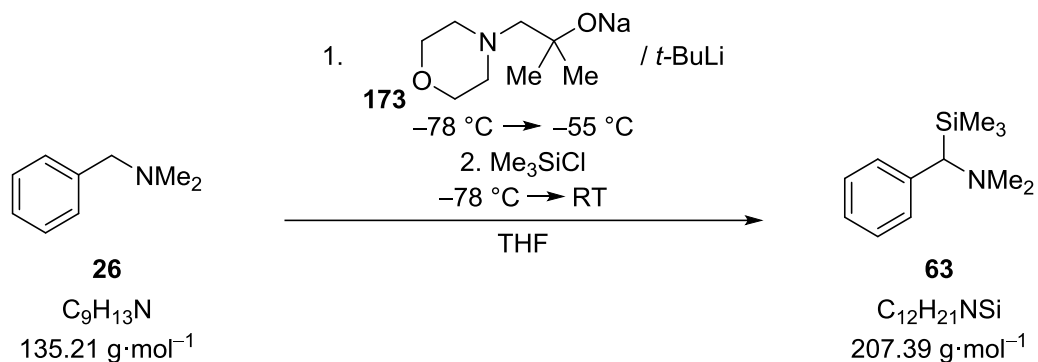


Tab. 6.131 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.131:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**173**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl:ortho
1	47	74:26
2	59	100:0
3	0	-:-
4	68	21:79
5	0	-:-
6	0	-:-
7	42	2:98
8	0	-:-
9	0	-:-

**6.2.10.6 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (173) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**



**Tab. 6.132:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (173) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (V) und der Stoffmenge (n).

Nr.	Na-Alkoholat (173)			<i>t</i> -BuLi		
	m/mg	n/mmol	eq.	V/mL	n/mmol	eq.
1	270	1.51	2.0	0.78	1.48	2.0
2	111	0.61	1.0	0.64	1.22	2.0
3	259	1.43	2.0	0.45	0.85	1.2
4	122	0.67	1.0	0.42	0.80	1.2
5	91	0.50	0.5	0.63	1.19	1.2
6	134	0.74	1.0	0.20	0.37	0.5

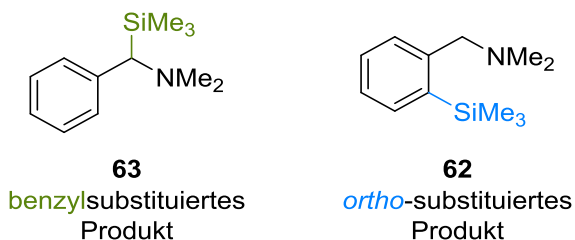
Es wurde Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (173, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.132) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (26, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.133) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.132) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.133) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten

organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.133:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von  $N,N$ -Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	$N,N$ -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	V/mL	$n/\text{mmol}$	V/mL	$n/\text{mmol}$
1	0.11	0.76	0.39	3.04
2	0.09	0.61	0.31	2.44
3	0.11	0.72	0.37	2.88
4	0.10	0.67	0.34	2.66
5	0.15	0.99	0.51	3.99
6	0.11	0.74	0.38	2.96

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

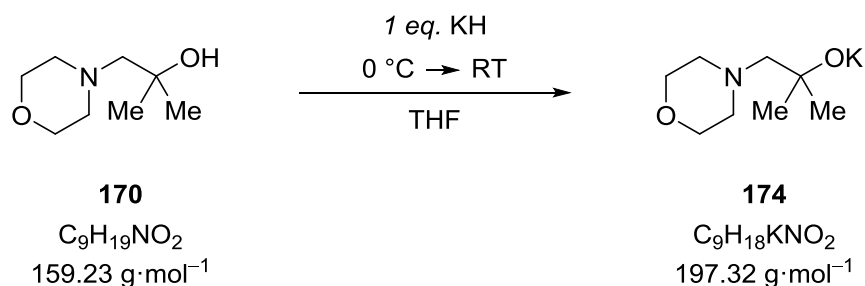


Tab. 6.134 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.134:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Natrium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**173**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

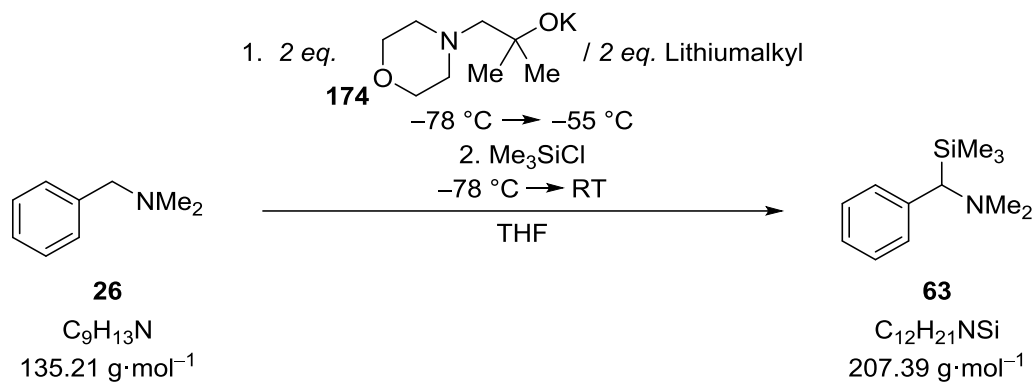
Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	39	72:28
2	45	72:28
3	6	100:0
4	19	78:22
5	7	80:20
6	0	-:-

### 6.2.10.7 Synthese von Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**)



In einem Schlenkcolben 1.73 g (43.1 mmol, 1.0 eq.) Kaliumhydrid vorgelegt und 50 mL THF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und 6.87 g (43.1 mmol, 1.0 eq.) 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührte daraufhin 72 h. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) wurde als weißer Feststoff erhalten.

### 6.2.10.8 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in THF



**Tab. 6.135:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Gewichte ( $m$ ) bzw. Volumina ( $V$ ) von Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $Me_3SiCl$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>174</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$Me_3SiCl$	
	$m/mg$	$n/mmol$	$V/mL$	$n/mmol$	$V/mL$	$n/mmol$
1	261	1.32	0.09	0.66	0.42	3.25
2	230	1.17	0.09	0.59	0.30	2.36
3	219	1.11	0.08	0.56	0.28	2.22
4	284	1.44	0.11	0.72	0.37	2.88
5	302	1.53	0.11	0.77	0.49	3.83
6	251	1.27	0.10	0.64	0.33	2.54
7	198	1.00	0.08	0.50	0.26	2.00

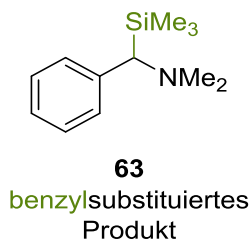
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.135) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.135) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.136) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung rot färbte und bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.135) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13

eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.136:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.69	1.32	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	0.90	1.17	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.59	1.11	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.44	1.44	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.61	1.53	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	0.79	1.27	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.50	1.00	2.0

Das folgende Produkt des eingesetzten Amins konnte erhalten werden:

