

**Technische Universität Dortmund
Anorganische Chemie**

Steuerung und Stabilisierung bedeutender metallorganischer Strukturelemente

**Zusammenspiel von Alkalimetallen,
Substituenteneffekten und Aggregaten**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Christian Unkelbach

Dortmund 2012

Eingereicht am
an der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität Dortmund

22. Juli 2012

Gutachter der Dissertation:

- | | |
|---------------|-----------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. Carsten Strohmann |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. Bernhard Lippert |
| 3. Gutachter: | Prof. Dr. Norbert W. Mitzel |

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

- | | |
|------------|-----------------------------|
| 1. Prüfer: | Prof. Dr. Carsten Strohmann |
| 2. Prüfer: | Prof. Dr. Bernhard Lippert |
| 3. Prüfer: | Dr. Gabriele Trötscher-Kaus |

Vorsitzende der Prüfungskommission: Prof. Dr. Mathias Christmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 31. August 2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2008 bis Juli 2012 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Strohmann an der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Danksagung

Eine ganze Reihe von Personen hat mit ihrer Hilfe und Unterstützung dazu beigetragen, dass ich diese Arbeit in der vorliegenden Form anfertigen konnte. Diesen Menschen bin ich zu ausgesprochenem Dank verpflichtet, welchem ich an dieser Stelle Ausdruck verleihen möchte:

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Carsten Strohmann* danken. Danke für die gute Betreuung, die spannende Aufgabenstellung und die Möglichkeit, mich auch über die reine Chemie hinaus in zahlreichen Projekten und auf vielen Tagungen persönlich weiterzuentwickeln. Vielen Dank auch für die Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen und die außerordentliche Geduld bei der Kristallpräparation selbst von hochempfindlichen Verbindungen.

Prof. Dr. Bernhard Lippert möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferates danken.

Meinen langjährigen Labor- und Bürokolleginnen *Victoria Colquhoun* und *Prisca Eckert* möchte ich danken für die schöne gemeinsame Zeit im „PVC-Labor“, das Korrekturlesen, Termine tauschen, Rat und Tat, die Zusammenarbeit im JCF und in vielen Praktika... und überhaupt für die gute Arbeitsatmosphäre schon zu Würzburger Zeiten.

Stephan Koller – danke, Stephan, für die unermüdliche und kompetente Cluster-Pflege, die stete Hilfsbereitschaft nicht nur bei quantenchemischen Fragestellungen und für so manche fruchtbare Diskussion zu unserer Chemie und darüber hinaus.

Patricia Gollas, Gina Kaczmarcik, Barbara Schnura – Danke meine Damen, für die gute Stimmung und die schöne Zusammenarbeit bei der Betreuung der „Erstis“ in den Praktika. Und natürlich *Jonathan Bauer*. Danke Jonathan, für interessante fachliche Diskurse und Deine aufrichtige Art.

Meine Vertiefungspraktikanten *Michael Lutter, Philipp Scharf, Benedikt Waerder* sowie meine „Bachelorette“ *Hannah Rosenbaum*: vielen Dank für Euren tatkräftigen Einsatz und das Ertragen und Umsetzen so mancher Idee Eures Betreuers.

Cornelia Werner: Conny, vielen Dank für die effiziente und unermüdliche Durchführung zahlreicher Synthesen und Messungen, mit denen Du mir vor allem im letzten Jahr viel, viel Hilfestellung geleistet hast.

Michaela Markert danke ich für den organisatorischen Überblick und die Hilfe bei „bürokratischen“ Angelegenheiten – und eine stets gefüllte Gummibärchenschale im Büro. *Michaela Schulte* danke ich für die Erfüllung vieler anfallender Aufgaben in der Arbeitsgruppe.

Sämtlichen weiteren ehemaligen und aktuellen *Mitgliedern des AK Strohmans* danke ich für die gute Stimmung und die zahlreichen (stets leckeren und unterhaltsamen) Kuchenpausen, die sich im Laufe der Zeit ergeben haben.

Dr. Gabriele Trötscher-Kaus möchte ich nicht nur für die großartige Organisation und Leitung der AC-Praktika danken, sondern auch dafür, dass sie jederzeit ein offenes Ohr für Fragen und Probleme auch über normale „Assistentenproblemchen“ hinaus hatte.

Den Analytische Gemeinschaftseinrichtungen der Chemie der TU Dortmund möchte ich für die Durchführung einer Vielzahl von Messungen danken: Herrn *Markus Hüffner* für die Anfertigung der Elementaranalysen, dem NMR-Team, *Christa Nettelbeck*, *Benjamin Kissel* und *Matthias Hehn* danke ich für die Aufnahme einer Vielzahl von Spektren. *Dr. Wolf Hiller* danke ich hierbei besonders für die zeitintensive Einrichtung und Messung der Tieftemperatur-DOSY-Experimente.

Der Arbeitsgruppe *Waldmann* möchte ich an dieser Stelle für die Möglichkeit zur Mitnutzung ihres GC/MS-Geräts danken.

Furthermore, I'd like to express my sincere thanks to *Prof. Dr. Donal O'Shea* for the time spent at UCD in his group, the fruitful cooperation and discussions and also for sharing the "organic" point of view on organometallic chemistry.

I also would like to thank the members of his group, *Patricia Fleming*, *Aniello Palma*, *Mario Grossi* and *Michał Gałęzowski* for the cordial reception and support during my stay! A big thanks to *Brian Fitzgibbon* for his excellent hospitality and the crucial basics in Irish football and Gaelic.

Ich danke meinen *Kommilitonen und Freunden*, die mir während der gesamten Studienzeit in Würzburg zur Seite gestanden haben: Danke, Leute. Ihr habt für viele schöne Erinnerungen im gesamten Studium und darüber hinaus gesorgt.

Ein großes Dankeschön gebührt auch allen meinen Freunden hier in Dortmund – danke an unsere alltägliche Mittags- und Kaffeerunde für die exzellente Unterhaltung, danke an die „Sneaker-Runde“ für die donnerstäglichen Kino-Besuche und danke an den eisernen Kern für die zahlreichen gemeinsamen Unternehmungen und die schöne Zeit. Neben den anderweitig schon genannten üblichen Verdächtigen möchte ich hier auch noch einmal explizit *Lutz Krumme* für seine Hilfsbereitschaft und Beiträge zum „Flatursday“ danken.

Meinen Eltern *Andrea* und *Klaus Unkelbach* danke ich für ihre andauernde Unterstützung in allen Lebenslagen. Meinem Bruder *Alexander Unkelbach* danke ich ebenfalls für seine situationsbezogen humorvollen und hilfreichen Kommentare.

Meiner Partnerin *Sabine Siebel* möchte ich dafür danken, dass ich in ihr das fehlende Puzzleteil zu meinem Leben gefunden habe. Sabine, danke dafür, dass Du mich so perfekt ergänzt und so gut für mich bist.

„Look, he said to his imagination, if this is how you’re going to behave, I shan’t bring you again.“

Terry Pratchett, *Going Postal*

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|--|
| Abb. | Abbildung |
| Äq. | Äquivalente |
| B3LYP | Becke-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des <i>Lee-Yang-Parr</i> -Korrelationsfunktionals) |
| BMEA | Bis-(2-methoxyethyl)amin |
| Bn | Benzyl |
| Boc | <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl |
| br | breit |
| Bu | Butyl |
| ^s Bu | <i>sec</i> -Butyl |
| ^t Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| bzgl. | bezüglich |
| bzw. | Beziehungsweise |
| ° C | Grad Celsius |
| CIPE | Complex-Induced Proximity Effect |
| Cy | Cyclohexyl |
| d | Dublett bzw. Tage |
| D | Donorfunktion oder Donorsolvenz |
| d. e. | Diastereomerenüberschuss |
| d. r. | Diastereomerenverhältnis |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DEM | Diethoxymethan |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| DMPU | <i>N,N'</i> -Dimethylpropyleneurea (<i>N,N'</i> -Dimethylpropylenharnstoff) |
| DoM | Dirigierte <i>ortho</i> -Metallierung |
| DOSY | Diffusion Ordered Spectroscopy |
| E | Elektrophil |
| E _A | Aktivierungsenergie |
| <i>ee, e. e.</i> | <i>enantiomeric excess</i> , Enantiomerenüberschuss |
| <i>er, e. r.</i> | <i>enantiomeric ratio</i> , Enantiomerenverhältnis |
| El | entsprechend definierte Elementgruppierung |
| EN | Elektronegativität |
| Et | Ethyl |
| <i>et al.</i> | und andere (<i>et alii, et aliae</i>) |
| Et ₂ O | Diethylether |
| eV | Elektronenvolt |
| g | Gramm |
| GC | Gaschromatographie |
| h | Stunde |
| HMPTA | Hexamethylphosphorsäuretriamid |
| Hz | Hertz |

| | |
|----------------------------|---|
| i | <i>ipso</i> |
| ⁱ Pr | <i>iso</i> -Propyl |
| i. V. | <i>in vacuo</i> |
| J | Kopplungskonstante |
| K | Kelvin |
| m | Multipllett |
| <i>m</i> | <i>meta</i> |
| M | Molar |
| M052X | Meta GGA Hybrid HF-DFT Functional |
| Me | Methyl |
| MEP | Molecular Electrostatic Potential |
| Me ₆ TREN | Tris(<i>N,N</i> -dimethyl-2-aminoethyl)amin |
| mg | Milligramm |
| MHz | Megahertz |
| min. | Minute |
| mL | Milliliter |
| mmol | Millimol |
| NBO | Natural Bond Orbital |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy) |
| <i>o</i> | <i>ortho</i> |
| <i>p</i> | <i>para</i> |
| P | Produkt |
| Ph | Phenylrest |
| Phenethyl | 2-Phenylethyl |
| Pip | Piperidyl |
| pKs | Säurestärke |
| PMDTA | <i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin |
| Pr | Propyl |
| ⁱ Pr | <i>iso</i> -Propyl |
| ppm | parts per million |
| <i>q</i> | <i>quartär</i> |
| q | Quartett |
| R, R', R ¹ etc. | Organylreste (falls nicht anders definiert) |
| <i>rac</i> | racemisch |
| RT | RT |
| s | Singulett |
| <i>s, sec</i> | sekundär |
| SCF | Self Consistent Field |
| Sdp. | Siedepunkt |
| SMP | (<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| t | Triplett |

| | |
|----------------|--|
| <i>t, tert</i> | tertiär |
| Tab. | Tabelle |
| THF | Tetrahydrofuran |
| THP | Tetrahydropyran |
| TECDA | (<i>R,R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin |
| TEEDA | <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylethylendiamin |
| TECDA | (<i>R,R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin |
| TMCDA | (<i>R,R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin |
| TMEDA | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin |
| TMP | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin |
| TMS | Trimethylsilyl |
| t_R | Retentionszeit |
| TMTAC | 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| TrEEDA | <i>N,N,N'</i> -Triethylethylendiamin |
| TS | Transition State (Übergangszustand) |
| u. a. | unter anderem |
| usw. | und so weiter |
| v. a. | vor allem |
| vgl. | vergleiche |
| v. l. n. r. | von links nach rechts |
| X | Halogen |
| z. B. | zum Beispiel |
| ZPE | Zero Point Energy (Nullpunktsenergie) |
| Σ | Summe |

Einheiten wurden nur nach SI-Konvention verwendet, ausgenommen Ångström (Å). Die Nomenklatur chemischer Verbindungen erfolgte anhand der IUPAC-Richtlinien. Waren diese nicht eindeutig anwendbar wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern bezeichnet und mit Deskriptoren der absoluten oder relativen Konfiguration, falls diese bekannt war, versehen. Diese wurden der Nummerierung in Klammern vorangestellt. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch angegeben ist.

Inhalt

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| | Hinführung zum Thema | 4 |
| 2 | Kenntnisstand..... | 6 |
| 2.1 | Allgemeine Struktur motive von Alkalimetallorganylen | 6 |
| 2.1.1 | Bindungssituation in Alkalimetallalkylen | 6 |
| 2.1.2 | Struktur motive in Lithiumorganylen | 7 |
| 2.1.3 | Konjugations- und hybridisierungsstabilisierte Alkalimetallorganyle..... | 11 |
| 2.2 | Stereochemisch angereicherte Lithiumorganyle | 16 |
| 2.2.1 | Inversionsbarriere und –mechanismus lithierter stereogener Kohlenstoffzentren | 18 |
| 2.2.2 | Darstellung und Reaktivität hoch stereomerenangereicherter Lithiumalkyle..... | 19 |
| 2.2.3 | (–)-Sparteinkoordinierte stereomerenangereicherte Alkyllithiumreagenzien | 20 |
| 2.2.4 | Diastereomerenangereicherte Alkyllithiumreagenzien | 22 |
| 2.2.5 | Dimere Diastereomerenangereicherte Organolithiumreagenzien | 25 |
| 2.3 | Zersetzungsmechanismen von Alkalimetallorganylreagenzien | 27 |
| 2.3.1 | Alkalimetallhydrid-Eliminierung..... | 28 |
| 2.3.2 | Bildung geminaler Dilithioverbindungen | 30 |
| 2.3.3 | Alkalimetallalkyl-Eliminierung..... | 31 |
| 2.3.4 | Solvens-Metallierung: Angriff von koordinierenden Lösungsmitteln | 33 |
| 2.3.5 | α -Metallierung acyclischer Ether | 34 |
| 2.3.6 | β -Metallierung und –Eliminierung etherischer Lösungsmittel | 34 |
| 2.3.7 | α -Metallierung und Cycloreversion cyclischer Ether | 35 |
| 2.3.8 | Stabilisierung von α -metallierten cyclischen Ethern..... | 36 |
| 2.3.9 | Metallierung von Amin-Additiven | 37 |
| 2.4 | Mehrkomponentenmischungen in der Metallorganik..... | 39 |
| 2.4.1 | Die „Lochmann-Schlosser-Base“ | 39 |
| 2.4.2 | Anionenwanderungen durch ternäre Deprotonierungsmischungen..... | 41 |
| 2.4.3 | „Salzeffekt“ von Lithiumhalogeniden in metallorganischen Reaktionen..... | 41 |
| 3 | Zielsetzung..... | 44 |
| 4 | Diskussion der Ergebnisse | 47 |
| 4.1 | Lithiierung von (Aminomethyl)ethylsilanen..... | 47 |
| 4.1.1 | Darstellung der Edukte..... | 47 |
| 4.1.2 | Struktur von (Aminomethyl)diphenylsilanen | 49 |
| 4.1.3 | Studien zur α -Deprotonierung von 76 | 51 |
| 4.1.4 | Quantenchemische Studien zur Reaktivität von 76 gegenüber Lithiumorganylen .. | 52 |
| 4.1.5 | Studien zur α -Deprotonierung von 77 | 54 |
| 4.1.6 | Quantenchemische Studien zur Deprotonierung von 77 durch Lithiumorganyle ... | 54 |
| 4.1.7 | Studien zur α -Deprotonierung von (<i>S</i>)- 27 | 55 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.1.8 | Versuche zur α -Deprotonierung von (<i>R,R</i>)- 78 | 86 |
| 4.2 | Carbolithierungsreaktionen an Vinylsilanen | 89 |
| 4.2.1 | Strukturelle Studien an achiralen Modellsystemen | 89 |
| 4.2.2 | Carbolithierung von chiralen Vinylsilanen..... | 92 |
| 4.2.3 | Carbolithierung von (<i>S</i>)- 115 | 93 |
| 4.2.4 | Umsetzung von (<i>R,R</i>)- 117 mit Metallalkylen..... | 118 |
| 4.3 | Carbolithierung von Alkinylsilanen..... | 135 |
| 4.3.1 | Versuche zur Darstellung von Alkynyl(aminomethyl)silanen..... | 135 |
| 4.3.2 | Zerfall von Alkynyl(aminomethyl)silanen durch Aminolyse der Si-C-Bindung | 136 |
| 4.3.3 | Carbolithierung von Alkinylsilanen..... | 137 |
| 4.3.4 | Quantenchemische Studien zur Carbolithierung von Alkinylsilanen | 141 |
| 4.4 | Lithierung des optisch aktiven Allylsilans (<i>S</i>)- 161 | 149 |
| 4.4.1 | Zugrundeliegende Arbeiten von <i>Chan et al.</i> | 149 |
| 4.4.2 | Lithierung von (<i>S</i>)- 161 | 150 |
| 4.4.3 | Quantenchemische Studien zur Lithierung von (<i>S</i>)- 161 | 151 |
| 4.4.4 | Reaktivität von (<i>R,S</i>)- 162 gegenüber Elektrophilen in polaren Lösungsmitteln ... | 157 |
| 4.4.5 | Stabilisierung eines trimeren <i>tert</i> -Butyllithium-Fragments durch (<i>R,S</i>)- 162 | 159 |
| 4.4.6 | Quantenchemische Berechnungen zur Struktur von (<i>R,S</i>)- 166 | 165 |
| 4.4.7 | Berechnungen zur Dilithierung von (<i>S</i>)- 161 | 166 |
| 4.5 | Lithierung von Allylaminen..... | 169 |
| 4.5.1 | Umsetzung von Allylaminen mit Alkylolithiumreagenzien..... | 170 |
| 4.5.2 | Struktur lithierter Allylamine..... | 174 |
| 4.5.3 | Lithierung des sekundären Amins BMEA | 179 |
| 4.6 | Untersuchungen zur Methyllithium/Lithiumchlorid-Isosterie | 185 |
| 4.7 | Studien zur β -Metallierung von Phenethylaminderivaten..... | 190 |
| 4.7.1 | Versuche zur Lithioaminierung und Hydroaminierung von Styrol | 193 |
| 4.8 | Studien zur Metallierung von THMIQ..... | 201 |
| 4.8.1 | β -Deprotonierung von THMIQ mit Lithiumalkylen | 201 |
| 4.8.2 | β -Deprotonierung von THMIQ mit Schlosser-Basen-Gemischen | 212 |
| 4.8.3 | Darstellung und Deprotonierung des Aminoboran-Addukts THMIQ·BH ₃ | 218 |
| 4.9 | Metallierung von Dimethylphenethylamin | 226 |
| 4.9.1 | Metallierung von Dimethylphenethylamin 190 | 226 |
| 4.9.2 | Umsetzung mit Elektrophilen | 229 |
| 4.9.3 | Struktur von metalliertem Dimethylphenethylamin..... | 232 |
| 4.9.4 | Struktur von metalliertem Dimethylphenethylamin in Lösung | 240 |
| 4.10 | Metallierung von Benzyl dimethylamin mit der Schlosser-Base..... | 243 |
| 4.11 | Koordinationsmuster in Kaliumverbindungen deprotonierter Aralkylamine | 247 |
| 4.11.1 | Quantenchemische Studien zur β -Metallierung von Dimethylphenethylamin | 248 |
| 4.11.2 | Quantenchemische Untersuchungen zur Stabilität der β -metallierten Spezies | 254 |
| 4.11.3 | Versuche zur direkten Darstellung von Venlafaxin mittels β -Metallierung | 258 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.11.4 | Metallierung von Phenethylamin-Boran-Addukten | 264 |
| 4.12 | Bildung von Alkoholat-Clustern aus Schlosser-Basen-Gemischen | 269 |
| 4.12.1 | $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4(\text{THF})_4]$ (237) | 269 |
| 4.12.2 | $[(t\text{-BuO})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{Li}_4\text{K}_5(\text{THF})_9]$ (238) | 273 |
| 4.12.3 | $[(t\text{-BuO})_5\text{Li}_4\text{K}(\text{THF})_3]$ (240) | 278 |
| 4.12.4 | $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_4] \cdot [(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_3]$ (241) | 281 |
| 5 | Zusammenfassung und Summary | 285 |
| 5.1 | Zusammenfassung | 285 |
| 5.2 | Summary | 302 |
| 6 | Experimentalteil | 318 |
| 6.1 | Allgemeine experimentelle Bedingungen | 318 |
| 6.2 | Analytische Methoden | 318 |
| 6.3 | Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen | 321 |
| 6.4 | Angaben zu den quantenmechanischen Studien | 324 |
| 6.5 | Synthesevorschriften | 325 |
| 6.5.1 | Lithiierung von Aminomethyl(ethylsilanen) | 325 |
| 6.5.2 | Carbolithiierung von Vinylsilanen | 337 |
| 6.5.3 | Carbolithiierung von Alkynylsilanen | 360 |
| 6.5.4 | Lithiierung des optisch aktiven Allylsilans (<i>S</i>)- 161 | 364 |
| 6.5.5 | Lithiierung von Allylaminen | 368 |
| 6.5.6 | Studien zur β -Metallierung von Phenethylamin-Derivaten | 377 |
| 6.5.7 | Metallierung von Dimethylphenethylamin | 382 |
| 6.5.8 | Metallierung von Benzyl dimethylamin mit der Schlosser-Base | 392 |
| 6.5.9 | Bildung von Alkoholat-Clustern aus Schlosser-Base-Gemischen | 393 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 395 |

