

## Abstract

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

Der erste Teilbereich der Dissertation befasst sich mit den Strukturbildungsprinzipien lithiumorganischer Verbindungen und der damit verbundenen Struktur-Reaktivitätsbeziehung. Besonderes Augenmerk galt hierbei dem Deaggregationsprozess unterschiedlicher Lithiumalkyle, wie *n*-BuLi, *i*-PrLi oder *t*-BuLi, bei Variation der eingesetzten Stickstoffliganden. Hierbei wurde insbesondere auf die Frage nach der reaktiven Spezies – wie im Fall der Deprotonierung von Benzol – eingegangen. Ziel der Strukturuntersuchungen war v.a. das Verstehen von Reaktivitätsunterschieden anhand der erhaltenen Molekülstrukturen. Insgesamt werden so zahlreiche Strukturen unterschiedlichster Lithiumalkyladdukte mit interessanten und vielfältigen Zusammensetzungen vorgestellt, darunter auch sechs monomere Lithiumalkyladdukte.

Der zweite Bereich beschäftigt sich mit der direkten Deprotonierung von tertiären Aminen, u.a. (*R,R*)-TMEDA, TMEDA oder TEEDA zur Darstellung vielseitiger, lithierter Synthesebausteine. Durch das Isolieren vorkoordinierter Intermediate konnte der Reaktionsverlauf entsprechend des Complex-Induced Proximity Effects aufgeklärt werden und auftretende Selektivitäten über die räumliche Nähe der reaktiven Gruppen in den entsprechenden Addukten verstanden werden. Quantenchemische Berechnungen belegten die beobachteten regioselektiven  $\alpha$ -Lithierungen sowie die selektiven  $\beta$ -Lithierungen durch Unterschiede in den Reaktionsbarrieren auch für Mechanismen über unterschiedlich aggregierte Spezies. Das synthetische Potential  $\alpha$ -lithierter Amine konnte anhand von (*R,R*)-TMEDA zum Aufbau  $\alpha$ -funktionalisierter Silane und einer Vielzahl neuer Stickstoffliganden aufgezeigt werden.

Der letzte Teilbereich der Dissertation befasst sich mit der asymmetrischen Deprotonierung von prochiralen Phosphorverbindungen mit unterschiedlichen Lithiumalkylen in Kombination mit den chiralen Liganden (–)-Spartein und (*R,R*)-TMEDA. Hierbei wird der Zugang zu beiden Enantiomeren mit hohen Selektivitäten durch kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführungen sowie die mögliche Dilithierung unter Ausbildung interessanter Aggregate vorgestellt.