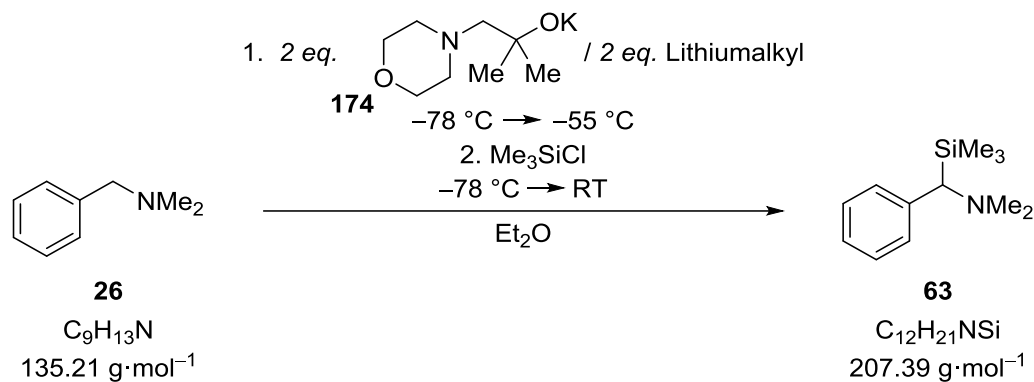


Tab. 6.137 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.137:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten des Produkts **63** können Kapitel 6.2.2.1 entnommen werden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	82	100:0
2	68	100:0
3	100	100:0
4	100	100:0
5	75	100:0
6	82	100:0
7	68	100:0

**6.2.10.9 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (174) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in Diethylether**



**Tab. 6.138:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	285	1.45	0.11	0.73	0.37	2.90
2	230	1.17	0.09	0.59	0.30	2.36
3	313	1.59	0.12	0.80	0.41	3.18
4	301	1.53	0.12	0.77	0.39	3.06
5	212	1.08	0.08	0.54	0.28	2.16
6	319	1.62	0.12	0.81	0.41	3.24
7	252	1.28	0.10	0.64	0.33	2.56

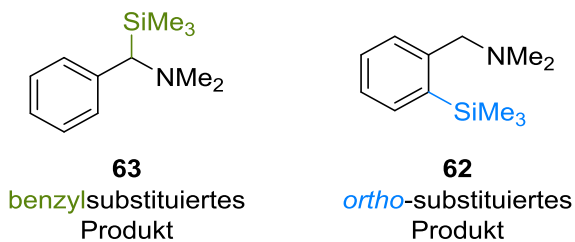
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.138) vorgelegt und 2 mL Diethylether, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.138) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.139) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.138) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit

Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.139:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.76	1.45	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	0.90	1.17	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	2.27	1.59	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.53	1.53	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.43	1.08	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.01	1.62	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.64	1.28	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

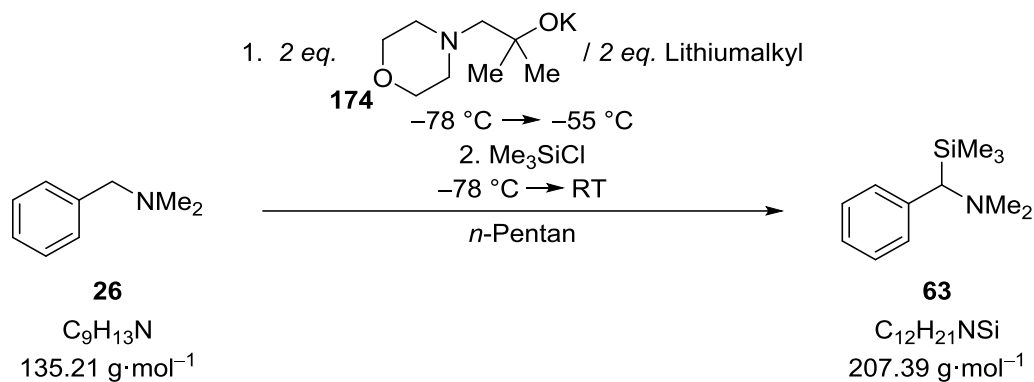


Tab. 6.140 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.140:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	76	52:48
2	24	67:33
3	13	34:66
4	1	100:0
5	2	100:0
6	0	-:-
7	0	-:-

### 6.2.10.10 Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) in Kombination mit verschiedenen Lithiumalkylen in *n*-Pentan



**Tab. 6.141:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen (*n*) und Gewichte (*m*) bzw. Volumina (*V*) von Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**), *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	K-Alkoholat ( <b>174</b> )		<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	319	1.62	0.12	0.81	0.41	3.24
2	222	1.13	0.09	0.57	0.29	2.26
3	260	1.32	0.10	0.66	0.34	2.64
4	277	1.41	0.11	0.71	0.36	2.82
5	267	1.35	0.10	0.68	0.35	2.70
6	325	1.65	0.13	0.83	0.42	3.30
7	240	1.22	0.09	0.61	0.31	2.44

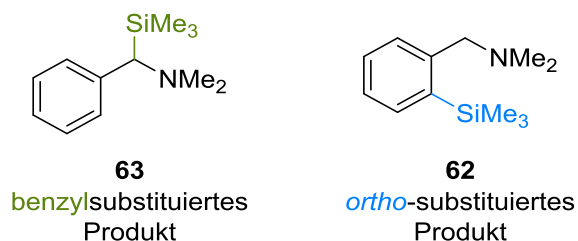
Es wurden 2.0 eq. Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.141) vorgelegt und 2 mL *n*-Pentan, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.141) bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Zugabe von 2.0 eq. einer Lithiumalkyl-Lösung (Art und Menge s. Tab. 6.142) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Vor Zugabe von 4.0 eq. Trimethylchlorsilan (Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.141) wurde die Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit

Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.142:** Übersicht der eingesetzten Lithiumalkyle mit Angabe des zugegebenen Volumens, der Stoffmenge und den Äquivalenten (eq.).

Nr.	Lithiumalkyl	Volumen/mL	Stoffmenge/mmol	eq.
1	<i>t</i> -BuLi (1.9 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	0.85	1.62	2.0
2	<i>sec</i> -BuLi (1.3 mol · L <sup>-1</sup> in Cyclohexan)	0.87	1.13	2.0
3	<i>i</i> -PrLi (0.7 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.89	1.32	2.0
4	TMSCH <sub>2</sub> Li (1.0 mol · L <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Pentan)	1.41	1.41	2.0
5	<i>n</i> -BuLi (2.5 mol · L <sup>-1</sup> in Hexan)	0.54	1.35	2.0
6	MeLi (1.6 mol · L <sup>-1</sup> in Et <sub>2</sub> O)	1.03	1.65	2.0
7	PhLi (2.0 mol · L <sup>-1</sup> in Dibutylether)	0.61	1.22	2.0

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnte unter vollständigem Umsatz erhalten werden:

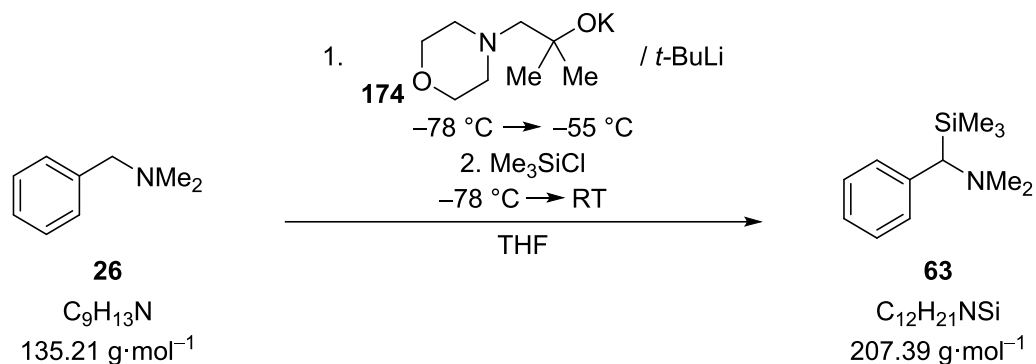


Tab. 6.143 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.143:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) und unterschiedlichen Lithiumalkylen. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	81	0:100
2	0	-:-
3	5	34:66
4	0	-:-
5	0	-:-
6	0	-:-
7	0	-:-

**6.2.10.11 Einsatz unterschiedlicher Äquivalente von Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (174) in Kombination mit *tert*-Butyllithium zur Metallierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (26) in THF**



**Tab. 6.144:** Übersicht der eingesetzten Äquivalente (eq.) an Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (174) und *t*-BuLi mit Angabe des zugegebenen Volumens (*V*) und der Stoffmenge (*n*).

Nr.	K-Alkoholat (174)			<i>t</i> -BuLi		
	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	eq.	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol	eq.
1	261	1.32	2.0	0.69	1.32	2.0
2	140	0.71	1.0	0.75	1.42	2.0
3	252	1.28	2.0	0.40	0.77	1.2
4	150	0.76	1.0	0.48	0.91	1.2
5	118	0.60	0.5	0.76	1.44	1.2
6	168	0.85	1.0	0.23	0.43	0.5

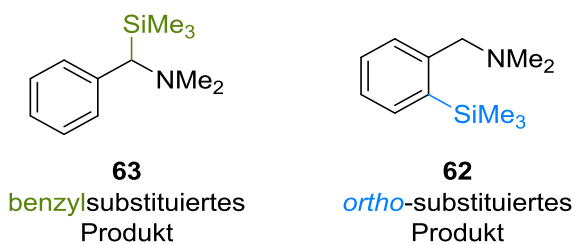
Es wurde Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (174, Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.144) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. *N,N*-Dimethylbenzylamin (26, Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.145) bei -78 °C zugegeben. Nach Zugabe einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen und Stoffmenge s. Tab. 6.144) wurde 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung bis auf -55 °C erwärmte. Vor Zugabe von 4.2 eq. Trimethylchlorsilan (Gewicht und Stoffmenge s. Tab. 6.145) wurde die rote Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend taute die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur auf. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 mL verdünnter HCl ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) extrahiert und die wässrige Phase mit KOH auf einen pH-Wert von ca. 13 eingestellt. Daraufhin wurde diese mit Diethylether (3 x 4 mL) gewaschen und die vereinigten

organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.145:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Volumina ( $V$ ) von  $N,N$ -Dimethylbenzylamin (**26**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	$N,N$ -Dimethylbenzylamin		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$
1	0.09	89.0	0.42	3.25
2	0.11	0.71	0.38	2.98
3	0.10	0.64	0.34	2.69
4	0.11	0.76	0.41	3.19
5	0.18	1.20	0.64	5.04
6	0.13	0.85	0.46	3.57

Folgende Produkte des eingesetzten Amins konnten erhalten werden:

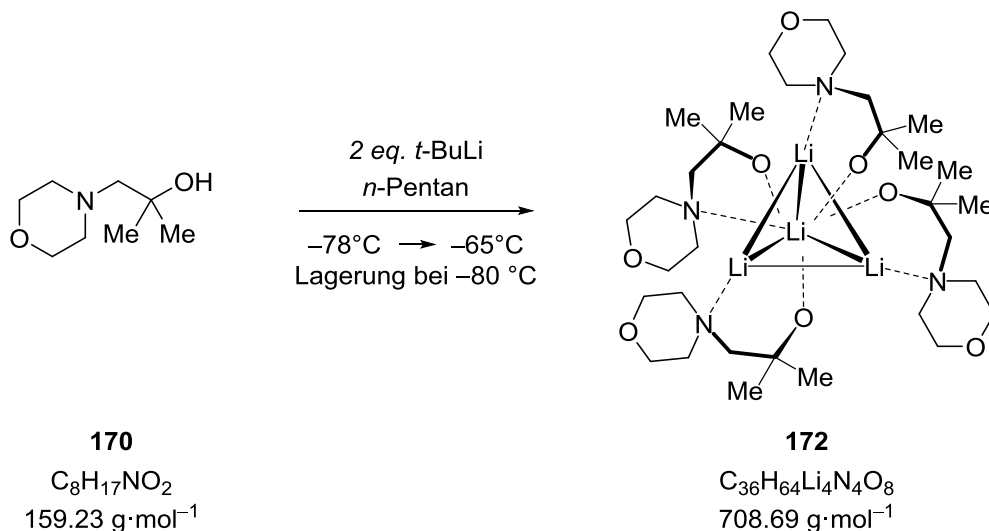


Tab. 6.146 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.146:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethylbenzylamin (**26**) mit variablen Mengen an Kalium-2-methyl-1-morpholinpropan-2-olat (**174**) und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **63** und **62** können Kapitel 6.2.1.1 und 6.2.2.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		benzyl: <i>ortho</i>
1	82	100:0
2	76	97:3
3	71	100:0
4	25	100:0
5	34	92:8
6	18	100:0

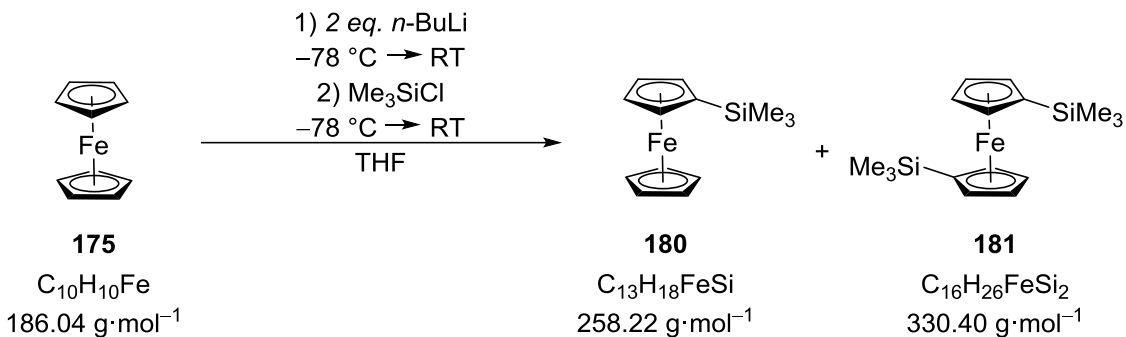
**6.2.10.12 Kristallisation des Lithiumtetraeders [(C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>] (**172**)**



Es wurden 106 mg (0.62 mmol, 1.0 eq.) 2-Methyl-1-morpholinpropan-2-ol (**170**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 0.65 mL einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan (*c* = 1.9 mol·L<sup>-1</sup>, 1.24 mmol, 2.0 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Kühlbad stehen gelassen. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz auf -65 °C und wurde anschließend bei -80 °C gelagert. Nach 24 d bildeten sich farblose Kristalle von **172**. Die Beschreibung der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.9.1.