1 Einleitung

In Organometallverbindungen bildet das Element Kohlenstoff Bindungen zu elektropositiven Metallen aus. Mit zunehmendem elektropositiven Charakter der eingesetzten Metalle erhöht sich der ionische Anteil der Bindung und die Reaktivität des resultierenden Metallorganyls, sei es als Base oder als Nukleophil, steigt. Die Historie der Hauptgruppenmetallorganik belegt diesen Trend sehr deutlich: Die Entdeckung von Dimethylzink als eine der ersten metallorganischen Verbindung überhaupt durch *E. Frankland*^[1] 1849 zog innerhalb weniger Jahre eine nahezu vollständige Erfassung der organischen Verbindungen der übrigen Hauptgruppenmetalle nach sich – schon 1856 waren neben Zinkorganyle auch organische Verbindungen der Elemente Blei, Zinn, Antimon, Bismuth, Quecksilber und Cadmium bekannt.^[2] Organyle der Alkalimetalle hingegen, also metallorganische Verbindungen der elektropositivsten Metalle der ersten Periode – vor allem Lithium, Natrium und Kalium – entzogen sich auf Grund ihrer außerordentlichen Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff noch lange der präparativen Fassbarkeit.^[2,3] Erst die bahnbrechenden Untersuchungen von *W. Schlenk* zu Beginn des 20. Jahrhunderts unter Anwendung eigens angefertigter Glasapparaturen und neu entwickelter Schutzgastechniken machten die systematischen Studien der Alkalimetallorganyle möglich (Abb. 1.1).^[4]

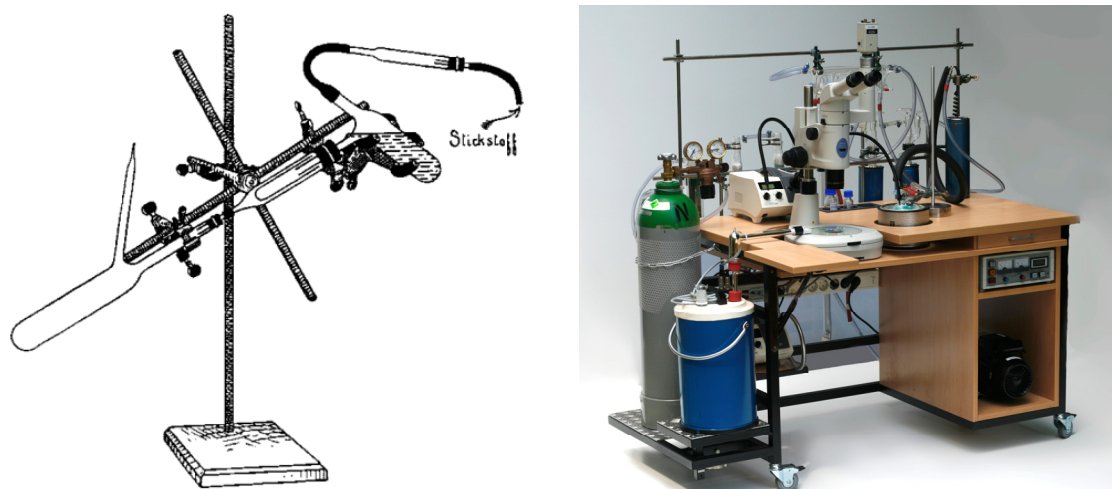


Abb. 1.1 Links: Filtrationsapparat für Alkalimetallorganyle nach *Schlenk*, 1913.^[5] Rechts: Moderne Anlage zur Manipulation luft- und temperaturempfindlicher Kristalle metallorganischer Verbindungen nach *Stalke*, 2008.^[6]

Seit den epochalen Arbeiten von *Schlenk* ist das Verständnis über die Beschaffenheit und Reaktivität von Alkalimetallorganyle kontinuierlich erweitert worden: Zum Repertoire der modernen Synthesechemie gehört eine Vielzahl von Reaktionen, für die der Einsatz von Alkalimetallorganyle unverzichtbar ist. Es existiert mittlerweile eine breite Palette an kommerziell erhältlichen Lithiumorganyle, die präparative Chemiker unter Beachtung der „*Schlenk*-Arbeitstechniken“ sicher und effizient einsetzen können. Letztendlich trägt auch die Industrie Anteil am unverminderten Interesse an Alkalimetallorganyle – Lithiumalkyle gehören zu den wichtigsten industriell eingesetzten Initiatoren für die anionische

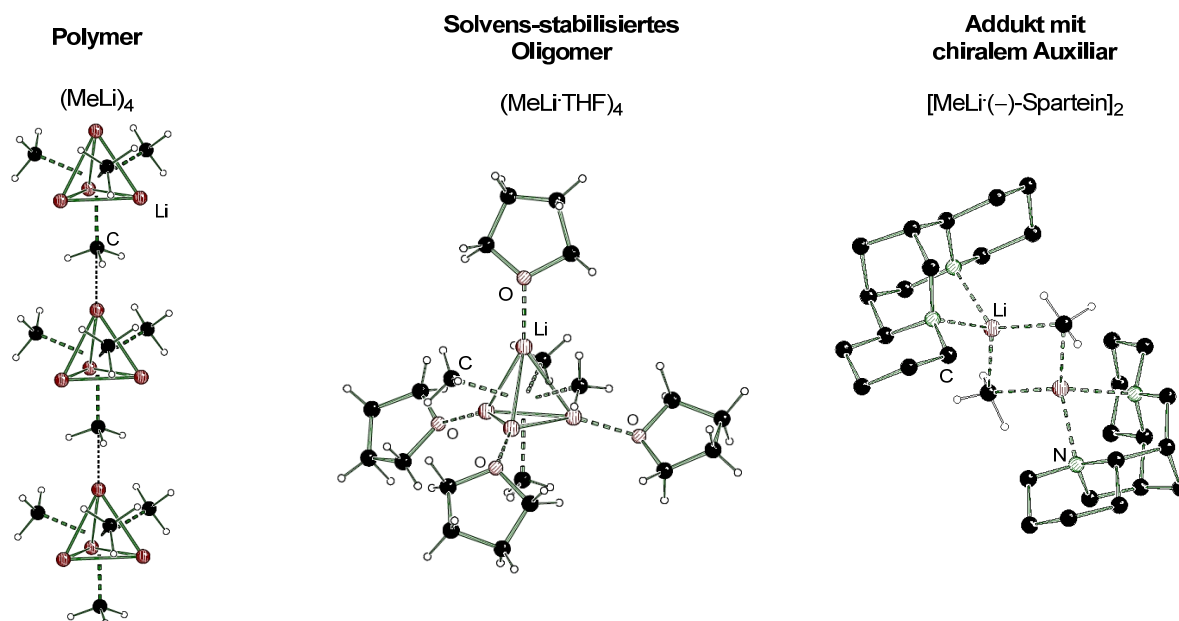
Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe und sind damit unverzichtbar für die Darstellung von Kunststoffen, die ihren Weg in sämtliche Bereiche des Alltags finden. Bereits 1998 betrug die Jahresproduktion an Alkylolithiumverbindungen 1800 Tonnen.^[7]

Auf Grund des stark ionischen Charakters der Kohlenstoff-Metall-Bindung in Alkalimetallorganyle ist ihre Tendenz zur Ausbildung oligomerer Aggregate stärker ausgeprägt als bei sämtlichen anderen metallorganischen Verbindungen. Aus diesem Verhalten resultiert eine komplexe Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität, die das Verhalten von Alkalimetallorganyle in Reaktionen bestimmt und die selbst annähernd 100 Jahre nach den Entdeckungen von *Schlenk* weiterhin intensive Beachtung findet.

Eine genaue Kenntnis und Aufklärung dieser Struktur-Reaktivitäts-Beziehung ist vonnöten, um das Verständnis der Alkalimetallorganyle weiter voranzutreiben.

Die Koordinationssphäre und Art des Metalls spielt erwiesenermaßen eine enorme Rolle für das Verhalten und die Reaktivität des entsprechenden Metallorganyls – durch die geschickte Wahl von Additiven lassen sich diese Parameter modellieren, um Reaktionen selektiver zu gestalten oder überhaupt erst möglich zu machen. Lewis-basische Lösungsmittel wie z. B. Ether oder Amin-Liganden sind unabdinglich für die Reaktivitätssteigerung von Lithiumorganyle durch Aufbrechen oligomerer Aggregate zu geringer aggregierten, reaktiven Spezies (Deaggregation). Chirale Diamin-Liganden wie z. B. (-)-Sparteine haben sich in den letzten 20 Jahren auf Grund ihrer Vermittlung von Stereoinformation in stereoselektiven Reaktionen als unverzichtbare Additive fest in der Organolithiumchemie etabliert (Schema 1.1).^[8]

Reaktivitätssteigerung und -steuerung durch Deaggregation



Schema 1.1 Deaggregation und Reaktivitätssteigerung am Beispiel von Methyllithium: In polymerem $[\text{MeLi}]_\infty$ (links) machen Kontakte zwischen den $[\text{MeLi}]_4$ -Tetraedern die Verbindung gänzlich unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln.^[9] Tetrameres, lösliches Aggregat $[\text{MeLi-THF}]_4$ (Mitte) Einsatz als Base oder Nukleophil.^[10] Rechts: Dimeres Aggregat $[\text{MeLi}(-)\text{-Sparteine}]_2$ ^[12] – Stereoselektive Addition von Methyllithium an Imine.^[13]

Auch die Kombination zweier oder mehr Metalle kann die Reaktivität metallorganischer Systeme entscheidend beeinflussen. Auf den Arbeiten von *M. Schlosser* beruhen die sogenannten „Schlosser-Basen“, Reagenzien, die auf der Mischung von Lithiumalkylen mit Alkoxiden der höheren Alkalimetalle beruhen.^[14] Die sich daraus ergebende Reaktivität übersteigt die der einzelnen Komponenten bei weitem und ermöglicht so Reaktionen, die durch die Verwendung von rein Alkyllithium-basierten Reagenzien versagt bleiben.

Aufbauend auf *Schlossers* „LICKOR“-Mischungen^[14] haben die bimetallischen Systeme auch abseits der reinen Alkalimetall-basierten Systeme Einzug in die Organometallchemie gehalten: Die Arbeitsgruppe von *P. Knochel* hat durch die Mischung von Lithiumchlorid mit Magnesiumalkylen Systeme geschaffen, die annähernd die Reaktivität von Lithiumalkylen mit der Funktionsgruppentoleranz von Grignard-Reagenzien verbinden. Diese „Turbo-Grignard“-Verbindungen sind bereits heute kommerziell erhältlich und ermöglichen eine Vielzahl von hochselektiven Transformationen unter milden Bedingungen.^[15] Der „Salz-Effekt“ von Lithiumhalogeniden auch auf die Reaktivität von Alkyllithiumreagenzien ist Gegenstand aktueller Forschungen.^[16]

Bimetallische Mischungen von Alkalimetallamiden und Zinkalkylen ermöglichten es letztendlich erst kürzlich der Arbeitsgruppe um *R. Mulvey*, empfindliche Anionen zu stabilisieren. Somit gelang es der Gruppe den cyclischen Ether THF unter milden Bedingungen und ohne Auftreten der unerwünschten Ringöffnung in α -Position zu metallieren.^[17] *Mulvey* prägte für diesen Reaktionstyp den Begriff „*Alkali Metal Mediated Zincation*“ (AMMZn, „Alkalimetall-vermittelte Zinkierung“).

Die Bedeutung der Alkalimetallorganyle für die synthetische Chemie hat sich also selbst mit zunehmendem Verständnis seit Beginn ihrer Studien nicht gemindert, sondern ist im Gegenteil präsenter denn je und stimuliert nach wie vor organische, anorganische und metallorganische Chemiker gleichermaßen.

Der Schlüssel zur Entfaltung ihres vollständigen synthetischen Potenzials in der präparativen Chemie ist nach wie vor das grundlegende Verständnis der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung. Neben klassischen präparativen und analytischen Mitteln stehen dem modernen Chemiker zur Aufklärung dieser Beziehung zwei weitere wichtige Methoden zur Verfügung: Die im Verlauf der letzten 20 Jahre entwickelten und verfeinerten Cryo-Techniken^[6,18] ermöglichen die Manipulation und Präparation von Kristallen metallorganischer Verbindungen. Somit kann selbst die Struktur von Spezies, die höchste Empfindlichkeit gegenüber Luft, Feuchtigkeit oder Temperatur aufweisen, mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei aufgeklärt werden (vgl. Abb. 1.1 rechts).

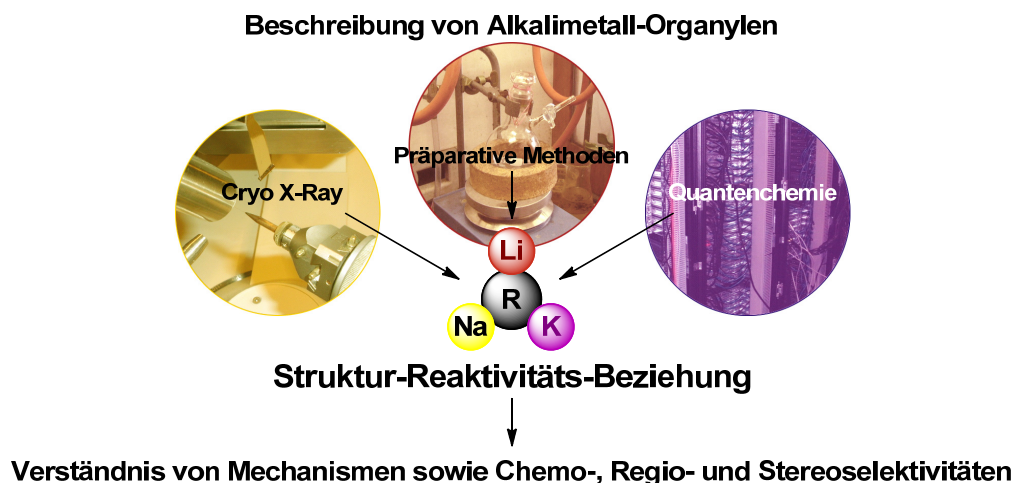


Abb. 1.2 Methoden-Triade zur Entschlüsselung der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung von Alkalimetallorganyle.

Hierzu kommt die kontinuierliche Entwicklung und Verfeinerung immer leistungsfähigerer und schnellerer quantenchemischer Methoden, die die Beschreibung von selbst komplizierten metallorganischen Spezies möglich macht.

Diese Triade aus präparativen, analytischen und theoretischen Methoden erlaubt es, nach und nach selbst komplexe Probleme der aktuellen Alkaliorganylchemie, wie beispielsweise stereochemische Fragestellungen oder die Reaktivität gemischtmetallischer Systeme, aufzuklären (Abb. 1.2).

Hinführung zum Thema

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Chemie der Organolithiumverbindungen, den prominentesten Vertretern der Alkalimetallorganyle: Dank ihrer hohen Reaktivität, guten Löslichkeit und präparativen Zugänglichkeit stellen sie wichtige und weit verbreitete Reagenzien in der Synthesechemie dar.

Auch heute noch stehen entscheidende Fragestellungen der Organolithiumchemie im Fokus der Forschung: So haben seit den Pionierarbeiten von *D. Hoppe* und *P. Beak* in den letzten 20 Jahren stereoselektive Organolithium-basierte Synthesen unter Verwendung chiraler Auxiliare wie (–)-Sparteine breite Beachtung und Anwendung gefunden.^[8,19] Die Aufklärung und das Verständnis von Mechanismen und beobachteten Selektivitäten in enantio- und diastereoselektiven Reaktionen sind Ziel zahlreicher Untersuchungen. Entscheidende Beiträge wurden schon durch die Isolierung und strukturelle Studie reaktiver lithiumorganischer Intermediate in Kombination mit quantenchemischen Methoden erzielt, um Aufschluss über Reaktionsabläufe zu erlangen.