## 6.2.11 Metallierung von Ferrocen (175)

### 6.2.11.1 Metallierung von Ferrocen (175) mittels *n*-Butyllithium in THF



Es wurden 4 mL THF in vorgelegt und anschließend unter Rühren 300 mg (1.78 mmol, 1.0 eq.) Ferrocen (**175**) hinzugegeben. Danach wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren 1.43 mL ( $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 3.57 mmol, 2.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Die dunkelrote Lösung wurde 1 h gerührt und dabei auf  $-55^\circ\text{C}$  aufgetaut. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 0.68 mL (5.35 mmol, 3.0 eq.)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  hinzugefügt. Nach 5 min wurde die Lösung langsam aufgetaut und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich orange, trüb. Es wurden 3 mL Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produktgemisch wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

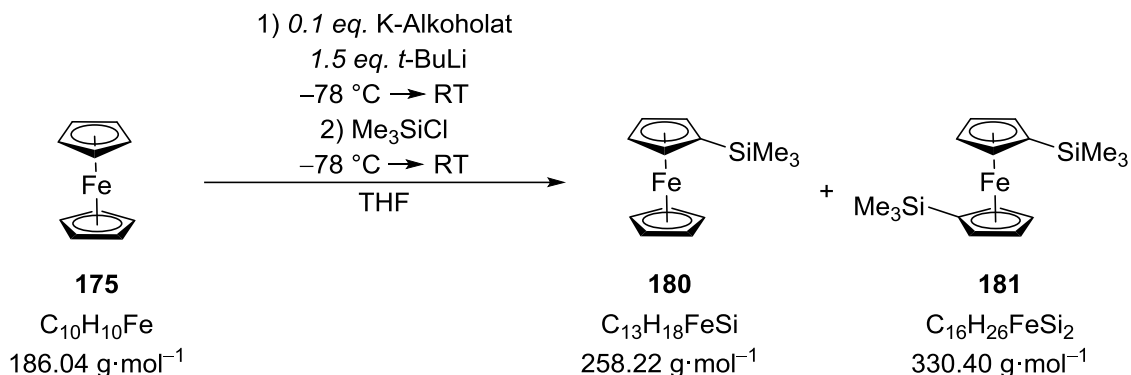
**GC/EI-MS** einfach substituiertes Ferrocen **180**:

[80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min], (70 eV,  $t_R = 10.59 \text{ min}$ )  $m/z$  (%): 258.1 (75) [ $\text{M}^+$ ], 243.0 (100) [ $\text{M}-\text{CH}_3^+$ ], 186.0 (5) [ $\text{M}-\text{SiC}_3\text{H}_9^+$ ], 121.1 (12) [ $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ], 67.0 (2) [ $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ], 56 (7) [ $\text{Fe}^+$ ].

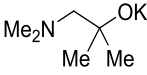
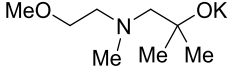
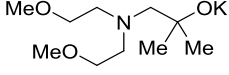
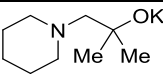
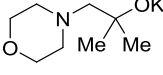
zweifach substituiertes Ferrocen **181**:

[80 °C (1.0 min) – 170 °C (2.5 min) mit 10 °C/min – 250 °C (1.0 min) mit 50 °C/min], (70 eV,  $t_R = 10.59 \text{ min}$ )  $m/z$  (%): 330.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 315.1 (12) [ $\text{M}-\text{CH}_3^+$ ], 258.1 (3) [ $\text{M}-\text{SiC}_3\text{H}_9^+$ ], 243.0 (19) [ $\text{M}-\text{SiC}_4\text{H}_{12}^+$ ], 121.1 (4) [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ ], 73.1 (14) [ $\text{SiC}_3\text{H}_9^+$ ], 56.0 (2) [ $\text{Fe}^+$ ].

**6.2.11.2 Metallierung von Ferrocen (175) mittels verschiedener Kaliumalkoholate in Kombination mit *tert*-Butyllithium**



**Tab. 6.147:** Übersicht der zugegebenen Volumina (*V*), bzw. der Massen (*m*) und der Stoffmenge (*n*) von *t*-BuLi und den eingesetzten Kaliumalkoholaten.

Nr.	K-Alkoholat		<i>t</i> -BuLi		
	Art	<i>m</i> bzw. <i>V</i>	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	<i>t</i> -BuOK	20 mg	0.18	1.27	2.42
2	Me <sub>3</sub> SiOK 2 M in THF	0.08 mL	0.18	1.27	2.42
3	K-DMAE	37 mg	0.29	2.29	4.36
4		38 mg	0.25	1.93	3.67
5		14 mg	0.07	0.55	1.05
6	 2 M in THF	0.80 mL	0.16	1.27	2.42
7		54 mg	0.28	2.14	4.14
8		37 mg	0.19	1.47	2.80

Es wurden 0.1 eq. Kaliumalkoholat (Art und Menge s. Tab. 6.147) vorgelegt und 2 mL THF, sowie 1.0 eq. Ferrocen (**175**, Menge s. Tab. 6.148) zugegeben. Dann wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 1.5 eq. einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.147) zugetropft. Die dunkelrote Lösung wurde 1 h gerührt und dabei auf  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 2.0 eq.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Menge s. Tab. 6.148) hinzugefügt. Nach 5 min wurde die Lösung langsam aufgetaut und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich orange, trüb. Es wurden 2 mL Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produktgemisch wurde als klare, orangefarbene, teilweise rötliche Flüssigkeit erhalten.