Entscheidenden Einfluss auf den Ablauf der Reaktionen von Lithiumorganyle hat die Ausbildung von „stabilisierten Intermediaten“, die über die Vorkoordination des Lithiumorganyls durch geeignete Lewis-basische Gruppen des Substrats zustande kommen. Solche „Präolithierungskomplexe“ bringen reaktive Gruppen nahe und resultieren in einem Absinken der Barriere für die Reaktion mit dem Lithiumorganyl als auch in einer Steigerung

der Selektivität der Umsetzung. Die hierfür gebräuchliche Bezeichnung „*Complex-Induced Proximity Effect*“ (CIP-Effekt) für dieses Verhalten geht auf *P. Beak* zurück.^[20]

In der eigenen Arbeitsgruppe haben sich α -(aminomethyl)silylsubstituierte Alkylolithiumverbindungen als Modellverbindungen bewährt (vgl. Abb. 1.3), da über das vicinale Silicium-Zentrum eine Reihe von stabilisierenden Effekten auf das carbanionische Zentrum genutzt werden können.^[21]

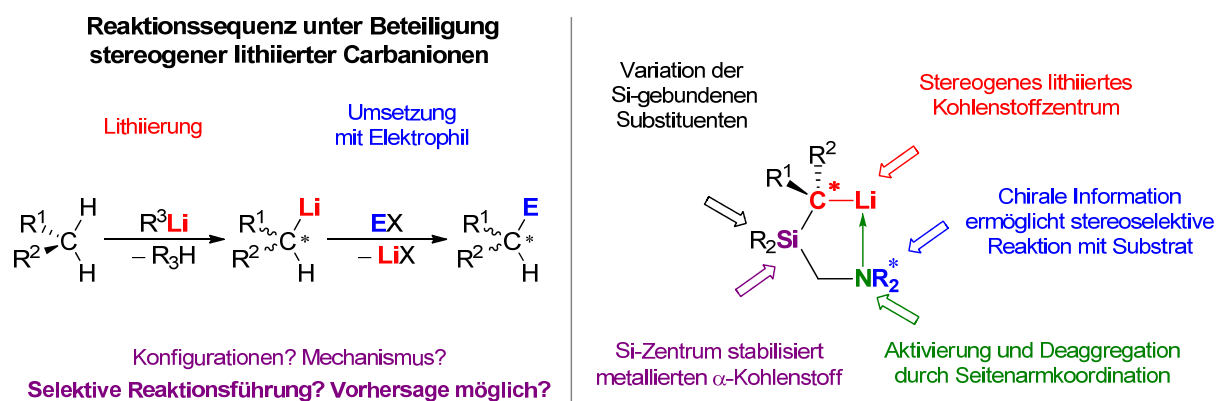


Abb. 1.3 α -Lithioalkylsilane (rechts) als stereochemische Sonden zur Aufklärung von Reaktionsverläufen.

Während so beispielsweise schon Reaktionen von hoch-diastereomerenangereicherten lithiierten Benzylsilanen^[22] bezüglich ihrer Stereoselektivität aufgeklärt werden konnten, stehen dennoch beispielsweise vergleichbare umfassende Untersuchungen an lithiierten Alkylsilanen aus: In den bisher studierten Modellsystemen handelte es sich bei den metallierten Zwischenstufen ausschließlich um monomere Spezies. Da in der Organolithiumchemie allerdings häufig auch Dimere vorliegen, ist hierbei u. a. die Rolle des Aggregationsgrades für den resultierenden stereochemischen Verlauf von Lithierungsreaktionen von entscheidendem Interesse.

Stickstoff-funktionalisierte Organolithiumverbindungen stellen vielseitige Synthesebausteine dar, die beispielsweise Einsatz beim Aufbau von pharmakologisch aktiven Systemen finden.^[23] Ihre Darstellung durch direkte Deprotonierung von tertiären Aminen stellt eine attraktive Alternative zur Darstellung aus Vorläufer-Verbindungen durch Transmetallierung^[24] oder reduktive Bindungsspaltung^[25] dar. Es existiert bereits eine Reihe von literaturbekannten Strategien zur direkten Deprotonierung sowohl von „geschützten“^[26] als auch von freien tertiären Aminen,^[27] allerdings stehen in vielen Fällen weiterführende Untersuchungen zur Stabilität und Reaktivität der dargestellten Aminoalkylolithium-Verbindungen aus.

Der Fokus des ersten Teils dieser Arbeit liegt auf der Nutzung silyl-stabilsierter Alkylolithiumverbindungen als stereochemische Sonden zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufs von Deprotonierungs-, Additions- und Substitutionsreaktionen von Lithiumorganen. Im zweiten Teil der Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf dem Metallierungsverhalten tertiärer Amine sowohl durch Lithiumalkyle als auch durch Schlosser-Basen-Gemische sowie die Folgereaktionen der gebildeten Aminoalkylmetallspezies.

2 Kenntnisstand

2.1 Allgemeine Struktur motive von Alkalimetallorganyle

Die Natur der Metall–Kohlenstoff-Bindung in Alkalimetallorganyle und der daraus resultierende Grad des ionischen Charakters waren für lange Zeit Gegenstand der Forschung und das Thema kontroverser Diskussionen sowohl in der experimentellen als auch der theoretischen Chemie:^[28] In einigen Vorarbeiten der theoretisch-chemischen Gruppen von *Schleyer* und *Pople*,^[29] *Lipscomb*^[30] und *Ahlrichs*^[31] in den 1980er und 90er Jahren wurden die kovalenten Anteile der Bindung vor allem in Lithiumorganyle in den Vordergrund gestellt. Selbst neuere Arbeiten von *Bickelhaupt et al.* postulierten kovalente Bindungsanteile in Alkalimetallmethyltetrameren von 35-93 %.^[32] Ein experimenteller Hinweis auf einen substantziellen kovalenten Beitrag zur Metall–Kohlenstoff-Bindung stellt beispielsweise die im NMR feststellbare C–Li-Kopplungskonstante in Lithiumorganyle von bis zu 17 Hz dar.^[33] Neuere und umfassendere Arbeiten unterstützen allerdings einen vorwiegend ionischen Beitrag der Bindung in Alkalimetallorganyle (80-90 %). Hierzu zählen auf Seite der Quantenchemie sowohl das Elektrostatik-Modell von *Streitwieser* und *Bushby*, welches gute Vorhersagen für die Strukturen von Lithiumalkyle liefert^[34] sowie neuere Populationsstudien von *Lambert*, *Kaupp* und *Schleyer*.^[35] Eine aktuelle anerkannte experimentelle Methode zur Bestimmung des Bindungscharakters in Lithiumorganyle, die ebenfalls einen hohen ionischen Charakter indiziert, stellt die Elektronendichte-Verteilung dar.^[36] In Kombination mit der QAIM-Theorie („*Quantum Theory of Atoms in Molecules*“) nach *Bader*^[37] liefert sie ionische Beiträge von ca. 90 %.

2.1.1 Bindungssituation in Alkalimetallalkyle

Aus dem hohen ionischen Anteil der C–M-Bindung ergeben sich als wichtigste strukturbildende Eigenschaft die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den positiven Lithium- und den negativ geladenen carbanionischen Kohlenstoffzentren. Vergleichbar mit rein ionischen Salzen streben Alkalimetallalkyle deshalb im Festkörper und in Lösung Strukturen an, die einen optimalen Ladungsausgleich gewährleisten und in denen jedes Ion Kontakte zu möglichst vielen Gegenionen ausbilden kann. Monomere Strukturen vom Typ I (Abb. 2.1) werden in Abwesenheit von Lewis-basischen Donoren nur in der Gasphase^[38] oder durch Präparierung mittels Matrix-Isolations-Technik beobachtet.^[39] In der Reihe dieser monomeren Verbindungen liegt der carbanionische Kohlenstoff jeweils sp^3 -hybridisiert vor (H–C–H-Winkel ca. 107°) und erwartungsgemäß steigt die Länge der C–M-Bindung mit zunehmender Größe des Metalls. Auf Grund der sinkenden Löslichkeit und steigenden Empfindlichkeit der höheren Alkalimetallalkyle im Vergleich zu Lithiumalkyle sind nur wenige Festkörperstrukturen reiner Alkalimetallalkyle bekannt. Allerdings gelang der Arbeitsgruppe von *E. Weiss* die Aufklärung der vollständigen Reihen der Alkalimetallmethyl-Verbindungen mit Hilfe von Neutronenbeugungs- und Pulverdiffraktometriemessungen.^[40]

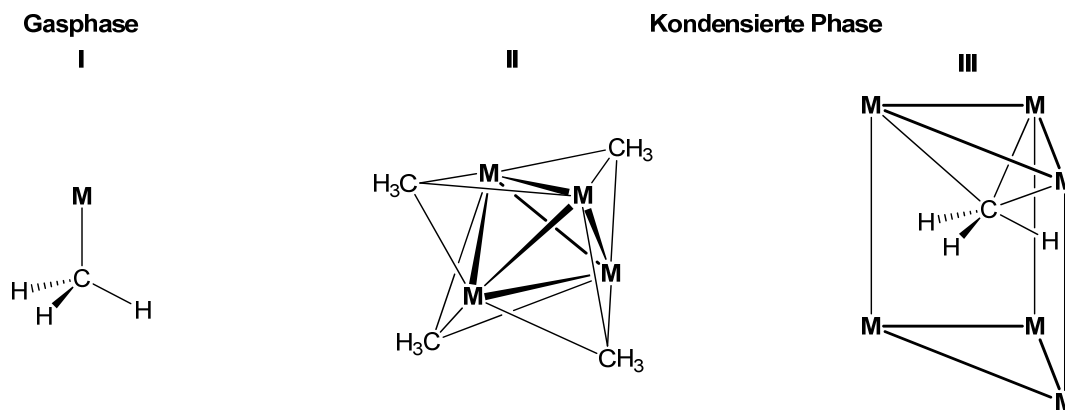


Abb. 2.1 Mögliche Strukturmodelle innerhalb reiner Alkalimetallmethylverbindungen.

Die Alkalimetallmethyle liegen im Festkörper ausnahmslos als Polymere vor, wobei der salzartige Charakter innerhalb der Reihe zunimmt. Das zentrale Strukturmotiv von Methyllithium als leichtestem Vertreter ist ein Li_4 -Tetraeder, dessen Li_3 -Dreiecksflächen jeweils von einer Methylgruppe überkappt sind (Abb. 2.1, Typ II).^[40a] Zusätzlich bildet die Rückseite jeder Methylgruppe einen Kontakt zur Ecke eines benachbarten Li_4 -Tetraeders aus, wodurch ein dreidimensionales Koordinationspolymer entsteht. Betrachtet man hingegen die Struktur von Methylnatrium, so wird der Effekt des größeren Ionenradius des Metalls ersichtlich: 50 % der Methylnatriumeinheiten sind in Analogie zu Methyllithium in Form von Tetraedern aggregiert, die durch C–Na-Kontakte mit der zwischen ihnen angeordneten zweiten Hälfte der Methylnatriumeinheiten verknüpft werden.^[40c] Die Struktur von Methylnatrium stellt somit eine Zwischenstufe zwischen Methyllithium und den drei höheren Alkalimetallmethylverbindungen von Kalium, Rubidium und Caesium dar.^[40d,e] Diese drei Verbindungen besitzen separierte Ionen mit Strukturen im NiAs-Typ. In ihnen ist jedes Methylanion trigonal prismatisch von sechs Alkali-Ionen umgeben. Es zeigt sich weiterhin, dass das Methylanion nicht planar ist, sondern pyramidalisiert vorliegt (Abb. 2.1, Typ III). Das carbanionische Elektronenpaar zeigt hierbei auf eine der beiden M_3 -Dreiecksflächen, zu der dementsprechend kürzere C–M-Abstände beobachtet werden. Insgesamt resultiert diese Geometrie des Methylanions in einer Verzerrung des ihn umgebenden trigonal-prismatischen Metall-Koordinationspolyeders.

2.1.2 Strukturmodelle in Lithiumorganyle

Organolithium-Verbindungen sind die am besten untersuchten und verstandenen Vertreter der Alkalimetallorganyle.^[41] Neben der schon diskutierten Struktur des Methyllithiums existieren Festkörperstrukturen von nahezu allen kommerziell erhältlichen Alkyllithiumreagenzien: Sowohl Ethyllithium^[42] als auch *tert*-Butyllithium^[43] liegen wie Methyllithium als Tetramere mit zentralem Li_4 -Tetraeder vor, während hexamere Strukturen für *iso*-Propyllithium^[44] und *n*-Butyllithium^[43] unter Bildung eines zentralen Li_6 -Oktaeders vorgefunden werden. Allen Strukturen ist in Analogie zu der oben diskutierten Struktur von

Methylithium die Überkappung jeweils einer Li_3 -Dreiecksfläche durch einen carbanionischen Alkylrest gemein.

Die Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln und Additiven beeinflusst entscheidend den Aggregationsgrad und die Struktur von Lithiumorganylanen: Durch Koordination von Lewis-basischen Stickstoff- oder Sauerstoff-haltigen Liganden können oligomere Organolithiumverbindungen in niedriger aggregierte, besser lösliche und reaktivere Aggregate überführt werden. Hierzu eignen sich eine Vielzahl von geläufigen polaren, aprotischen Lösungsmitteln und Additiven, die eine ausreichende Stabilität gegenüber Organolithiumverbindungen besitzen: Wie in Abb. 2.2 dargestellt, werden in der präparativen Chemie bevorzugt Sauerstoff-haltige Systeme in Form von etherischen Lösungsmittel wie Diethylether (Et_2O), Tetrahydrofuran (THF) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) eingesetzt.

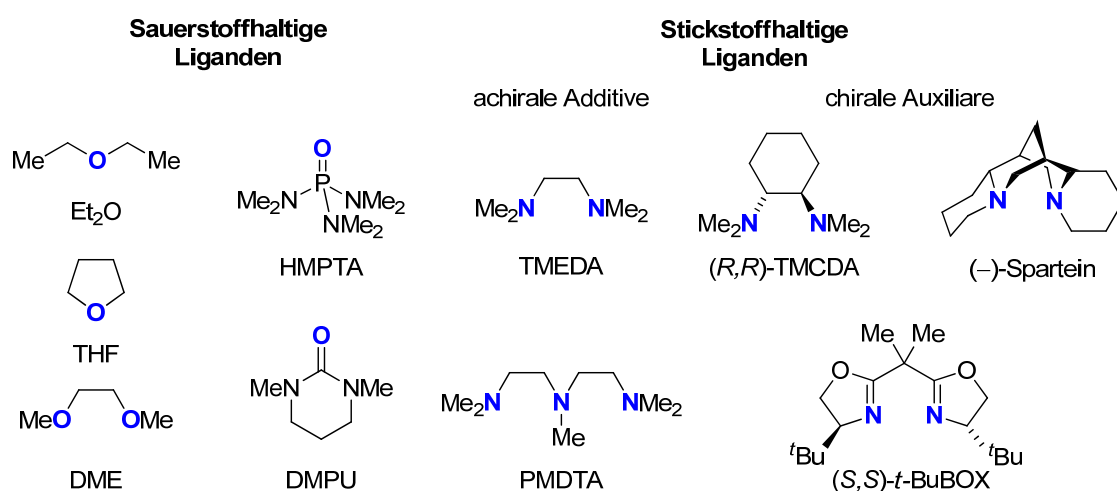


Abb. 2.2 Zur Reaktivitätssteigerung in der Organolithiumchemie eingesetzte Lewis-basische Additive.

Häufig werden ebenfalls Stickstoff-basierte Di- oder Triaminliganden wie TMEDA oder PMDTA zur Reaktivitätssteigerung eingesetzt. Ein Lösungsmittel, das sich sehr gut zur Reaktivitätssteigerung von Lithiumorganylanen einsetzen lässt, stellt HMPTA dar.^[45] Auf Grund seiner hohen Toxizität^[46] kann es allerdings in vielen Fällen gegen das weitaus weniger giftige DMPU ausgetauscht werden.^[47]

Neben diesen achiralen Zusätzen und Lösungsmitteln gibt es allerdings noch die Klasse der chiralen Auxiliare, die als stereochemisch reine Additive in der Lage sind, stereoselektive Reaktionen zu vermitteln. Am häufigsten eingesetzt werden in der Organolithiumchemie tertiäre Diaminliganden wie $(-)$ -Sparteine, das sich als natürlich vorkommendes Alkaloid beispielsweise aus Besenginster oder Schöllkraut isolieren lässt.^[48] Ein weiterer Vertreter dieser Substanzklasse stellt das C_2 -symmetrische (R,R) -TMEDA dar, dessen Precursor-Amin sich durch Diastereomerentrennung aus dem kommerziell erhältlichen 1,2-Cyclohexandiamin-Diastereomerenmischung darstellen lässt.^[49] Bisoxazolin-Liganden wie das in Abb. 2.2 dargestellte (S,S) -*t*-BuBOX stellen ebenfalls C_2 -symmetrische, zweizählige Liganden dar, die sich beispielsweise durch Kondensation von Aminosäure-abgeleiteten enantiomerenreinen Aminoalkoholen mit Malonsäuredichlorid darstellen lassen. Je nach

eingesetzter Aminosäure kann der Alkylsubstituent an den beiden Oxazolin-Ringen leicht variiert werden.^[50]

Die Lewis-basischen Sauerstoff- und Stickstoff-Zentren der Additive können durch Koordination des positivierten Lithiumzentrums reine Lithiumorganylstrukturen aufbrechen. Wie in Abb. 2.3 dargestellt, können hierbei unterschiedliche Struktur motive gebildet werden.