**Tab. 6.148:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Volumina ( $V$ ), bzw. Massen ( $m$ ) von Ferrocen (**175**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	Ferrocen		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	$m/\text{mg}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$
1	300	1.61	0.41	3.22
2	300	1.61	0.41	3.22
3	541	2.91	0.74	5.82
4	456	2.45	0.62	4.90
5	130	0.70	0.18	1.40
6	300	1.61	0.70	5.52
7	513	2.76	0.41	3.22
8	315	1.87	0.48	3.74

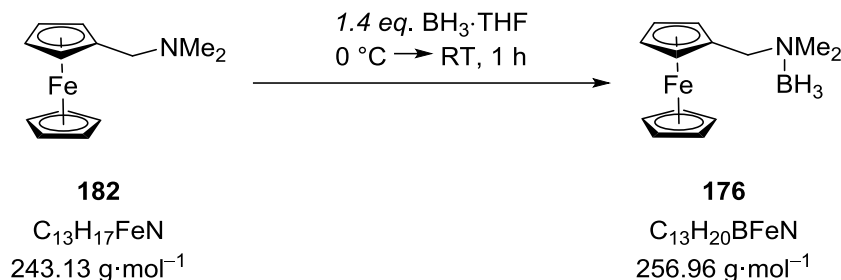
Tab. 6.149 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.149:** Ergebnisse der Reaktion von Ferrocen (**175**) mit verschiedenen Kaliumalkoholaten und *t*-BuLi. Die analytischen Daten der Produkte **180** und **181** können Kapitel 6.2.11.1 entnommen werden. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		mono: <i>di</i>
1	100	79:21
2	85	60:40
3	33	85:15
4	79	93:7
5	95	89:11
6	87	74:26
7	55	66:34
8	85	82:18

## 6.2.12 Metallierung von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenboran (**176**)

### 6.2.12.1 Synthese von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**)



Die folgende Versuchsdurchführung ist angelehnt an die Vorschrift von QUENTIN.<sup>[114]</sup>

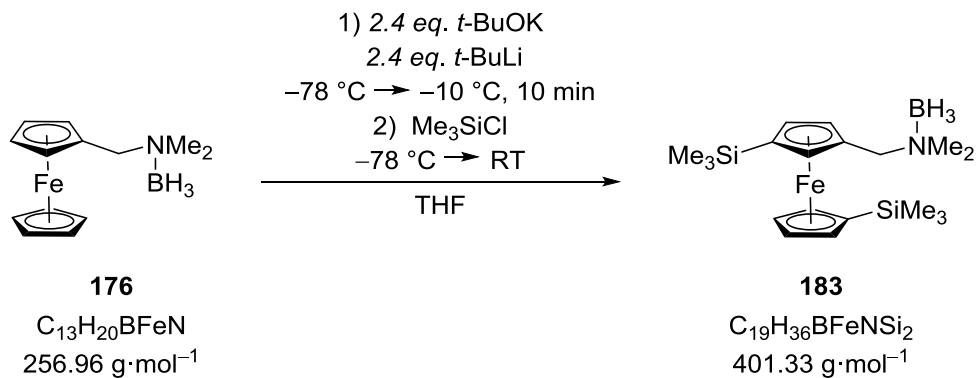
Es wurden 250 mL THF vorgelegt und 8.14 mL (41.1 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**182**) hinzugegeben. Danach wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren vorsichtig 57.8 mL ( $c = 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 57.6 mmol, 1.4 eq.) Boran-Tetrahydrofuran-Lösung ( $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ) hinzugegeben. Die dunkel-orangefarbene Lösung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde aufgrund eines nicht vollständigen Umsatzes noch einmal 20.6 mL ( $c = 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 20.56 mmol, 0.5 eq) Boran-Tetrahydrofuran-Lösung bei 0 °C hinzugefügt. Die Lösung wurde zuerst 5 min bei 0 °C gerührt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch färbte sich klar braun. Es wurde bei 0 °C vorsichtig Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als orangener nadelförmiger Feststoff erhalten. Die Ausbeute von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) betrug 10.6 g (41.1 mmol, >99%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.42-2.57 [m, 5H;  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{BH}_3$ ], 3.94-4.77 [m, 9H; CpCH].

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 49.1$  (2C) [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 63.7 (1C) [ $\text{CpCH}_2\text{N}$ ], 69.1 (5C) [Cp-CH], 69.2 (2C) [Cp-CH], 71.7 (2C) [Cp-CH], 77.1 (1C) [CpCCH<sub>2</sub>].

**$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = \square 7.1$  (1B) [ $\text{NBH}_3$ ].

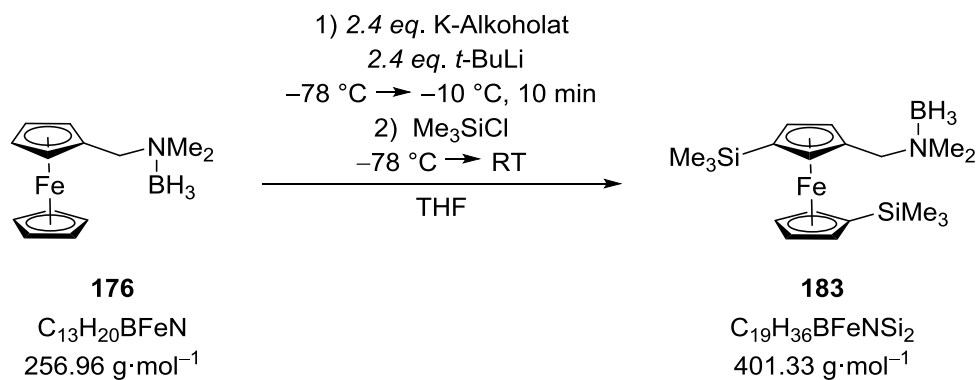
**6.2.12.2 Metallierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (176) über die Lochmann-Schlosser-Base zur Synthese von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenboran (183)**



Es wurden 2 mL THF in einem Schlenkrohr vorgelegt und 300 mg (1.16 mmol, 1.0 eq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) hinzugegeben. Danach wurde auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt und unter Rühren 314 mg (2.79 mmol, 2.4 eq.) Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und 1.47 mL ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.79 mmol, 2.4 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan hinzugegeben. Die dunkelbraune Lösung wurde 1 h gerührt, dabei auf  $-10\text{ °C}$  aufgetaut und weitere 10 min bei  $-10\text{ °C}$  gerührt. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-78\text{ °C}$  abgekühlt und 0.45 mL (3.49 mmol, 3.0 eq.) Me<sub>3</sub>SiCl zugegeben. Nach 5 min wurde die Lösung langsam aufgetaut und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich braun, trüb. Es wurde etwas Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (**183**) wurde als orangefarbener Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 83.0 mg (0.20 mmol, 17%).

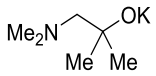
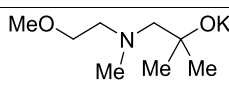
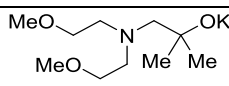
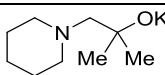
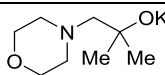
**GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV,  $t_R = 6.13\text{ min}$ ),  $m/z$  (%): 387.2 (92) [M<sup>+</sup>], 343.1 (19) [M–C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>], 314.1 (100) [M–C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si<sup>+</sup>], 270.0 (7) [C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>FeSi<sup>+</sup>], 255 (10) [C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>FeSi<sup>+</sup>], 73.1 (28) [C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si<sup>+</sup>].

### 6.2.12.3 Metallierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (176) über *tert*-Butyllithium und verschiedene Kaliumalkoholate um das di-substituierte Produkt 183 zu erhalten



Die folgende Versuchsdurchführung ist angelehnt an die Vorschrift von QUENTIN.<sup>[114]</sup>

**Tab. 6.150:** Übersicht der zugegebenen Volumina (*V*), bzw. der Massen (*m*) und der Stoffmenge (*n*) von *t*-BuLi und den eingesetzten Kaliumalkoholaten.

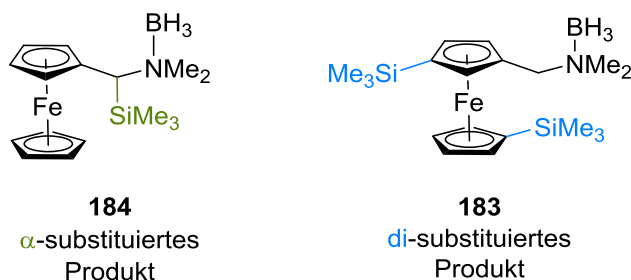
Nr.	K-Alkoholat		<i>t</i> -BuLi		
	Art	<i>m</i> bzw. <i>V</i>	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	Me <sub>3</sub> SiOK 2 M in THF	1.40 mL	2.80	1.47	2.80
2	K-DMAE	398 mg	3.13	1.65	3.13
3		255 mg	1.64	0.86	1.64
4		294 mg	1.48	0.77	1.48
5	 2 M in THF	1.40 mL	2.80	1.47	2.80
6		488 mg	2.50	1.31	2.50
7		522 mg	2.65	1.38	2.65

Es wurden 2.4 eq. Kaliumalkoholat (Art und Menge s. Tab. 6.150) in 2 mL THF vorgelegt. Danach wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren wurden 1.0 eq. *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**, Menge s. Tab. 6.151) und 2.4 eq. einer *tert*-Butyllithium-Lösung ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.150) in *n*-Pentan hinzugegeben. Die dunkelbraune Lösung wurde 10 min gerührt und dabei auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und es wurden unter Rühren 3.0 eq.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Menge s. Tab. 6.151) hinzugefügt. Nach 5 min wurde die Lösung langsam aufgetaut und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich braun, trüb. Es wurde etwas Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.151:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Volumina ( $V$ ), bzw. Massen ( $m$ ) von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	Ferrocen-Derivat ( <b>176</b> )		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	$m/\text{mg}$	$n/\text{mmol}$	$V/\text{mL}$	$n/\text{mmol}$
1	300	1.16	0.45	3.49
2	335	1.30	0.45	3.90
3	176	0.68	0.26	2.04
4	158	0.67	0.23	1.84
5	300	1.16	0.45	3.49
6	268	1.04	0.40	3.12
7	284	1.10	0.42	3.30

Folgende Produkte des eingesetzten *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenborans konnten erhalten werden:



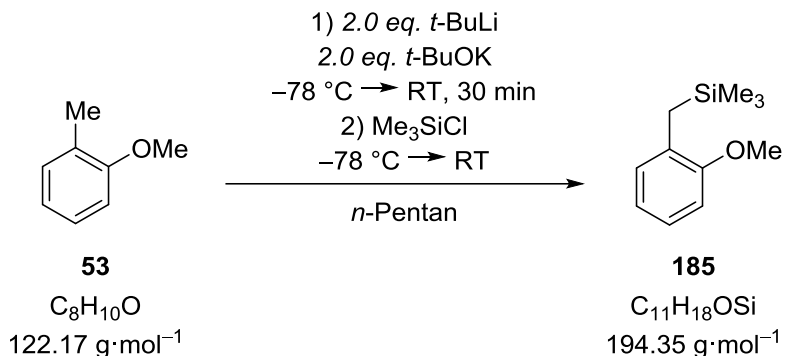
Tab. 6.152 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.152:** Ergebnisse der Reaktion von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**176**) mit verschiedenen Kaliumalkoholaten in Kombination mit *t*-BuLi. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		$\alpha$ : di
1	0	-:-
2	34	42:58
3	54	7:93
4	5	100:0
5	62	80:20
6	27	71:29
7	17	41:59

## 6.2.13 Metallierung von 2-Methoxyanisol (53)

### 6.2.13.1 Metallierung von 2-Methoxyanisol (53) über die Lochmann-Schlosser-Base



Die folgende Versuchsdurchführung ist angelehnt an die Vorschrift von FLEMING.<sup>[116]</sup>

Es wurden 10 mL *n*-Pentan und 1.00 mL (8.07 mmol, 1.0 eq.) 2-Methoxyanisol (**53**) vorgelegt. Danach wurde auf -78 °C gekühlt und unter Rühren 1.81 g (16.1 mmol, 2.0 eq) Kalium-*tert*-butanolat (**5**) und 8.45 mL ( $c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 16.1 mmol, 2.0 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan hinzugegeben. Die dunkelgelbe Lösung wurde 30 min gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Lösung wieder auf -78 °C abgekühlt und 11.4 mL (88.8 mmol, 5.5 eq.) Me<sub>3</sub>SiCl zugegeben. Nach 5 min wurde die Lösung langsam aufgetaut und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich weiß, trüb. Es wurde etwas Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (**185**) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug 1.82 g (6.86 mmol, 85%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.03$  [s, 9H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.09 [s, 2H; CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.79 [s, 3H; OCH<sub>3</sub>], 6.80–6.83 [m, 2H; CH<sub>3</sub>OCCHCH], 6.97 [m, 1H; CH<sub>3</sub>OCCHCHCH], 7.07 [m, 1H; CH<sub>3</sub>OCCHCHCHCH].

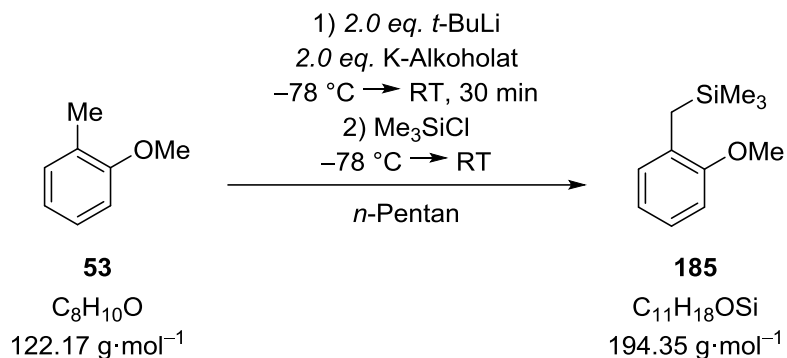
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (150.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = -1.6$  [3C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 20.4 [1C; CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 54.8 [1C; OCH<sub>3</sub>], 109.7 [1C; CH<sub>3</sub>OCCH], 120.1 [1C; CH<sub>3</sub>OCCHCH], 124.9 [1C; CH<sub>3</sub>OCCHCHCH], 129.4 [1C; CH<sub>3</sub>OCCHCHCHCH].

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (119.26 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = -1.66$  [1Si; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

**GC/EI-MS**

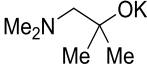
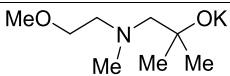
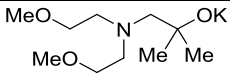
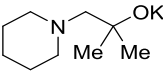
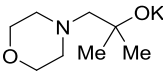
[80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV,  $t_R = 3.89$  min),  
 $m/z$  (%): 194.2 (45) [M<sup>+</sup>], 179.2 (100) [M–CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 164.2 (45) [M–CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>],  
149.1 (28) [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>], 89.1 (20) [C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>Si<sup>+</sup>], 73.2 (78) [C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si<sup>+</sup>].