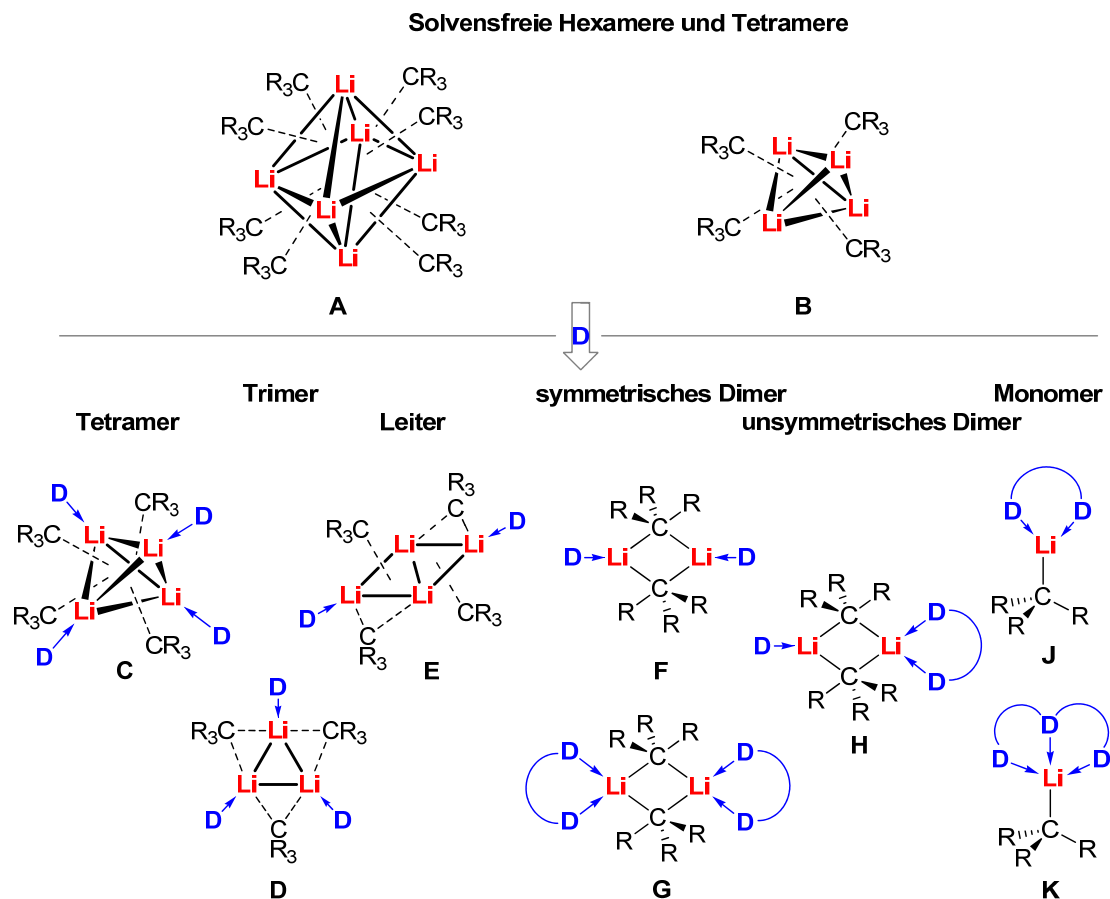


Abb. 2.3 Solvensfreie (oben) sowie durch Lewis-Basen-Koordination („D“) erhaltene geläufige Struktur motive für Organolithiumverbindungen.

Die lösungsmittelfreien hexameren oder tetrameren Strukturen vom Typ **A** und **B** werden im Allgemeinen durch Zugabe von Donoren in kleinere Aggregate vom Typ **C-K** verwandelt. Die Ausbildung der verschiedenen Verknüpfungsmuster erfolgt in Abhängigkeit vom sterischem Anspruch sowohl des carbanionischen Alkylrests als auch der Substituenten an den Donorzentren sowie der Zähigkeit der eingesetzten Liganden. Ein Beispiel für Solvens-stabilisierte Tetramere vom Typ **C** stellt beispielsweise das schon erwähnte Addukt $(\text{MeLi} \cdot \text{THF})_4$ dar.^[10] In Et_2O wird in Analogie dazu das vergleichbare $(\text{MeLi} \cdot \text{Et}_2\text{O})_4$ gebildet.^[51] Der zweizählige Ligand TMEDA stabilisiert in der Verbindung $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ ebenfalls durch einfache Koordination Methylithium-Tetramere, wobei allerdings durch die zweite Koordinationsstelle ein Kontakt zu einem benachbarten Tetraeder ausgebildet und so ein Koordinationspolymer aufgespannt wird.^[52] Dass nicht nur Methylithium-Tetraeder im Struktur motiv **C** stabilisiert werden können, zeigen die analogen THF-Addukte von

n-Butyllithium ($n\text{-BuLi}\cdot\text{THF}$)₄^[53] sowie von Neohexyllithium [$t\text{-Bu}(\text{CH}_2)_2\text{Li}\cdot\text{THF}$]₄^[54] und das DME-Addukt von *n*-Butyllithium [$(n\text{-BuLi})_4\cdot\text{DME}$]₂^[53]. Der Übergang zwischen den Typen **B** und **C** ist fließend möglich, wie das Addukt von *n*-Butyllithium mit dem ebenfalls zweizähligen Liganden *N,N'*-Dimethylpiperazin zeigt: Die resultierende Struktur [$(n\text{-BuLi})_4\cdot(N,N'\text{-Dimethylpiperazin})_{3/2}$]_∞ ist vergleichbar mit [$(\text{MeLi})_4\cdot(\text{TMEDA})_2$]_∞, wobei jedoch eine Tetraederecke der Li₄-Einheit unkoordiniert bleibt.^[27b] Damit ist diese Struktur vergleichbar mit der Struktur [$(\text{MeLi})_4\cdot(\text{DEM})_{3/2}$]_∞, dem DEM-Addukt von Methyllithium.^[55] In der Verbindung [$(n\text{-BuLi})_4\cdot\text{TMEDA}$]_∞ bleiben sogar zwei Tetraederecken unbesetzt.^[53]

Trimere Strukturen vom Typ **D** stellen in der reinen Organolithium-Addukt-Chemie eher eine Seltenheit dar: Das Addukt des cyclischen Triaminliganden 1,3,5-Trimethyltriazin mit *tert*-Butyllithium resultiert in der Verbindung [$(t\text{-BuLi})_3\cdot(1,3,5\text{-Trimethyltriazin})$], in der ein einzelner Ligand ein *tert*-Butyllithium-Dreieck überkappt.^[56] Die Struktur [$(i\text{-PrLi})_3\cdot(\text{TEEDA})_2$] stellt als „unsymmetrisches Trimer“ eher den Übergang zu einer dimeren Spezies am Rande der sterischen Überfrachtung dar.^[57]

In Strukturen vom Typ **E** liegen zwei Arten von carbanionischen Fragmenten vor: Neben Li₃-Einheiten überkappenden Alkylresten existieren auch Alkylreste, die nur Li₂-Kanten überbrücken. Hieraus werden Sprossen aufgespannt, die dem Strukturtyp die Bezeichnung „Leiterstruktur“ eingetragen haben. Während dieses Motiv beispielsweise häufig bei Festkörperstrukturen von Lithiumamidverbindungen vorgefunden wird, ist es in der Organolithiumchemie vergleichsweise selten. Ein Beispiel für eine reine Alkylolithium-Leiter stellt das Aggregat [$(n\text{-BuLi})_2\cdot(R,R)\text{-TMCD A}$]₂ dar.^[27d] Phenyllithium kann mit (–)-Sparte in ebenfalls Leiterstrukturen vom Typ [$(\text{PhLi})_2\cdot(-)\text{-Sparte in}$]₂ ausbilden, stellt allerdings keine Alkylolithiumverbindung dar.^[58]

Abhängig von der Zähigkeit der eingesetzten Liganden können sich unterschiedliche symmetrische Dimere bilden, in denen ein C–Li-Vierring mit zwei verbrückenden carbanionischen Resten das zentrale Strukturmotiv darstellt: Dimere vom Typ **F** werden z. B. vom sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyllithium mit nicht-chelatisierenden Liganden ausgebildet; hierzu gehören beispielsweise die Komplexe mit Et₂O oder *N,N'*-Dimethylpiperazin, $(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$ ^[6b] und [$(t\text{-BuLi})_2\cdot(N,N'\text{-Dimethylpiperazin})$]_∞, wobei letztere über den verbrückenden Liganden ein 1D-Koordinationspolymer aufspannt.^[27b] In Strukturen vom Typ **F** besitzt jedes Lithiumzentrum die Koordinationszahl drei. Carbanionische Alkylreste mit geringerem sterischem Bedarf in Kombination mit Chelatliganden resultieren in Strukturen vom Typ **G**, in denen die Lithiumzentren vierfach koordiniert sind: Beispiele hierfür sind die Addukte mit achiralen Liganden wie TMEDA: $(n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA})_2$, $(i\text{-PrLi}\cdot\text{TMEDA})_2$ ^[57] oder $[n\text{-BuLi}\cdot(1,2\text{-Dipiperidinoethan})]_2$.^[59] Außerdem existieren eine Reihe dimerer Addukte chiraler Diaminliganden mit Alkylolithiumreagenzien wie z. B. $[n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparte in}]_2$ ^[60] oder $[n\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD A}]_2$.^[61] Neben *n*-Butyllithium lassen sich auf diesem Weg ebenfalls Dimere von *iso*-Propyllithium, Methyllithium oder auch Phenyllithium stabilisieren, wie die Strukturen von $[i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD A}]_2$, $[\text{MeLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD A}]_2$,^[61] $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparte in}]_2$, $[\text{PhLi}\cdot(R,R)\text{-TMCD A}]_2$ und $[\text{PhLi}\cdot(-)\text{-Sparte in}]_2$ belegen.^[62] Für den dreizähligen Liganden 1,3,5-Trimethyltriazin existiert das dimere Addukt mit

Phenyllithium $[\text{PhLi}\cdot(1,3,5\text{-Trimethyltriazin})]_2$, in dem die Koordinationszahl der Lithiumzentren sogar fünf beträgt.^[56]

Für unsymmetrische Dimere vom Typ **H** existiert nur ein publiziertes Beispiel, das Addukt von *iso*-Propyllithium mit Spartein $[(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteine}\cdot\text{Et}_2\text{O}]$.^[60] Hier deutet sich schon der Übergang zu Monomeren vom Typ **J** und **K** an, die von sterisch anspruchsvollen Alkyllithiumreagenzien mit chelatisierenden Liganden gebildet werden können. Für Typ **J** existieren einige Beispiele mit sterisch anspruchsvollen Diaminliganden. $[t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]$ stellte die erste monomere Festkörperstruktur eines Lithiumalkyls dar.^[63] Ihm folgten einige Strukturen von TMEDA-basierten Liganden: (*R,R*)-TMEDA kann sowohl *sec*- als auch *tert*-Butyllithium als Monomere $[s\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMEDA}]$ ^[61] bzw. $[t\text{-BuLi}\cdot(R,R)\text{-TMEDA}]$ ^[27b] stabilisieren, während die sterisch anspruchsvollere Verbindung (*R,R*)-TEEDA sogar die Isolierung des monomeren *iso*-Propyllithium-Addukts $[i\text{-PrLi}\cdot(R,R)\text{-TEEDA}]$ ermöglicht.^[57] TEEDA ist ebenfalls in der Lage, monomeres *tert*-Butyllithium in der Struktur (*t*-BuLi-TEEDA) zu stabilisieren.^[27d]

Typ **K**, also die Stabilisierung eines Monomers durch einen dreizähligen Liganden, ist für einfache reine Alkyllithium-Verbindungen bisher in der Literatur unbekannt. Vom einfachsten Aryllithiumreagenz Phenyllithium konnte allerdings die Verbindung ($\text{PhLi}\cdot\text{PMDTA}$) als Addukt mit dem dreizähligen Liganden PMDTA aufgeklärt werden.^[64] Erst kürzlich gelang allerdings im eigenen Arbeitskreis die Stabilisierung eines monomeren *tert*-Butyllithium-Monomers durch ein dreizähliges, optisch aktives Alkoxyaminosilan.

2.1.3 Konjugations- und hybridisierungsstabilisierte Alkalimetallorganyle

Neben den reinen Alkalimetallalkylverbindungen, in denen das Metallion primär durch ein „aliphatisches“, sp^3 -hybridisiertes Carbanion koordiniert wird, existieren außerdem zahlreiche strukturelle Beispiele für konjugations- und hybridisierungsstabilisierte organische Alkalimetallverbindungen. Die Vielzahl an strukturell charakterisierten Vertretern dieser Verbindungsklasse im Vergleich zu den reinen Metallalkylen ist der höheren Acidität von „aktivierten“ C–H-Bindungen wie beispielsweise der Benzyl- oder Allylposition sowie C_{sp^2} –H- oder C_{sp} –H-Bindungen geschuldet, woraus sich ein besserer synthetischer Zugang ergibt und gleichzeitig auch eine Stabilisierung der metallierten Spezies resultiert (vgl. Tab. 2.1).

Tab. 2.1 pK_s -Werte verschiedener Verbindungen.^[65]

| Acide Bindung | Verbindung | pK_s | Acide Bindung | Verbindung | pK_s | |
|----------------------------------|----------------|---------------|--------------------------------|----------------|-----------------|----|
| $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ | Ethan | 50 | $\text{C}(\text{sp})\text{-H}$ | Benzol | 43 | |
| | Propan | 51 | | Acetylen | 25 | |
| | Propen | 43 | | Phenylacetylen | 23 | |
| | Toluol | 40 | | N–H | Diisopropylamin | 36 |
| | Diphenylmethan | 32 | | | Anilin | 27 |
| $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ | Cyclopentadien | 17 | O–H | Ethanol | 16 | |
| | Ethen | 44 | Phenol | 10 | | |

Wie aus Tab. 2.1 ersichtlich wird, steigt der acide Charakter einer C–H-Bindung deutlich mit Zunahme des s-Charakters des entsprechenden Hybridorbitals gemäß der *Bentschen* Regel.^[66] Dieser Anstieg der Acidität korreliert mit der besseren Stabilisierung, die das freie Elektronenpaar des Carbanions durch die Lokalisierung in einem energetisch niedriger liegenden Orbital mit starkem s-Charakter erfährt. Jedoch kann je nach chemischer Umgebung auch die Acidität von sp^3 -hybridisierten reinen Kohlenwasserstoffen stark steigen: Allyl- oder Benzylstellungen lassen sich bevorzugt deprotonieren, da die entstehenden Carbanionen des Typs **O** bzw. **P** dank des benachbarten, „ α -ständigen“ π -Systems konjugationsstabilisiert sind (vgl. Abb. 2.4).

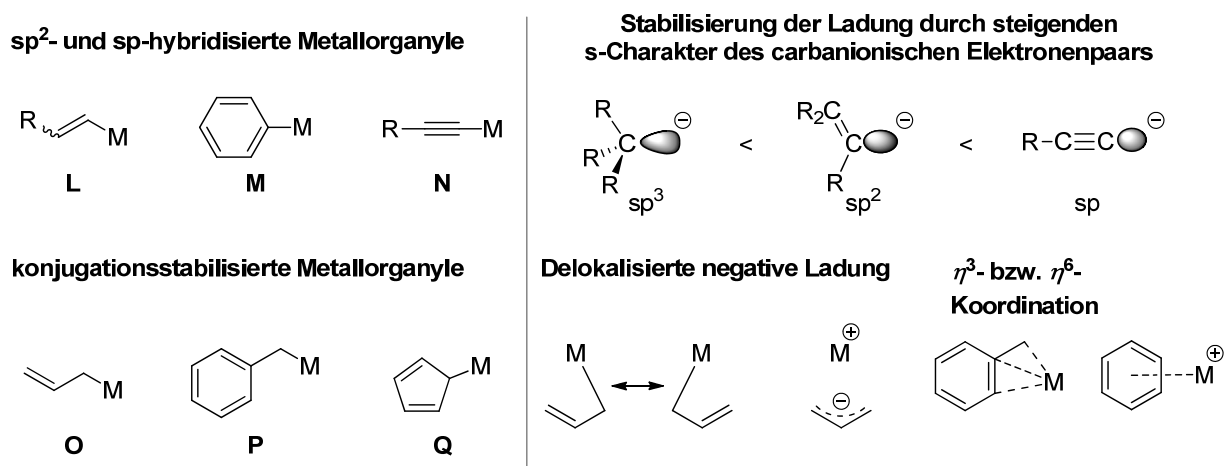


Abb. 2.4 Stabilisierung von Metallorganylen mittels Hybridisierung (oben) bzw. Konjugation (unten).

Mit zunehmender Länge des in Konjugation stehenden π -Systems steigt demnach auch die Acidität der α -C–H-Bindung. Wird durch die Deprotonierung ein konjugiertes System mit $(2n+2)$ Elektronen, also ein aromatisches System ausgebildet, so erfährt die Acidität einen deutlichen Sprung, wie der pK_s -Wert von Cyclopentadien im Vergleich mit dem Wert von Toluol eindrucksvoll beweist. Alkalimetallcyclopentadienyl-Verbindungen vom Typ **Q** stellen beispielsweise wichtige Bausteine für die Einführung von Cp-Liganden in Übergangsmetallkoordinationsverbindungen dar.^[67]

Das Vorliegen von elektronenreichen π -Systemen hat auch für die Struktur von Alkalimetallorganylen Folgen: Ähnlich den klassischen „Lewis-Donoren“ können auch diese π -Systeme mit ihrer negativen Ladungsdichte positivierte Metallzentren stabilisieren. Ein Beispiel hierfür ist die Struktur von lösungsmittelfreiem Phenyllithium:^[68] Der Grundkörper ist ein $(PhLi)_2$ -Dimer mit zentralem C–Li-Vierring, wie sie Phenyllithium auch in Solvensstabilisierten Strukturen vom Typ **G** ausbilden kann.^[69] Die Koordinationssphäre jedes Lithiumzentrums wird allerdings durch η^6 -artige Kontakte zum Phenylring einer benachbarten $(PhLi)_2$ -Einheit vervollständigt. Hierbei sind die C–Li-Kontakte nicht gleich lang, sondern das Lithiumzentrum ist leicht zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Aromaten verschoben, so dass die Kontakte zu *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffen um ca. 0.2 Å kürzer sind als zu den *meta*- und *para*-Kohlenstoffen. Diese η^6 -Verknüpfung resultiert in der Ausbildung polymerer

Ketten, die ähnlich wie bei Methyllithium die Unlöslichkeit von Phenyllithium in Kohlenwasserstoffen bedingen (vgl. Abb. 2.5 links).

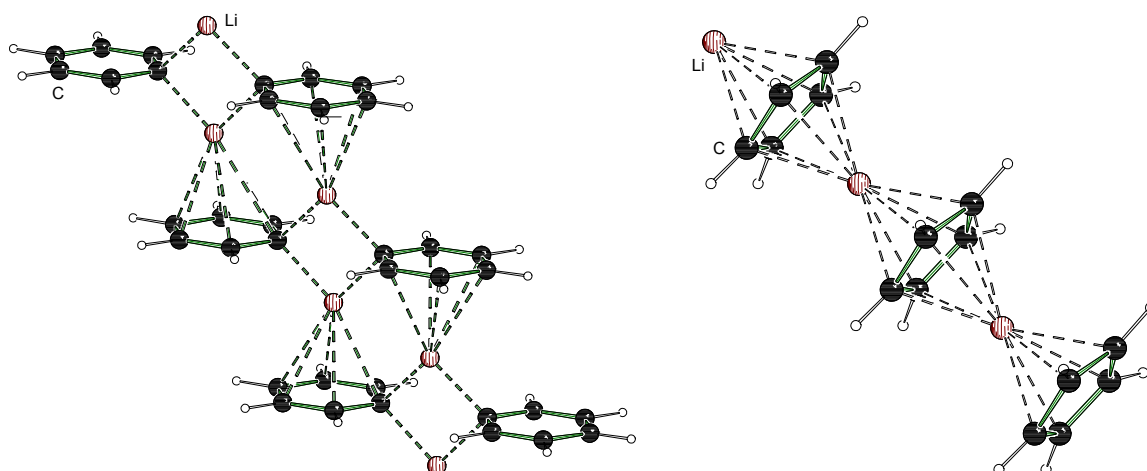


Abb. 2.5 Supramolekulare Strukturen und Wechselwirkungen von polymerem Phenyllithium (links)^[68] und Cyclopentadienyllithium (rechts) im Festkörper.^[69]

Solvensfreie Strukturen des aromatischen Cyclopentadienylanions mit Alkalimetallen vom Typ **Q** existierten für Lithium, Natrium und Kalium.^[70] Hier ist das Strukturmotiv eine polymere „Multidecker“-Struktur, in denen die Metallzentren an Ober- und Unterseite jeweils η^5 -artig von den π -Systemen der Aromaten umgeben sind.

Während die isostrukturelle Lithium- und Natriumverbindung lineare, streng ekliptische Multidecker-Stapel ausbildet (vgl. Abb. 2.5 rechts), ist bei Cyclopentadienylkalium die Polymerkette verzerrt, da auch zwischen den einzelnen Ketten weitere Kontakte bestehen: Auf Grund des höheren Ionenradius von Kalium kann jedes Kaliumzentrum zusätzlich η^2 -Kontakte zu den Kanten zweier benachbarter Cp-Liganden ausbilden.

Von Benzyl- und Allylalkalimetall-Verbindungen des Typs **O** und **P** existieren zwar keine bekannten solvens-freien Festkörperstrukturen, jedoch zahlreiche Beispiele Lewis-Basen-stabilisierter Vertreter. Anhand der von *Mulvey et al.* kürzlich aufgeklärten Reihe der Me_6TREN -Solvate der Benzylverbindungen von Lithium, Natrium und Kalium lassen sich allerdings gut die unterschiedlichen möglichen Koordinationsmodi von Benzylanion und Alkalimetallkation erkennen: Mit zunehmender Größe des vom TREN-Liganden vierzählig koordinierten Kations verschieben sich diese ausgehend von einer reinen σ -artigen η^1 -Wechselwirkung mit einem pyramidalisiertem benzylistischen Kohlenstoffzentrum im Fall des Lithiums hin zu einer η^6 -Koordination durch die π -Ebene des Aromaten bei nahezu vollständig planarisiertem Benzylkohlenstoff im Fall der analogen Kaliumverbindung (Abb. 2.6).^[71]

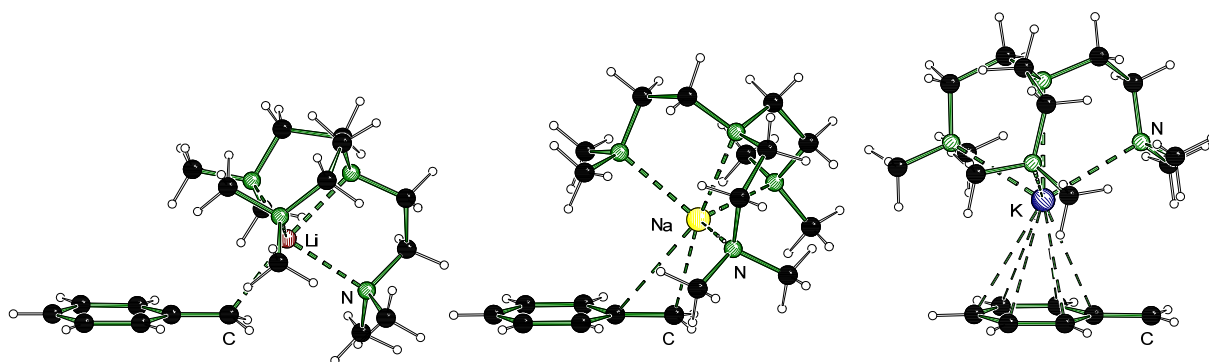


Abb. 2.6 Darstellung der drei Me₆TREN-Addukte der ersten Benzylalkali-Verbindungen und Übergang von σ - zu π -Koordination innerhalb der Reihe: Benzyllithium (links), Benzylnatrium (Mitte) und Benzylkalium (rechts).^[70]

Der Planarisierungsgrad des benzylichen Kohlenstoffs kann hierbei als Indikator für die Delokalisierung der negativen Ladung am carbanionischen Kohlenstoff in den Aromaten dienen – während ein vollständig sp^2 -hybridisierter, planarer Benzylkohlenstoff zu einer optimalen Delokalisierung der negativen Ladung über das π -System des Rings befähigt sein sollte, ist diese Möglichkeit bei einem sp^3 -hybridisierten, pyramidalisiertem benzylichen Kohlenstoffzentrum vermindert bzw. nicht gegeben. Zur Feststellung des Hybridisierungsgrades kann neben der Strukturaufklärung von Benzylmetallverbindungen im Festkörper auch die NMR-Spektroskopie in Lösung herangezogen werden: Die $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante am metallierten Kohlenstoff schwankt je nach Hybridisierungsgrad zwischen 125 Hz für ein pyramidalisiertes sp^3 -Carbanion und 167 Hz für ein planares, sp^2 -hybridisiertes Carbanion.^[72] Weiterhin können z. B. auch die chemische Verschiebung der *para*-CH-Einheit im Aromaten als Hinweis dienen, da diese mit zunehmender Nähe des Metalls zum aromatischen System eine höhere Abschirmung und dementsprechend eine Hochfeldverschiebung erfährt.^[72b,c]

Das Vorliegen von π -Systemen, die mit dem carbanionischen Zentrum in Konjugation treten können, macht prinzipiell das Ausbilden einer Multihapto-Koordination des Metallzentrums über das konjugierte System möglich. Hierbei spielen allerdings neben der Art des Metallions auch dessen Solvatisierung durch externe Donoren und sterische Faktoren eine nicht zu vernachlässigende Rolle, wie abschließend ein Beispiel aus der Strukturchemie der Allyllithiumverbindungen zeigt (Abb. 2.7): Die Struktur von solvensfreiem Allyllithium **1** ist nicht bekannt – *ab initio*-Berechnungen zufolge sollte das isolierte Monomer in der Gasphase eine symmetrische Geometrie unter Bildung eines π -Komplexes ausbilden.^[73]

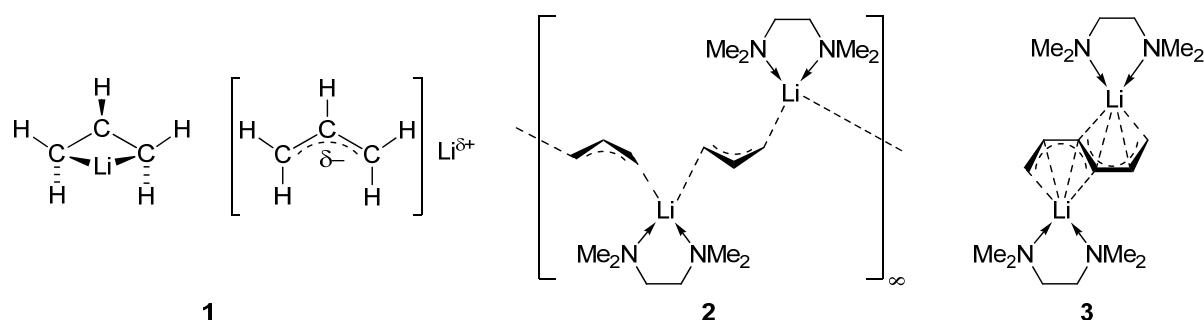
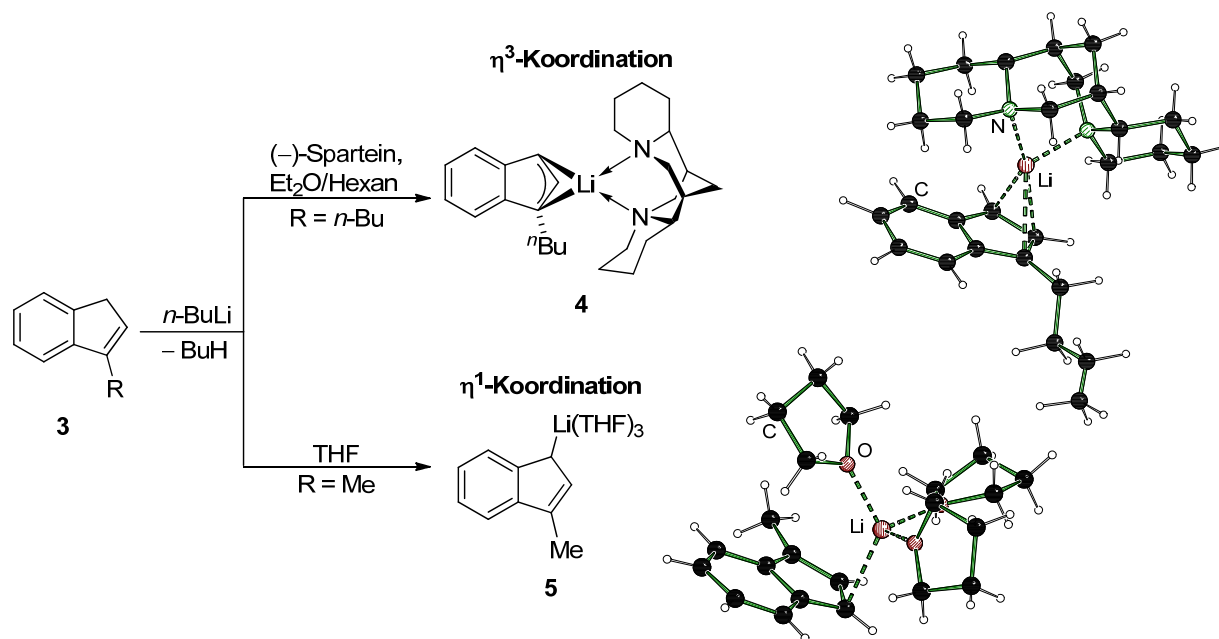


Abb. 2.7 Links: Energieminimum des hypothetischen monomeren Allyllithium **1** sowie Vorliegen in Lösung als Ionenpaar. Mitte: Polymeres Allyllithiumaddukt mit TMEDA unter doppelter η^1 -Koordination der Lithiumzentren durch die terminalen Kohlenstoffe jeder Allyleinheit. Rechts: Monomeres TMEDA-Addukt von Hexatriendilithium unter η^4 -Koordination zweier Lithiumzentrens durch das Dianion.

Diese Tendenz kann aber durch die Anwesenheit von externen Donoren entscheidend beeinflusst werden: Während das TMEDA-Addukt von Allyllithium selbst im Festkörper als $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}\cdot\text{TMEDA})_\infty$ **2** polymere Ketten ausbilden kann, in denen die beiden terminalen Kohlenstoffe des Allylanions jeweils ein Lithiumzentrum koordinieren,^[74] ist im entsprechenden TMEDA-Komplex des Hexatriendilithiums **3** auf Grund des höheren sterischen Bedarfs des Dianions diese Möglichkeit der Kettenbildung im Festkörper nicht gegeben. Stattdessen wird eine η^4 -Koordination jedes Lithiumzentrums durch einen Teil der konjugierten Hexatriendianion-Einheit festgestellt.^[75] NMR-Spektroskopische Untersuchungen und Molmassenbestimmungen an Allyllithium haben ergeben, dass die Spezies in einer THF-Lösung vorwiegend als solvatisiertes Monomer vom Typ **1** vorliegt, in dem das Lithium vom Allylanion vergleichbar zur Struktur von **3** als π -Komplex koordiniert wird. In Et_2O hingegen ist Allyllithium in Lösung stärker aggregiert und bildet oligomere Ketten aus, deren Strukturmotiv dem des TMEDA-Addukts im Festkörper ähnelt.^[76]

Letztlich kann auch die Stöchiometrie und Art der Donoren am Metallzentrum die Haptizität des carbanionischen Molekülteils beeinflussen, wie zwei Indenyllithium-Addukte aus der Gruppe von *D. Hoppe* belegen: Während im durch Deprotonierung des Grundkörpers Inden **4** erhaltenen (–)-Sparte-in-Addukt **5** das Lithiumzentrum neben der zweizähligen Koordination durch den Diaminliganden η^3 -artig über der Allyleinheit des Indenylrests fixiert wird, besteht im THF-Solvat **6** auf Grund der Koordination des Lithiums durch drei Sauerstoffdonoren zum Indenylrest nur noch ein η^1 -Kontakt (vgl. Schema 2.1).^[77]

Wie die angeführten Beispiele veranschaulichen, spielen in entsprechenden Systemen Multihapto-Wechselwirkungen des „Metallkations“ mit den π -Elektronen von ungesättigten Kohlenstoffen, die z. B. in Konjugation mit dem formell metallierten Kohlenstoffzentrums stehen können, eine große Rolle. Ihr Zustandekommen wird allerdings zum einen entscheidend von der restlichen Koordinationssphäre des Metallzentrums sowie dessen Größe und Beschaffenheit diktiert und moduliert.



Schema 2.1 Deprotonierung von Indenyl-Lithium in Gegenwart von (-)-Sparteine (oben) und THF (unten) unter Ausbildung unterschiedlicher Haptizitätsmodi in der resultierenden Indenyllithiumspezies 4 und 5 (rechts).^[77]

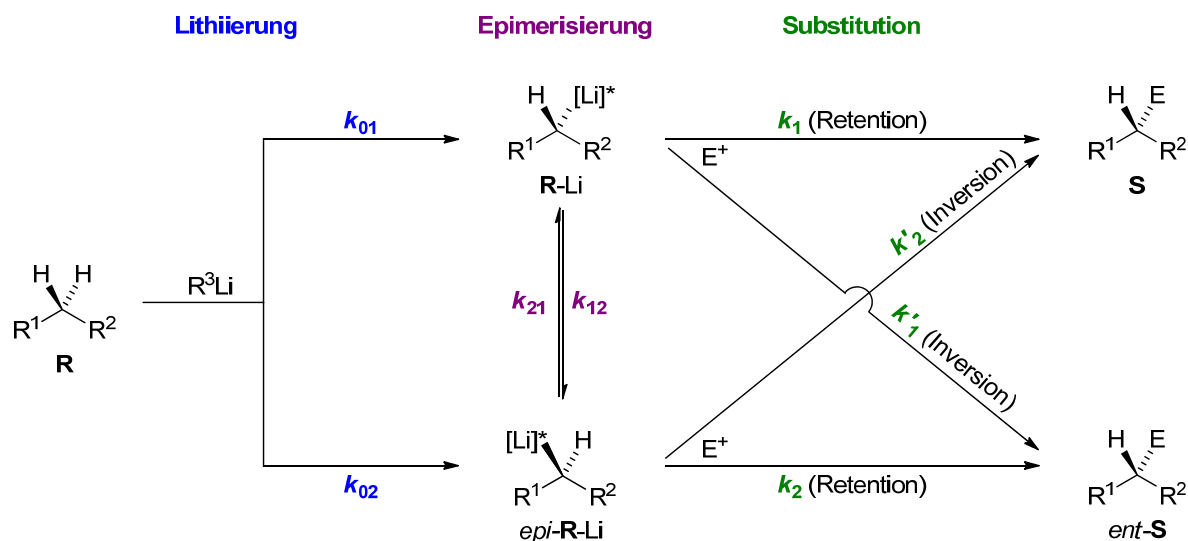
2.2 Stereochemisch angereicherte Lithiumorganyle

Der präparative Nutzen von Organolithiumverbindungen kann durch die Einführung definierter Stereoinformation in das System auch auf das Gebiet der stereoselektiven Synthese ausgeweitet werden. Hierzu wurden in den letzten drei Dekaden zahlreiche Untersuchungen an verschiedenen Systemen durchgeführt, die die Anwendung von enantiomeren- und diastereomerenangereicherten Lithiumorganylen demonstrieren.^[78]

Die Stereoselektivität der Lithiierung prochiraler Gruppen und die Weiterreaktion mit Elektrophilen wird hierbei entscheidend von drei Faktoren beeinflusst, die in Schema 2.2 am Beispiel der enantiodifferenzierenden Lithiierung einer Methylengruppe der Spezies **R** beispielhaft zusammengefasst sind:

- Die vorherrschende Selektivität während der Bildung der stereoisomeren lithiierten Intermediate **R-Li** und *epi*-**R-Li** ausgehend von **R**.
- Die Geschwindigkeit der Epimerisierung von **R-Li** und *epi*-**R-Li** in Relation zu der Geschwindigkeit der Reaktion mit einem externen Elektrophil.
- Der stereochemische Verlauf der elektrophilen Substitution (d. h. Ablaufen von Inversion oder Retention).

Diese drei Variablen sind für den stereochemischen Verlauf einer Reaktion verantwortlich.



Schema 2.2 Darstellung der entscheidenden Schritte der Lithierung und Substitution einer prochiralen Methylengruppe. [Li]* steht für das Lithiumzentrum in einer stereochemisch definierten Umgebung [z. B. durch Koordination eines chiralen Auxiliars wie (-)-Sparteïn].

Dem lithiumorganischen Chemiker stehen demnach drei verschiedene Strategien zum Transfer von Stereoinformation mittels stereogener lithierter Intermediate zur Verfügung:

- Die *asymmetrische Deprotonierung*, d. h. die selektive Bildung von entweder **R-Li** oder *epi-R-Li* durch stereoselektive Lithierung von **R** unter Bildung eines konfiguratív stabilen Intermediats.
- Die *dynamische kinetische Stereomerenspaltung*: Hierbei ist das lithierte Intermediat konfiguratív labil (d. h. **R-Li** und *epi-R-Li* können sich schnell ineinander umwandeln). Stereoselektivität wird hier durch Unterschiede in der Energie der Übergangszustände der elektrophilen Substitution beider diastereomeren Intermediate erreicht.
- Bei der *dynamischen thermodynamischen Stereomerenspaltung* hingegen ist die konfiguratív Stabilität abhängig von der Temperatur und Stereoselektivität wird durch die Anreicherung des bevorzugten diastereomeren Intermediates erreicht.