**6.2.13.2 Metallierung von 2-Methoxyanisol (53) über *tert*-Butyllithium in Kombination mit einem Kaliumalkoholat**



Die folgende Versuchsdurchführung ist angelehnt an die Vorschrift von FLEMING.<sup>[116]</sup>

**Tab. 6.153:** Übersicht der zugegebenen Volumina (*V*), bzw. der Massen (*m*) und der Stoffmenge (*n*) von *t*-BuLi und den eingesetzten Kaliumalkoholaten.

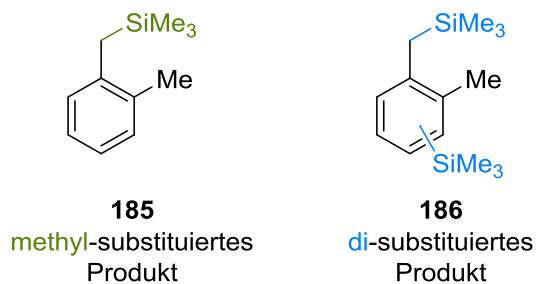
Nr.	K-Alkoholat		<i>t</i> -BuLi		
	Art	<i>m</i> bzw. <i>V</i>	<i>n</i> /mmol	<i>V</i> /mL	<i>n</i> /mmol
1	Me <sub>3</sub> SiOK 2 M in THF	1.61 mL	3.23	1.70	3.23
2	K-DMAE	435 mg	3.42	1.80	3.42
3		248 mg	1.59	0.83	1.59
4		501 mg	2.51	1.32	2.51
5	 2 M in THF	1.61 mL	3.23	1.70	3.23
6		638 mg	3.27	1.72	3.27
7		823 mg	4.17	2.19	4.17

Es wurden 2.0 eq. Kaliumalkoholat (Art und Menge s. Tab. 6.153) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt. Danach wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren 1.0 eq. 2-Methoxyanisol (Menge s. Tab. 6.154) und 2.0 eq. einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Menge s. Tab. 6.153) hinzugegeben. Die dunkelgelbe Lösung wurde 30 min gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und 5.5 eq.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Menge s. Tab. 6.154) zugegeben. Nach 5 min wurde die Lösung langsam aufgetaut und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich weiß, trüb. Es wurde etwas Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht.

**Tab. 6.154:** Übersicht der eingesetzten Stoffmengen ( $n$ ) und Volumina ( $V$ ) von 2-Methylanisol (**53**) und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Nr.	2-Methylanisol ( <b>53</b> )		$\text{Me}_3\text{SiCl}$	
	V/mL	n/mmol	V/mL	n/mmol
1	0.20	1.61	1.13	8.87
2	0.21	1.71	1.20	9.40
3	0.10	0.80	0.56	4.40
4	0.15	1.28	0.90	7.04
5	0.20	1.61	1.13	8.87
6	0.20	1.63	1.14	8.96
7	0.26	2.08	1.46	11.4

Folgende Produkte des eingesetzten 2-Methylanisols konnten erhalten werden:



Tab. 6.155 zeigt die ermittelten Umsätze und das Produktverhältnis.

**Tab. 6.155:** Ergebnisse der Reaktion von 2-Methylanisols(**53**) mit verschiedenen Kaliumalkoholaten in Kombination mit *t*-BuLi. Die Beschreibung zur Bestimmung des Produktverhältnisses ist in Kapitel 6.1.2.6 zu finden.

Nr.	Umsatz/%	Produktverhältnis
		methyl : di
1	33	49:51
2	93	89:11
3	87	88:12
4	49	96:4
5	51	54:46
6	84	96:4
7	39	91:9



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] a) I. M. Chalmers, B. J. Cathcart, E. B. Kumar, W. C. Dick, W. W. Buchanan, *Ann. Rheum. Dis.* **1972**, *31*, 319–324; b) S. Takagishi, M. Schlosser, *Synlett* **1991**, *1991*, 119–121.
- [2] M. Schlosser, H. Geneste, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1969–1973.
- [3] "Superbasen", zu finden unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Superbasen>, **2017**.
- [4] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Chemie*, 91. Aufl., Veit, Leipzig, **1985**.
- [5] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin [u.a.], **2014**.
- [6] C. E. Mortimer, P. Jacobi, G. Schilling, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten : anorganische Chemie, organische Chemie, Theorie der chemischen Bindung, physikalische Chemie, Radio-Chemie*, 3. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, **1980**.
- [7] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., De Gruyter, Berlin [u.a.], **2004**.
- [8] M. Wächter, *Tabellenbuch der Chemie: Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie*, Wiley-VCH, **2012**.
- [9] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [10] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 257–262.
- [11] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9–16.
- [12] A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7470–7562.
- [13] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [14] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [15] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840–2854.
- [16] J. H. W. Schlenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262–274.
- [17] H. C. K. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 135–149.
- [18] U. Wietelmann, J. Klett, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 194–204.
- [19] T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**, S. 47–120.
- [20] T. L. Brown, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1859–1861.
- [21] H. Dietrich, *Acta Cryst* **1963**, *16*, 681–689.
- [22] E. Weiss, E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197–205.
- [23] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265–268.
- [24] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291–299.

- [25] a) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654–658; b) L. D. McKeever, R. Waack, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 750.
- [26] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507–5508.
- [27] B. Teclé', A.F.M. Maqsur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 267–275.
- [28] F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. Fonseca Guerra, *J. Mol. Model.* **2006**, *12*, 563–568.
- [29] a) G. Graham, S. Richtsmeier, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5759–5766; b) E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. V. R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597–1607; c) H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212–1220; d) G. Fraenkel, S. Subramanian, A. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6300–6307; e) H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chemical Phys. Lett.* **1986**, *124*, 172–176.
- [30] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [31] a) C. Lambert, M. Kaupp, P. V. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853–859; b) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901–11911.
- [32] C. Lambert, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129–1140.
- [33] A. Streitwieser, J. E. Williams, S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778–4784.
- [34] T. L. Brown, M. T. Rogers, *Acta Cryst* **1957**, *10*, 465.
- [35] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960–1963.
- [36] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1–5.
- [37] C. Strohmam, K. Strohfeltd, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389–5391.
- [38] C. Strohmam, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [39] H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178.
- [40] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572.
- [41] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573–1574.