Unabhängig davon, welche Strategie verfolgt wird, resultiert die Anreicherung eines der beiden möglichen Stereoisomere aus dem Energieunterschied der entsprechenden Spezies bzw. der Übergangszustände, die zu ihrer Bildung führen. Im Fall der asymmetrischen Deprotonierung und der kinetischen Stereomerenspaltung handelt es sich um energetische Unterschiede zwischen diastereotopen-differenzierenden Übergangszuständen, also um kinetische Effekte. Dementsprechend führt im Allgemeinen eine Verringerung der Temperatur beim entsprechenden Reaktionsschritt, also eine *kinetische Reaktionsführung* zu einer Erhöhung der beobachteten Stereoselektivität. Bei der thermodynamischen Stereomerenspaltung ist der Energieunterschied zwischen zwei diastereomeren lithierten

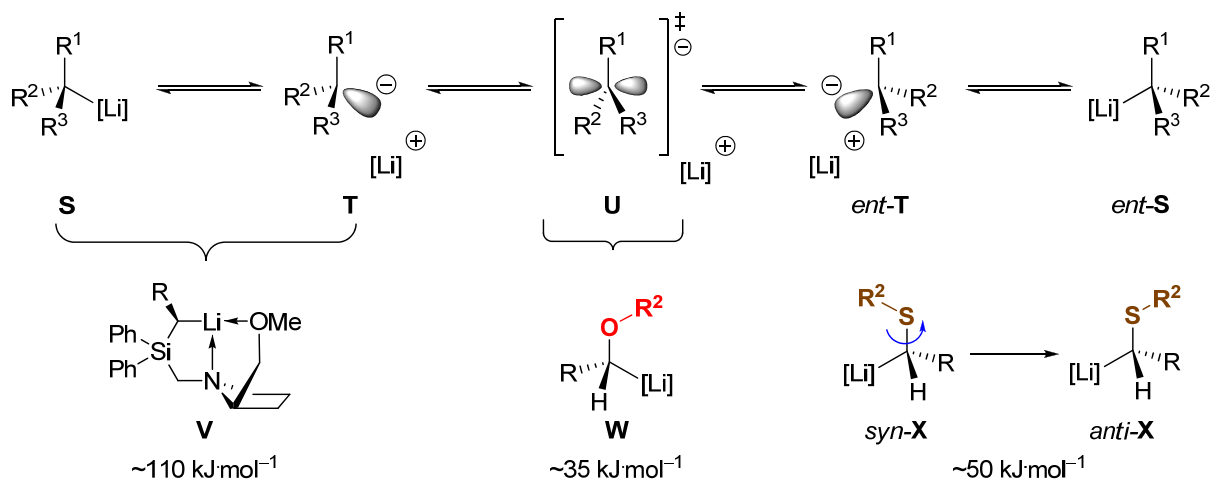
Spezies für die Anreicherung verantwortlich: Stereoselektivität wird hier durch Equilibrierung zwischen beiden Spezies mittels Temperaturerhöhung erreicht, also durch eine *Reaktionsführung unter thermodynamischen Bedingungen*.

Die Aufklärung des Verhaltens und der konfigurativen Stabilität der diastereomeren Intermediate ist deshalb von entscheidender Bedeutung für das Verständnis des Reaktionsverlaufs und der auftretenden Stereoselektivitäten.

2.2.1 Inversionsbarriere und –mechanismus lithierter stereogener Kohlenstoffzentren

Die Konfiguration lithierter Kohlenstoffzentren ist im Allgemeinen sehr labil und unterliegt selbst bei sehr niedrigen Temperaturen leicht Racemisierungsprozessen. Es existieren selbst nach aktuellem Stand der Forschung bisher noch keine Beispiele für acyclische,^[79] sp^3 -hybridisierte Lithiumalkyle, die in Abwesenheit von α -Heteroatom-Substituenten eine ausreichende konfigurative Stabilität aufweisen, um ihre synthetische Nutzbarkeit unter Standardbedingungen in der stereoselektiven Organolithiumchemie zu gewährleisten.^[78]

Es können jedoch eine Reihe von Effekten herangezogen werden, um die Inversion eines stereogenen Kohlenstoffzentrums zu erschweren oder unter Umständen zu unterdrücken und somit dessen Konfiguration zu stabilisieren. Die α -Substitution des carbanionischen Zentrums mit Heteroatomen spielt hierbei eine wichtige Rolle. Im Fall stereochemisch reiner Organolithiumverbindungen ermöglicht dies letztendlich deren Einsatz in stereoselektiven Synthesen über einen breiteren Temperaturbereich, da erst bei höheren Temperaturen eine Epimerisierung und Verlust definierter Stereoinformation eintritt.



Schema 2.3 Allgemeine Darstellung des Racemisierungsprozess einer Alkylolithiumspezies **R** zu *ent*-**R** und Möglichkeiten zur Erhöhung der Inversionsbarriere durch intramolekulare Chelatisierung (**V**), elektronegative Substituenten in α -Position (**W**) sowie negative Hyperkonjugation (**X**).

Ein häufig diskutierter Vorschlag für den Mechanismus der Epimerisierung geht wie in Schema 2.3 dargestellt zunächst davon aus, dass das Lithiumatom vom carbanionischen Zentrum abgelöst wird.^[36] Diese Entfernung macht die Inversion des nun „isolierten“

Carbanions zur entgegengesetzten Konfiguration über einen sp^2 -hybridisierten Übergangszustand möglich.

Bereits zu Beginn der 1980er Jahre demonstrierten *Still* und *Sreekumar* die limitierte Stabilisierung von stereochemisch angereicherten Lithiumalkylen mithilfe von α -Alkoxy substituenten in Systemen vom Typ **W** (Schema 2.3).^[80] Gemäß der Regel von *Bent* erhöht ein stark elektronegativer Substituent in α -Position den p-Charakter der Bindung zu ihm. Hierdurch steigt die Barriere für die Umhybridisierung des Carbanions über einen planaren Übergangszustand auf etwa $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hierdurch wird die weitere Umsetzung ohne Verlust von Stereoinformation bei Temperaturen von bis zu $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht.

α -Sulfansubstituenten stellen eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der Konfiguration dar, wie Experimente der Arbeitsgruppe von *Hoffmann* an α -Thioalkyllithiumreagenzien vom Typ **X** zeigen.^[81] Der stabilisierende Effekt der negativen Hyperkonjugation eines α -ständigen Schwefelzentrums sorgt dafür, dass die Rotation um die C–S-Bindung mit einer Barriere von rund $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des gesamten Inversionsprozesses darstellt.^[82]

Letztlich existieren Beispiele für Systeme vom Typ **V**, die die Inversionsbarriere für Alkylolithiumsysteme auf über $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhöhen und somit deren konfigurative Stabilität über einige Minuten selbst bei Raumtemperatur gewährleisten. Hierbei resultiert die Stabilisierung der Konfiguration aus der intramolekularen Chelatisierung des Lithiums, welche dessen Ablösung von dem carbanionischen Zentrum erschwert und somit die Inversion unterdrückt. Entsprechende Systeme wurden erstmals erfolgreich von *Chan et al.* eingesetzt, um die Stereoinformation von α -lithiierten Benzylsilanen mit einem chiralem Seitenarm zu übertragen.^[83]

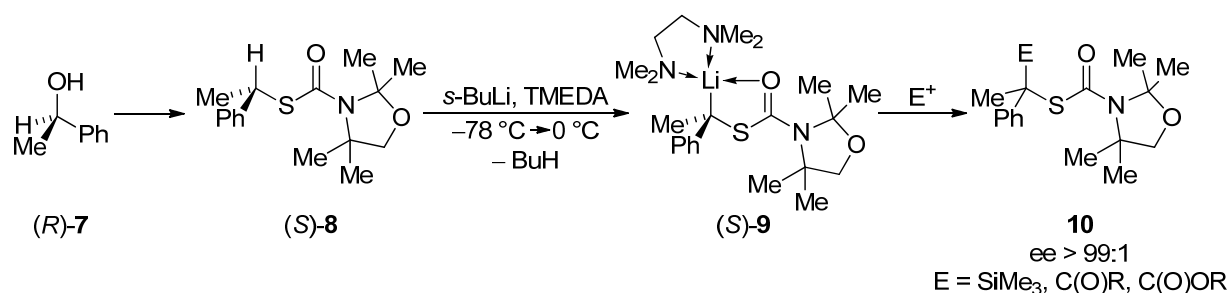
In der eigenen Arbeitsgruppe konnten aufbauend auf den Ergebnissen von *Chan* der komplette stereochemische Verlauf der Lithiierungs- und Substitutionssequenz an hoch diastereomerenangereicherten α -lithiierten Benzyl- und (Trimethylsilyl)methylsilanen aufgeklärt werden.^[84] Auf diese Ergebnisse soll im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden.

2.2.2 Darstellung und Reaktivität hoch stereomerenangereicherter Lithiumalkyle

Die Literatur kennt nach intensiven Forschungen auf dem Bereich der Organolithiumchemie innerhalb der letzten drei Dekaden eine Reihe gut untersuchter stereochemisch hoch angereicherter Alkylolithiumreagenzien, welche auch zahlreiche Anwendungen in der präparativen Chemie gefunden haben. Im Folgenden sollen einige dieser Systeme vorgestellt werden, wobei das Augenmerk hierbei auf Verbindungen liegen soll, bei denen die Konfiguration des metallierten stereogenen Kohlenstoffs bekannt ist.

Bei der überwältigenden Mehrzahl handelt es sich hierbei um diastereomerenangereicherte Systeme, bei denen die Konfiguration am metallierten Kohlenstoff durch die chirale Induktion eines oder mehrerer weiterer Stereozentren definierter Konfiguration bestimmt wird. Diese kann entweder intermolekular durch ein externes chirales Auxiliar oder intramolekular durch einen Seitenarm mit einem Stereozentrum definierter Konfiguration vermittelt werden.

Ein Beispiel für ein hoch enantiomerenangereichertes Alkylolithiumreagenz wurde 1997 in der Gruppe von *D. Hoppe* dargestellt und untersucht (Schema 2.4).^[85]



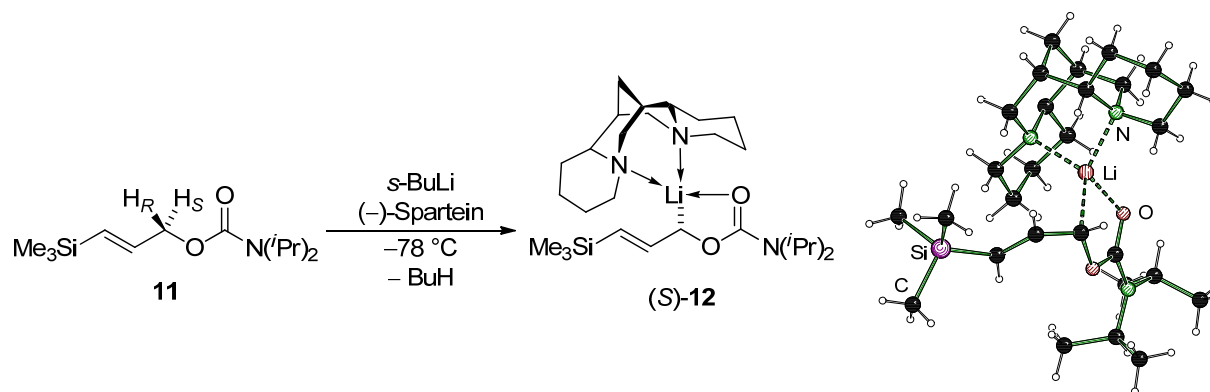
Schema 2.4 Darstellung von hoch enantiomerenangereichertem α -Thiobenzylolithium (*S*)-**9** durch *Hoppe et al.* mittels Deprotonierung des stereochemisch hoch angereicherten Benzylthiocarbamats (*S*)-**8**.^[85]

Es handelt sich hierbei um die α -Deprotonierung des Benzylthiocarbamats (*S*)-**8** mittels *sec*-Butyllithium/TMEDA. Das Edukt konnte ausgehend vom entsprechenden Phenylethanol definierter Konfiguration bereits enantiomerenrein erhalten werden. Da die α -Position nur ein acides Proton enthält, welches abstrahiert werden kann, muss keine weitere chirale Information im System vorliegen; der lithiierte Kohlenstoff ist das einzige stereogene Zentrum der Verbindung und seine anfängliche Konfiguration ergibt sich zwingend aus der des Edukts. Es handelt sich also um keine stereodifferenzierende Deprotonierung. Abfangexperimente zeigen, dass die Konfiguration des metallierten Kohlenstoffs selbst bei 0 °C noch über mindestens 10 min stabil bleibt und mit hoher Selektivität auf verschiedene Elektrophile übertragen werden kann.

2.2.3 (–)-Sparte-in-kordinierte hoch stereomerenangereicherte Alkylolithiumreagenzien

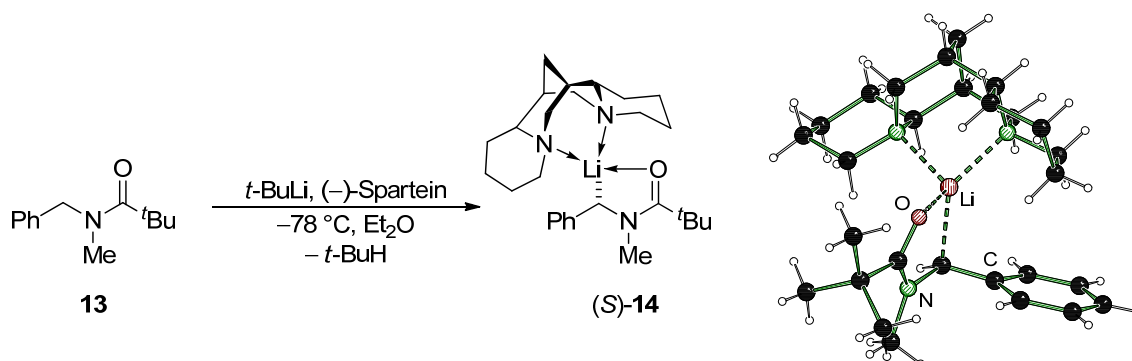
Bei der Mehrheit der stereomerenangereicherten Alkylolithiumreagenzien handelt es sich jedoch wie oben beschrieben strenggenommen um diastereomere Systeme mit mindestens einem weiteren Stereozentrum definierter Konfiguration neben dem stereogenen metallierten Kohlenstoff. Häufig wird die Stereoinformation im Substrat im Rahmen einer asymmetrischen Deprotonierung an einem prochiralen Zentrum mit einem Lithiumalkyl im Beisein eines externen Auxiliars wie (–)-Sparte-in erzeugt. Hierbei spricht man bezogen auf das Substrat von einer enantiotopos-differenzierenden Deprotonierung. Wird die Stereoinformation hingegen durch eine im Substrat selbst vorliegende chirale Gruppe definierter Konfiguration an das prochirale Zentrum vermittelt, so handelt es sich um eine diastereotop-differenzierende Deprotonierung.

Ein Beispiel für den ersten Fall stellt die im Arbeitskreis *Hoppe* durchgeführte stereoselektive Deprotonierung des Allylcarbamats **11** dar (Schema 2.5). Bereits 1991 konnte die absolute Konfiguration des (–)-Sparte-in-Addukts der lithiierten Spezies (*S*)-**12** eindeutig mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Neben der η^2 -Überkappung des Lithiumzentrums durch den Sparte-inliganden wird dieses zudem durch die intramolekulare Koordination des Carbonylsauerstoffs des Carbamat-Seitenarms stabilisiert.^[86]



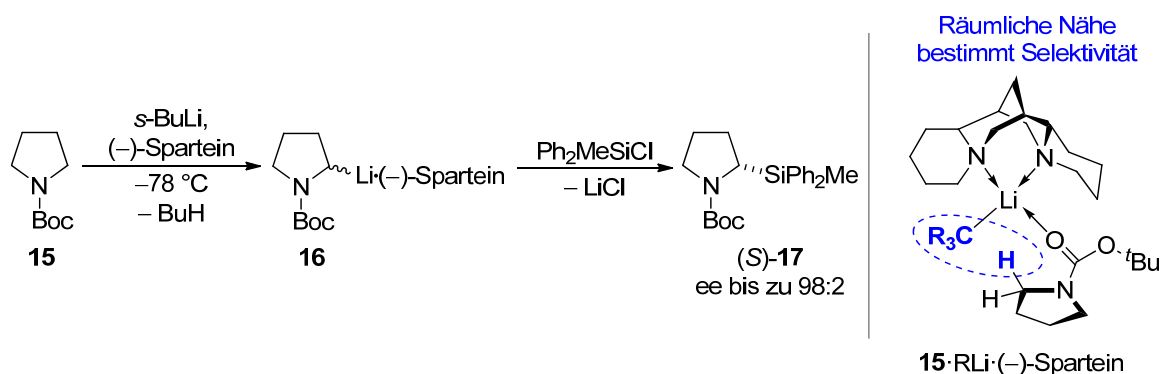
Schema 2.5 Links: (-)-Sparteine-vermittelte asymmetrische Deprotonierung des Allylcarbamats **11** durch Hoppe *et al.* Rechts: Struktur des lithiierten Intermediats (S)-**12**.^[86]

Es existieren außerdem strukturell charakterisierte Vertreter einer Reihe von literaturbekannten α -heteroatomsubstituierten Benzylolithiumverbindungen. So publizierte 1993 die Arbeitsgruppe *Ahlbrecht* die Struktur des Benzylolithium-(-)-Sparteine-Addukts (S)-**14**. Mit einer Winkelsumme von 341° an der carbanionischen Einheit ist das metallierte Kohlenstoffzentrum deutlich pyramidalisiert (Schema 2.6).^[87]



Schema 2.6 Links: (-)-Sparteine-vermittelte asymmetrische Deprotonierung des *N*-Pivaloylbenzylamids **13** durch *Ahlbrecht et al.* Rechts: Struktur des resultierenden lithiierten Intermediats (S)-**14**.^[87]

Die Arbeitsgruppe von *P. Beak* entwickelte Anfang der 1990er Jahre eine Methode, um durch (-)-Sparteine-vermittelte asymmetrische Deprotonierung α -substituierte hoch enantiomerenangereicherte Pyrrolidine darzustellen.^[88] Hierzu wird der Stickstoff des Pyrrolidins mit der *tert*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Boc-Gruppe) versehen. Neben der Schutzfunktion dient die Boc-Gruppe auch als aktivierende und dirigierende Gruppe gemäß des CIPE-Konzepts (Schema 2.7).^[20]



Schema 2.7 Links: (-)-Sparteine-vermittelte asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin. Rechts: Struktur des für die Stereoselektivität verantwortlichen Präliithierungskomplexes.