- [42] C. Strohmann, K. Strohfelddt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672–13673.
- [43] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4566–4569.
- [44] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [45] T. Tatic, K. Meindl, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4562–4564.
- [46] T. Tatic, H. Ott, D. Stalke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **2008**, *2008*, 3765–3768.
- [47] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381–3383.
- [48] a) V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412–14413; b) V. H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1858–1861; c) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 8281–8283; d) C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfelddt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4531–4533.
- [49] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430–1433.
- [50] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320–5324.
- [51] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157–3161.
- [52] C. Strohmann, S. Dilsky, K. Strohfelddt, *Organometallics* **2006**, *25*, 41–44.
- [53] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2206–2225.
- [54] D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422–1424.
- [55] F. N. Jones, M. F. Zinn, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 663–665.
- [56] R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743–755.
- [57] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65–71.
- [58] W. Tochtermann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351–371.
- [59] a) G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928–2932; b) G. Eberhardt, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 491–501.
- [60] L. Lochmann, M. Janata, *Cent. Eur. J. Chem.* **2014**, *12*, 537–548.
- [61] P. Caubere, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317–2334.
- [62] a) L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 123–132; b) F. L. Merchán, P. Merino, I. Rojo, T. Tejero, A. Dondoni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 667–670; c) S. G. Smith, G. Su, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 4417–4419; d) B. Weber, D. Seebach, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6117–6128.
- [63] T. L. Brown, J. A. Ladd, G. N. Newman, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 1–6.
- [64] L. Lochmann, J. Pospíšil, J. Vodňanský, J. Trekoval, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 2187–2195.

- [65] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308–309.
- [66] L. Lochmann, R. Lukáš, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 569–572.
- [67] T. Narita, T. Tsuruta, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 289–293.
- [68] P. Gros, Y. Fort, G. Queguiner, P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4791–4794.
- [69] P. Gros, Y. Fort, P. Caubère, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, *1*, 3071–3080.
- [70] E. W. Thomas, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2184–2191.
- [71] P. Gros, Y. Fort, P. Caubère, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3597–3600.
- [72] P. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 3375–3383.
- [73] a) P. Gros, Y. Fort, P. Caubère, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, *21*, 3515–3516; b) D. Cuperly, P. Gros, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 238–241; c) P. C. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4199–4209.
- [74] S. Choppin, P. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 603–606.
- [75] P. Gros, S. Choppin, J. Mathieu, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 234–237.
- [76] P. C. Andrews, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, P. J. Nichols, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1651–1655.
- [77] N. Nugay, T. Nugay, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *179*, 59–64.
- [78] Y. Fort, P. Gros, A. L. Rodriguez, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2631–2635.
- [79] a) H. K. Khartabil, P. C. Gros, Y. Fort, M. F. Ruiz-López, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9393–9402; b) H. K. Khartabil, P. C. Gros, Y. Fort, M. F. Ruiz-López, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2410–2416.
- [80] G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, *Eur. J. Org. Chem.* **1951**, *571*, 167–201.
- [81] a) C. F. Wofford, USP 3, 294.768, **1963**; b) H. L. Hsieh, C. F. Wofford, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7*, 449–460; c) C. F. Wofford, H. L. Hsieh, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7*, 461–469.
- [82] a) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 153–158; b) D. R. Armstrong, W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11117–11124.
- [83] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539; b) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 223–234.
- [84] a) J. F. Allan, R. Nassar, E. Specht, A. Beatty, N. Calin, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 484–485; b) P. J. Wheatley, *Nature* **1960**, *185*, 681–682; c) J. Hvoslief, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1438.

- [85] a) E. Weiss, G. Sauermann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 74–85; b) E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629–1634; c) E. Weiss, G. Sauermann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 133–134; d) E. Weis, G. Sauermann, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 265–271; e) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 1–14; f) E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717–720.
- [86] a) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627–1634; b) M. Schlosser, F. Faigl, L. Franzini, H. Geneste, G. Katsoulos, G.-F. Zhong, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1439–1446.
- [87] a) M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 508–509; b) J. Klein, A. Medlik-Balan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1473–1480; c) M. Schlosser, P. Schneider, *HCA* **1980**, *63*, 2404–2410; d) R. B. Bates, T. J. Siahhan, K. Suvannachut, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1328–1334; e) M. Schlosser, P. Maccaroni, E. Marzi, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2763–2770; f) L. Ondi, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2417–2422; g) S. L. MacNeil, O. B. FAMILONI, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3662–3670.
- [88] U. Kroesen, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [89] C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmam, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 553–556.
- [90] P. Benrath, M. Kaiser, T. Limbach, M. Mondeshki, J. Klett, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 10886–10889.
- [91] W. Clegg, S. T. Liddle, A. M. Drummond, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570.
- [92] C. Unkelbach, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [93] F. N. Jones, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 701–702.
- [94] H. Ahlbrecht, J. Harbach, T. Hauck, H.-O. Kalinowski, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1753–1762.
- [95] R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 128–138.
- [96] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account* **2008**, *120*, 215–241.
- [97] a) B. Ramachandran, P. Kharidehal, L. M. Pratt, S. Voit, F. N. Okeke, M. Ewan, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8423–8433; b) S. Koller, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [98] J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 191–192.
- [99] P. Gros, Y. Fort, P. Caubère, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1685–1689.

- [100] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339–341.
- [101] S. H. Kim, S. Y. Han, J. H. Kim, Y. Y. Kang, J. Lee, Y. Kim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2323–2329.
- [102] a) Y. Liu, X. Xi, C. Ye, T. Gong, Z. Yang, Y. Cui, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 13821–13825; b) S. T. Meally, C. McDonald, G. Karotsis, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, P. W. Dunne, P. McArdle, N. P. Power, L. F. Jones, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4809–4816; c) M. Tesmer, B. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **1997**, 721–722; d) S.-H. Zhang, C. Feng, *J. Mol. Struct.* **2010**, *977*, 62–66.
- [103] a) T. J. Boyle, S. D. Bunge, N. L. Andrews, L. E. Matzen, K. Sieg, M. A. Rodriguez, T. J. Headley, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3279–3288; b) J. Lewiński, W. Marciniak, J. Lipkowski, I. Justyniak, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12698–12699; c) Q. Li, K. Nie, B. Xu, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Polyhedron* **2012**, *31*, 58–63.
- [104] S. Siek, N. A. Dixon, M. Kumar, J. S. Kraus, K. R. Wells, B. W. Rowe, S. P. Kelley, M. Zeller, G. P. A. Yap, E. T. Papish, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2495–2507.
- [105] w. Clegg, S. T. Liddle, A. M. Drummond, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570.
- [106] S. M. George, H.-S. Kim, H. J. Oh, M. S. Lah, D. J. Jeon, B. K. Park, J. H. Han, C. G. Kim, T.-M. Chung, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14042–14053.
- [107] A. Oussaid, B. Garrigues, B. Oussaid, F. Benyaquad, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 2315–2320.
- [108] J. Jermaks, E. H. Tallmadge, I. Keresztes, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3077–3090.
- [109] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; c) G. Werner, H. Butenschön, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 378–387; d) R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [110] R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025–4026.
- [111] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219–224.
- [112] C. R. Hauser, J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 382–383.
- [113] a) G. Marr, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 147–151; b) D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1241–1246.
- [114] G. Quentin, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2016**.

- [115] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836–9840.
- [116] P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1698–1701.
- [117] G. M. Sheldrick, *Acta cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [118] G. M. Sheldrick, *Acta cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [119] G. M. Sheldrick, *Acta cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [120] a) D. Leusser, *Dissertation*, Würzburg, **2002**; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [121] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Re dell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [122] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Swiss Center for Scientific Computing, MOLEKEL 4.3*, Manno (Schweiz), **2000**.