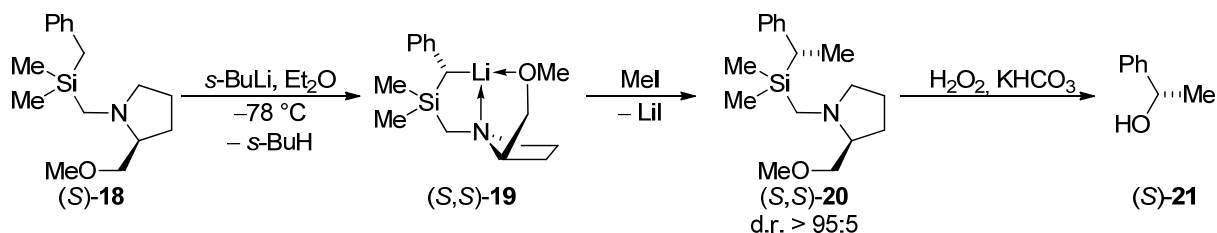
Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine asymmetrische Deprotonierung, die bei strikt kinetischer Reaktionsführung gute bis exzellente Stereoselektivitäten liefert. Wird die zwischenzeitlich gebildete lithiierte Spezies **16** höheren Temperaturen ausgesetzt, so sinkt die bei der Umsetzung mit einem Elektrophil erzielte Stereoselektivität: Bei diesen Temperaturen eintretende Epimerisierungsprozesse machen die Anreicherung des unter kinetischen Bedingungen erhaltenen Hauptstereoisomers zunichte. Für die Selektivität ist also der Deprotonierungs-Übergangszustand mit der niedrigsten Energie verantwortlich, der durch die Vorkoordination des (-)-Sparteine-überkappten Lithiumalkyls durch das Substrat diktiert wird. Bisher ist es noch nicht gelungen, die Struktur des lithiierten Intermediats **16** und damit die Konfiguration am metallierten Kohlenstoff aufzuklären.

Auf diesem Weg in der eigenen Arbeitsgruppe dargestellte enantiomerenangereicherte α-silylierte Pyrrolidinderivate vom Typ **(S)-17** haben sich in weiteren Untersuchungen und Kooperationsprojekten beispielsweise als effiziente Katalysatoren in der Organokatalyse herausgestellt.^[89]

2.2.4 Diastereomerenangereicherte Alkyllithiumreagenzien

Neben der durch chirale Auxiliare vermittelten enantiotopos-differenzierenden Reaktionsführung existieren allerdings auch eine Reihe Beispiele für die diastereotopos-differenzierende Lithiierung. 1989 wurde in der Gruppe von *T. H. Chan* das optisch aktive Benzylsilan **(S)-18** synthetisiert. Die chirale Information wird durch das Prolin-Derivat **(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin** (SMP) in das Molekül eingeführt (Schema 2.8).^[83]

(S)-18 wurde mit *sec*-Butyllithium in Et₂O behandelt und im Folgenden mit verschiedenen Halogenalkanen unter hohen Diastereoselektivitäten (beobachtete d.r.'s im Bereich von 95:5 und größer) umgesetzt. In einem weiteren Reaktionsschritt gelang es der Arbeitsgruppe, die Si-C-Bindung oxidativ im Rahmen einer *Tamao-Fleming*-Reaktion^[90] zu spalten, um die Seitenkette in Form des hoch enantiomerenangereicherten α-chiralen Alkohols freizusetzen.



Schema 2.8 Diastereotopos-differenzierende Deprotonierung des optisch aktiven Benzylsilans (*S*)-**18** und Abfangen der lithiierten Spezies mit verschiedenen Halogenalkanen gefolgt von Si–C-Bindungsspaltung und Freisetzung der Seitenkette als hoch enantiomerenangereicherter Alkohol. Die Konfigurationen sind der Originalveröffentlichung entnommen und im Fall des lithiierten Zentrums von **19** fälschlicherweise zugewiesen.

In der Originalpublikation weist *Tamao* auf Grund von sterischen Überlegungen dem lithiierten Kohlenstoffzentrum in Verbindung **19** (*S*)-Konfiguration zu, da diese so die *exo*-Position im bicyclischen System einnehmen würde. Diese Interpretation wird auch in späteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu **19** durch die Arbeitsgruppe von *G. Fraenkel* vertreten, in denen belegt wird, dass die lithiierte Verbindung **19** in THF im Temperaturbereich zwischen $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+27\text{ }^{\circ}\text{C}$ monomer in Form von nur einem Diastereomer vorliegt.^[91]

Im eigenen Arbeitskreis gelang es allerdings *K. Lehmen* und *D. Schildbach*, die Struktur der Lithiumverbindung **19** sowohl in unpolaren Lösungsmitteln als auch in Gegenwart von koordinierenden Additiven aufzuklären (vgl. Abb. 2.8).^[21c]

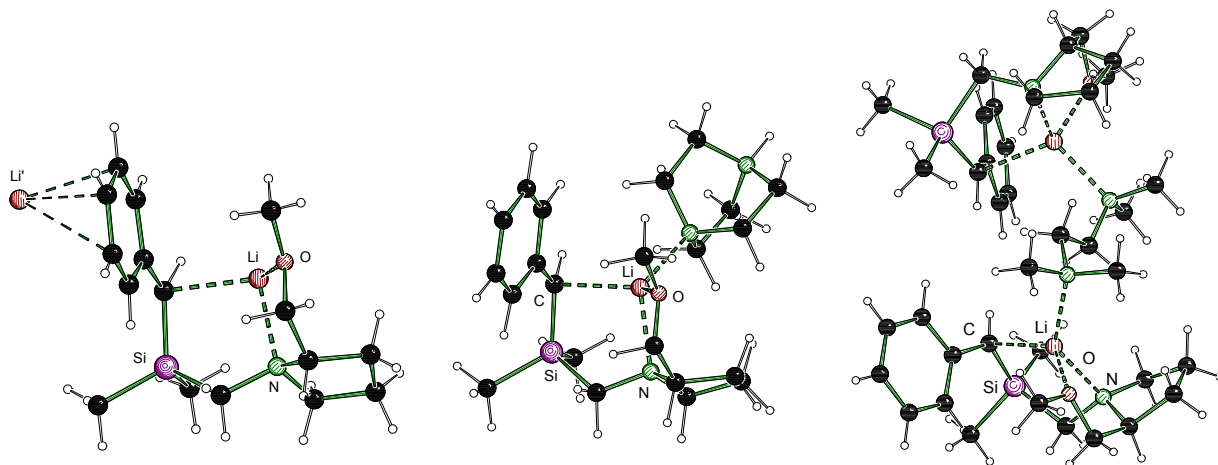


Abb. 2.8 Molekülstrukturen von (*R,S*)-**19** (links), (*R,S*)-**19**·DABCO (Mitte) und [(*R,S*)-**19**]₂·TMEDA (rechts).

Es zeigt sich in sämtlichen gemessenen Strukturen von (*R,S*)-**19**, (*R,S*)-**19**·DABCO und [(*R,S*)-**19**]₂·TMEDA, dass das metallierte Kohlenstoffzentrum in **19** *R*-Konfiguration und nicht wie von *Chan* und *Fraenkel* postuliert (*S*)-Konfiguration besitzt.

In allen drei Strukturen ist das lithiierte Kohlenstoffzentrum *R*-konfiguriert. Das Lithiumzentrum bildet neben einem Kontakt zum benzylicen Kohlenstoff zwei weitere Kontakte zum Sauerstoff- und Stickstoffzentrum des SMP-Seitenarms aus. In reinem (*R,S*)-**19** wird das Lithium weiterhin durch π -Wechselwirkungen der Phenylringe benachbarter Moleküle η^3 -artig überkappt, während in (*R,S*)-**19**·DABCO und [(*R,S*)-**19**]₂·TMEDA der vierte

Kontakt jeweils zum Stickstoffzentrum des Aminliganden aus; im Fall von $[(R,S)\text{-19}]_2\cdot\text{TMEDA}$ verbrückt das TMEDA-Molekül zwischen zwei lithiierten Benzylsilaneinheiten.

Mit Hilfe von quantenchemische Rechnungen konnte weiterhin belegt werden, dass beim Deprotonierungsschritt unter kinetischen Bedingungen das *pro-R*-Proton bevorzugt abstrahiert wird, woraus sich die Anreicherung in der lithiierten Spezies $(R,S)\text{-19}$ ergibt. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Konfiguration am metallierten Zentrum selbst bei hohen Temperaturen stabil und somit kann auch in Toluol eine gute Stereoselektivität in der Abfangreaktion beobachtet werden. In polaren Lösungsmitteln wie THF wird die Barriere für die Inversion hingegen herabgesetzt und eine Epimerisierung kann selbst bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Allerdings zeigt ein Vergleich der Energien der möglichen Stereoisomere $(R,S)\text{-19}$ und $(S,S)\text{-19}$ im Beisein koordinierender Additive wie Ethern oder DABCO, dass $(R,S)\text{-19}$ trotz möglicher Epimerisierung das energetisch bevorzugte Diastereomer darstellt.

Somit stellt die Lithiierung von $(S)\text{-18}$ bei tiefen Temperaturen ein Beispiel für die *asymmetrische*, da diastereotopos-differenzierende *Deprotonierung* dar. Die Anreicherung von $(R,S)\text{-19}$ in polaren Lösungsmitteln entspricht hingegen einer *dynamischen thermodynamischen Stereoisomeren-Spaltung*. Beide Strategien führen zur bevorzugten Ausbildung einer Konfiguration am metallierten Kohlenstoffzentrum.

Das lithiierte Benzylsilan **19** reagiert somit nicht wie von Chan in der Originalpublikation postuliert unter Retention, sondern unter Inversion mit Halogenalkanen.^[22b]

Eine weitere Modellverbindung, die im eigenen Arbeitskreis intensiv bezüglich des stereochemischen Verlaufs ihrer Transformationen untersucht wurde, stellt das (Trimethylsilylmethyl)silan $(S)\text{-22}$ dar. Je nachdem, ob man die Deprotonierung von $(S)\text{-22}$ in unpolaren Lösungsmitteln durchführt oder im Beisein vom koordinierenden Lösungsmittel THF, kann die lithiierte Spezies $(S,S)\text{-23}$ entweder lösungsmittelfrei oder als THF-Addukt $(S,S)\text{-23}\cdot\text{THF}$ isoliert werden. Während so in $(S,S)\text{-23}$ selbst das Lithiumzentrum nur dreifach koordiniert ist, wird in $(S,S)\text{-23}\cdot\text{THF}$ die offene Koordinationsstelle durch den Sauerstoff eines Solvensmoleküls besetzt (Abb. 2.9).

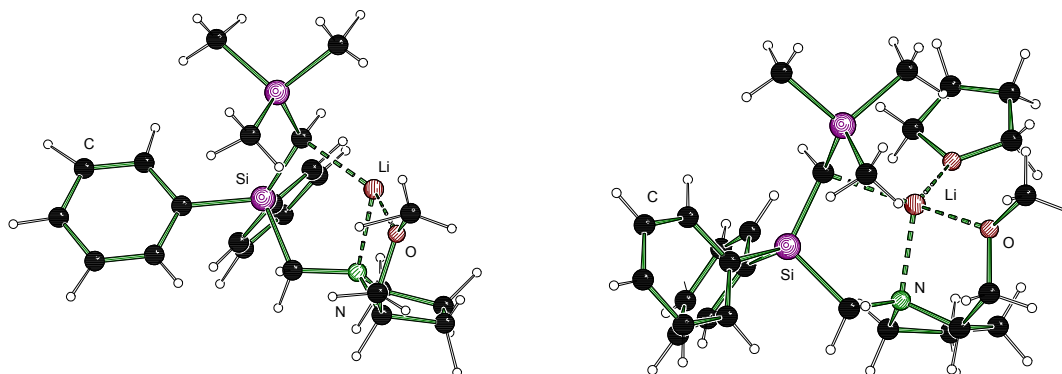
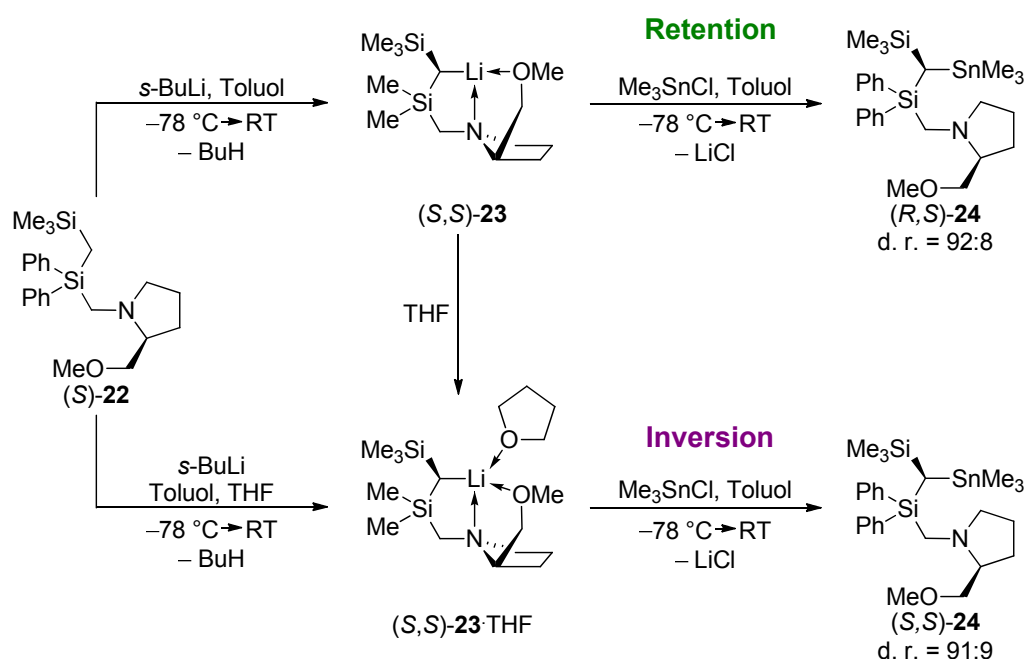


Abb. 2.9 Molekülstrukturen von $(S,S)\text{-23}$ (links) und $(S,S)\text{-23}\cdot\text{THF}$ (rechts).

Hieraus ergeben sich für die Abfangreaktion mit dem Elektrophil Me_3SnCl zwei unterschiedliche Reaktionspfade (vgl. Schema 2.9).

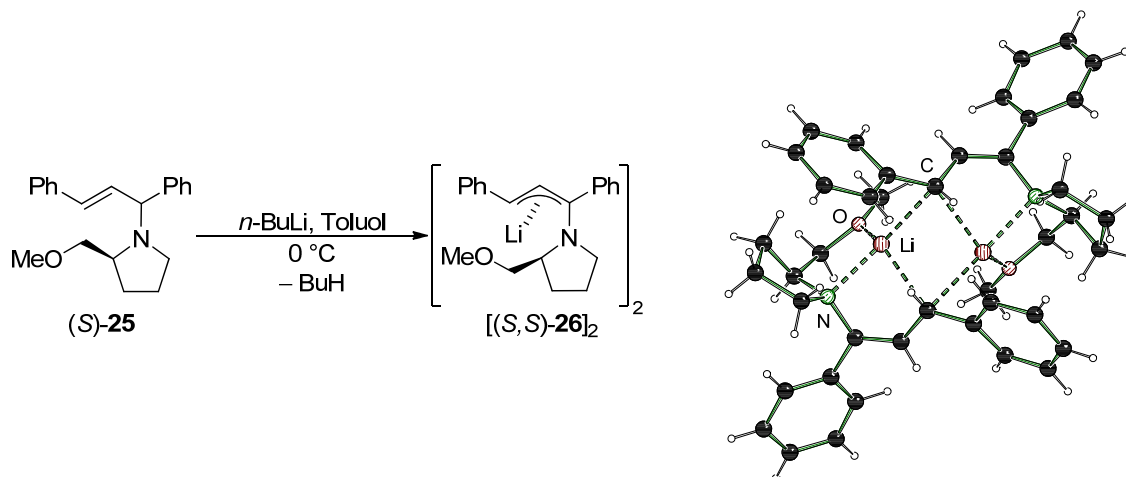


Schema 2.9 Asymmetrische Deprotonierung von (S)-22 und diastereodivergente Reaktionsführung der Abfangreaktion mit Me_3SnCl in Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels.

Ist die vierte Koordinationsstelle am Lithiumzentrum frei, so läuft die Reaktion unter Retention ab. Ist sie hingegen besetzt, so wird eine Reaktion unter Inversion am metallierten Kohlenstoff beobachtet. Im ersten Fall kann eine Vorkoordination des Elektrophils über das Lithiumzentrum an der Vorderseite der carbanionischen Einheit stattfinden; die nachfolgende Reaktion verläuft als Vorderseitenangriff, also unter Retention. Besetzt hingegen THF diese Koordinationsstelle, so kann keine Vorkoordination stattfinden und der Angriff erfolgt über die Rückseite des Carbanions.^[22a] Somit kann bei der Abfangreaktion je nach Wahl des Lösungsmittels ausgehend von der lithiierten Spezies (S)-23 eine Diastereodivergenz erzielt werden.

2.2.5 Dimere Diastereomerenangereicherte Organolithiumreagenzien

Neben der vorgestellten Reihe an monomeren Vertretern diastereomerenangereicherter Lithiumalkyle existieren jedoch auch Beispiele für dimere Spezies: Bereits 1990 konnte durch die Arbeitsgruppe von *H. Ahlbrecht* und *G. Boche* die Struktur des lithiierten Produkts der Deprotonierung des chiralen Allylaminderivats (S)-25 aufgeklärt werden (Schema 2.10).^[92]

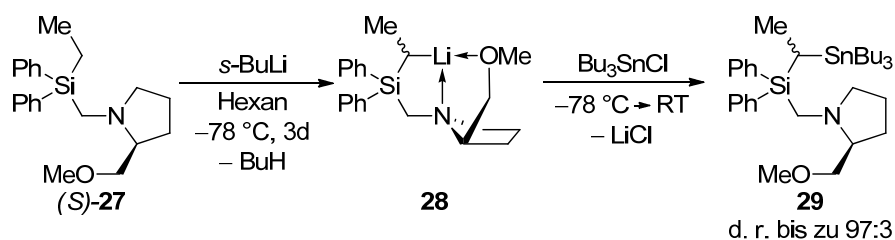


Schema 2.10 Links: Deprotonierung des optisch aktiven Diphenylaminopropens (*S*)-**25** durch *Ahlbrecht et al.* Rechts: Struktur des dimeren lithiierten Intermediates [(*S,S*)-**26**]₂.

Die Molekülstruktur von [(*S,S*)-**26**]₂ zeigt, dass es dimer vorliegt und sowohl als Benzyllithium- als auch als Allyllithiumspezies diskutiert werden kann: Der zentrale Li-C-Vierring wird von den beiden Lithiumzentren und den γ -ständigen Kohlenstoffen der Allylgruppierung gebildet, welche beide *S*-Konfiguration besitzen. Die von Stickstoff sowie α -, β - und γ -Kohlenstoff gebildete Einheit ist nahezu planar und die Bindungslänge zwischen α - und β -Kohlenstoff ist im Bereich einer Doppelbindung; man kann (*S,S*)-**26** demnach auch als lithiiertes Enamin betrachten. Die noch freien Koordinationsstellen der Lithiumzentren werden von Sauerstoff- und Stickstoffzentren der SMP-Henkel beider Dimerhälften besetzt.

Durch die weitere Umsetzung von lithiierten Verbindungen vom Typ (*S,S*)-**26** mit Iodalkanen und anschließende Hydrolyse der resultierenden Enaminspezies konnten die entsprechenden β -funktionalisierten Ketone in Enantiomerenverhältnissen von bis zu 88:12 erhalten werden.^[92b]

Ein für die vorliegende Arbeit zentrales System wurde erstmals in der eigenen Arbeitsgruppe durch *B. C. Abele* synthetisiert und untersucht.^[93] Das chirale Ethylsilan (*S*)-**27** wurde erstmals dargestellt, um zu überprüfen, ob neben der bekannten α -Deprotonierung von Methyl-,^[94] Benzyl-^[95] und Allylsilanen^[96] auch die α -Lithiierung von Alkylsilanen mit längeren, reinen Alkylseitenketten möglich ist. In der Tat gelang es durch Behandlung von (*S*)-**27** mit *sec*-Butyllithium in Hexan bei -78 °C und Aufbewahrung über einen Zeitraum mehrerer Tage, die α -lithiierte Spezies **28** darzustellen (Schema 2.11).



Schema 2.11 α -Deprotonierung des optisch aktiven Ethylsilans (*S*)-**27** und Umsetzung der lithiierten Spezies **28** mit Bu_3SnCl zum entsprechenden Stannan **29** durch *B. C. Abele*.

Der erfolgreiche Ablauf einer α -Deprotonierung der Ethylgruppe konnte durch Abfangen von **28** mit Bu_3SnCl und Konversion in das entsprechende Stannan **29** belegt werden. Weiterhin konnte *B. C. Abele* beobachten, dass je nach Reaktionsbedingungen **29** mit Diastereomerenverhältnissen von bis zu 97:3 dargestellt werden konnte. Es gelang im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch weder, die Struktur und absolute Konfiguration des lithiierten Intermediats noch die des Abfangproduktes aufzuklären.

Erst *K. Lehmen* gelang es im Rahmen seiner Untersuchungen, die lithiierte Spezies **28** zu kristallisieren und strukturell zu charakterisieren (Abb. 2.10).^[97]

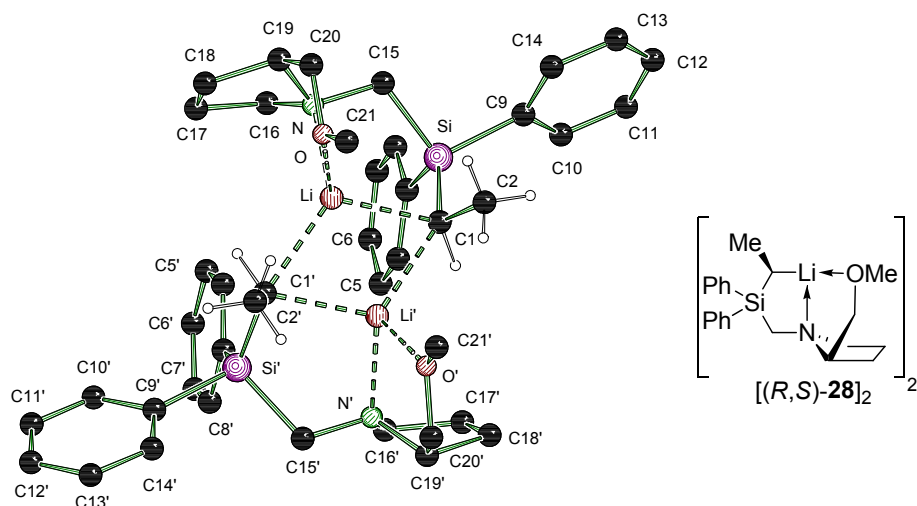


Abb. 2.10 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des dimeren lithiierten Ethylsilans $[(R,S)\text{-28}]_2$ im Kristall.

Es handelt sich hierbei um die dimere Verbindung $[(R,S)\text{-28}]_2$. Das zentrale Strukturmotiv ist auch hier ein C–Li-Vierring, in dem die beiden metallierten Kohlenstoffzentren (*R*)-Konfiguration aufweisen. Es handelt sich bei $(R,S)\text{-28}$ somit also nicht nur um ein diastereomerenangereichertes Ethyllithiumreagenz, sondern auch um ein seltenes Beispiel einer dimeren Spezies einer stereochemisch angereicherten Alkylolithiumspezies. Auch *K. Lehmen* konnte durch seine Untersuchungen zur Reaktivität von $(R,S)\text{-28}$ mit Elektrophilen jedoch keine Aussage zur Stereoselektivität der Abfangreaktion und absoluten Konfiguration des Produkts **29** machen.

2.3 Zersetzungsmechanismen von Alkalimetallorganylreagenzien

Als hochreaktive metallorganische Verbindungen unterliegen Alkalimetallorganyle einer Reihe von Reaktionen, die ihre Zersetzung bzw. Umwandlung zur Folge haben. In vielen Fällen ist deshalb ihre inerte Lagerung und Handhabung in speziellen Solventien oder Temperaturbereichen notwendig, um diese Prozesse zu unterdrücken bzw. zu verlangsamen. Hierzu zählen nicht nur die im Allgemeinen am häufigsten angeführte Empfindlichkeit gegenüber Luft (Reaktion mit Sauerstoff oder Kohlendioxid)^[98] sowie Feuchtigkeit, sondern auch eine Reihe weiterer Prozesse, die im Folgenden kurz dargestellt werden sollen.

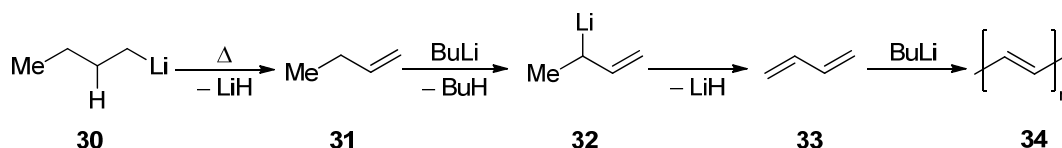
Während bei „höheren“ Metallalkylen wie beispielsweise Blei- oder Quecksilberalkyle diese Zerfallsreaktionen im Allgemeinen über radikalische Zwischenstufen verlaufen, sind die Mechanismen bei Alkalimetallorganylen vorwiegend, jedoch nicht ausschließlich, ionischer Natur. Die reichhaltige Umlagerungschemie von Alkalimetallorganylen, die auch ein wichtiges Werkzeug in der Synthesechemie darstellt, soll hierbei jedoch außen vorgelassen werden.^[99]

2.3.1 Alkalimetallhydrid-Eliminierung

Die Zersetzung von Alkalimetallalkylen durch Hydrid-Eliminierung stellt eine grundlegende Zerfallsroute für diese Substanzklasse v. a. in Abwesenheit weiterer Reaktanden dar.^[100] Der Prozess verläuft im einfachsten Fall unter Bildung eines Alkalimetallhydrids und einer ungesättigten Olefinkomponente.

Bereits 1917 konnten *Schlenk* und *Holtz* die Beobachtung machen, dass reines Ethyllithium (Smp. 95 °C) sich unter Stickstoff-Atmosphäre teilweise unzersetzt destillieren lässt.^[4a] Damit ist es gemäß dem Reaktivitätstrend innerhalb der Reihe der Alkalimetallorganyle stabiler als das höhere Homologe Ethylatrium, welches sich bei Erhitzen zu Natriumhydrid und Ethen zersetzt.^[101]

Im Gegensatz zu Ethyllithium lässt sich das längere Lithiumalkyl *n*-Butyllithium nicht unzersetzt destillieren.^[102] Erhitzen von lösungsmittelfreiem Butyllithium hat ab etwa 100 °C die langsame Zersetzung zur Folge. Bei Raumtemperatur ist es in Reinform bzw. als Lösung in gesättigten Kohlenwasserstoffen hingegen fast unbegrenzt stabil. Im Hochvakuum beträgt die Halbwertszeit von reinem, öligem *n*-Butyllithium bei 80 °C ca. 2 d, bei 100 °C ca. 8 h.

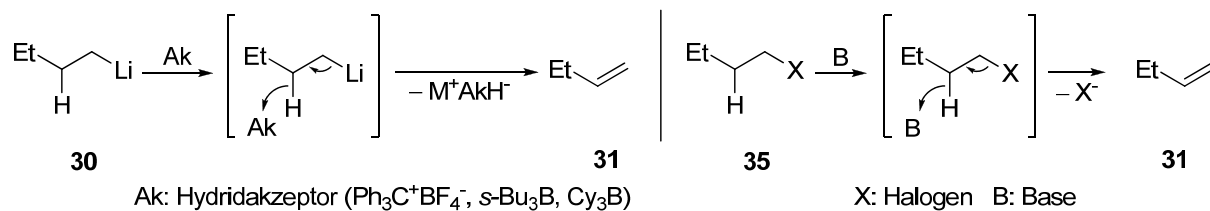


Schema 2.12 Schematischer Verlauf der β -Eliminierung in Metallalkylen am Beispiel von Butyllithium und weitere Reaktion der gebildeten Spezies.

Die thermische Zersetzung von *n*-Butyllithium führt letztendlich zu einem Produktgemisch: In der Gasphase über der Reaktionsmischung lässt sich je nach Reaktionsführung, -temperatur und -druck ein Gemisch aus hauptsächlich *n*-Butan und 1-Buten detektieren, während der feste Rückstand neben Lithiumhydrid auch polymeres Material enthält.^[103] Das Primärprodukt 1-Buten **31** kann also von im Überschuss vorliegenden Lithiumalkyl deprotoniert werden, wobei Butan und 3-Butenyl-2-lithium (**32**) gebildet werden. Letzteres kann wieder unter Hydrideliminierung reagieren, um Butadien freizusetzen. Butadien kann letztendlich durch Einwirkung von *n*-Butyllithium eine anionische Polymerisation eingehen.^[104] Auf dieser Reaktivität beruht letztendlich auch die Bedeutung von Butyllithium für die industrielle Chemie: Ein beträchtlicher Teil des industriell hergestellten

n-Butyllithiums fließt in heutiger Zeit in die anionische Polymerisation von Butadien, Styrol und anderer Alkenspezies.^[105]

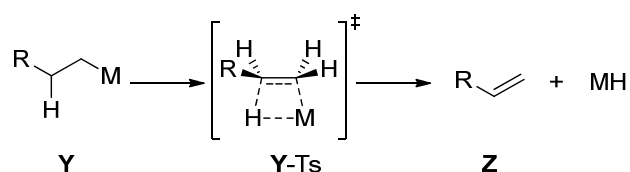
Die β -Hydrideliminierung lässt sich in Analogie zu einer durch Zugabe von Base katalysierten 1,2-Halogenwasserstoff-Abspaltung in Anwesenheit von Hydridakzeptoren beschleunigen (vgl. Schema 2.13).^[106] So reagiert nach *Reetz* und *Stephan* das Triphenylmethyl-Carboniumion mit Alkylolithiumreagenzien nicht unter Knüpfung einer C–C-Bindung, sondern als Hydridakzeptor unter Ausbildung des entsprechenden Olefins, hier 1-Buten.



Schema 2.13 Gegenüberstellung der durch Hydridakzeptoren beschleunigten β -Hydrideliminierung aus Alkylolithiumverbindungen nach *Reetz* und *Stephan* (links) und der basenkatalysierten Halogenwasserstoffeliminierung (rechts; E1 bzw. E1cb unter Annahme eines carbanionischen Intermediates).

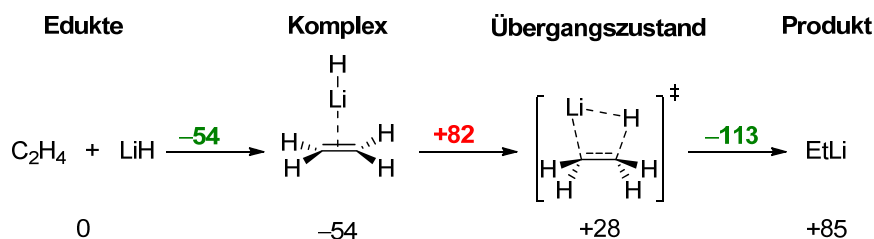
Das Triphenylmethylkation (Einsatz in der Reaktion als Tetrafluoroborat-Salz) vermittelt die Hydrideliminierung schon bei niedrigen Temperaturen von bis zu $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und ist damit effizienter als die isoelektronischen Trialkylborane, welche die Eliminierung erst bei deutlich höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten herbeiführen. *Reetz* und *Stephan* implizieren für diese Reaktion β -Lithio-Carbeniumionen als transiente Spezies.^[107]

Allerdings werden in der Literatur für den eigentlichen Eliminierungsschritt eher konzertierte Reaktionsabläufe diskutiert, welche über einen viergliedrigen Ring, also *syn*-Anordnung des zu abstrahierenden Wasserstoffs und Metallzentrums verläuft (Schema 2.14).



Schema 2.14 *syn*-Mechanismus der Hydrideliminierung aus einem Metallalkyl.

Die Eliminierung ergibt sich somit als „Rückreaktion“ der entsprechenden Addition eines Metallhydrids an ein Alken. Dementsprechend ergibt sich aus den quantenchemischen Berechnungen von *Schleyer et al.* gemäß dem in Schema 2.15 dargestellten *syn*-Mechanismus eine Aktivierungsbarriere von $113\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Eliminierung von Lithiumhydrid aus Ethyllithium.^[108]



Schema 2.15 Relative Energien [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] der stationären Punkte der Reaktion von Lithiumhydrid mit Ethylen nach von *Rague Schleyer* (MP2/6-31G*) – die Rückreaktion entspricht der analogen Eliminierungsreaktion.

Diese Energien korrelieren mit den durch *Li* und *San Filippo* experimentell ermittelten Werten von $127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die LiH-Eliminierung aus *n*-Octyllithium.^[109] Kinetische Messungen belegen, dass der Zerfall strikt erster Ordnung ist; ein Aufbrechen der oligomeren Alkylolithiumaggregate vor der Zerfallsreaktion ist also nicht notwendig. Damit verhält sich das hexamere *n*-Octyllithium in strenger Analogie zum kürzeren, im Festkörper ebenfalls hexameren *n*-Butyllithium.^[103] Die Annahme der Eliminierung aus einem Aggregat heraus wird auch durch den Befund der thermischen Zersetzung von unsolvatisiertem *sec*-Butyllithium gestützt.^[110] Neben dem *Hofmann*-Produkt 1-Buten wird bei der Thermolyse von reinem *sec*-Butyllithium das *cis*-Isomer des *Saytzeff*-Produkts 2-Buten bevorzugt gebildet (*cis:trans* = 3.4). Dies wird von den Autoren mit der Assoziation des Lithiumalkyls zu einem Oligomer erklärt: Die Eliminierung findet aus einer tetrameren Spezies statt, in der die sterischen Gegebenheiten den zum *cis*-Produkt führenden Übergangszustand energetisch begünstigen. Bei der Pyrolyse von *sec*-Butyllithium in *n*-Octan hingegen wird erwartungsgemäß *trans*-2-Buten bevorzugt gebildet (*cis:trans* = 0.81) – in Lösung kann das *sec*-Butyllithium-Tetramer zu sterisch weniger überfrachteten dimeren Spezies dissoziieren, aus denen die Eliminierung unter Bevorzugung des thermodynamisch begünstigten *trans*-2-Buten abläuft.

Kinetische Studien zur Pyrolyse von *sec*-Butyllithium durch *Glaze* und *Adams* zeigen weiterhin auf, dass die Hydrideliminierung durch die Anwesenheit von Alkoholaten katalysiert wird.^[111] Dazu zählt beispielsweise auch *sec*-Butylat, das durch Hydrolyse des Lithiumalkyls entstehende Alkoxid. Auf Grund seiner koordinierenden Eigenschaften ist ein Lithiumalkoholat in der Lage, die oligomeren Aggregate des Lithiumalkyls zu kleineren, reaktiveren Spezies aufzubrechen, aus denen dann die Hydrideliminierung bevorzugt ablaufen kann. Die durch die Autoren bestimmte Reaktionsordnung bezogen auf das Lithiumalkyl beträgt 0.5 und 1 für das Lithiumalkoxid.

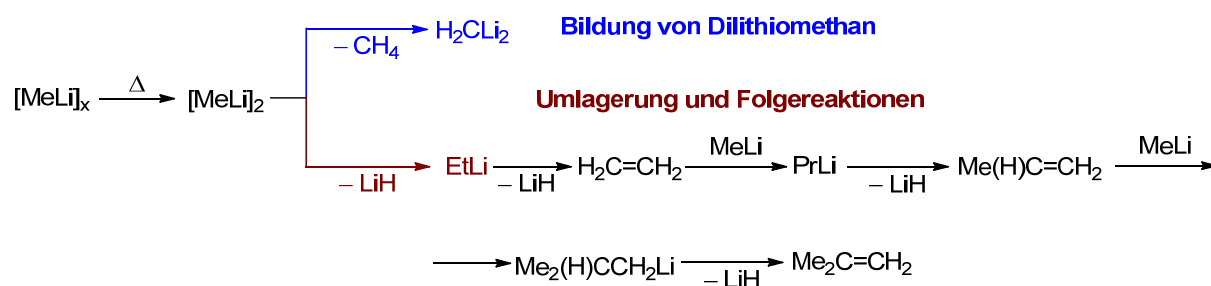
2.3.2 Bildung geminaler Dilithioverbindungen

Methylithium als einfachstes Lithiumalkyl besitzt keine β -Wasserstoffe und ist deswegen nicht zur 1,2-Hydridabstraktion befähigt. *K. Ziegler* stellte bereits 1955 fest, dass es beim Erhitzen von Methylithium zu einer thermischen Umlagerung unter Bildung von Dilithiomethan H_2CLi_2 und Methan kommt.^[112] Auch die Pyrolyse von verzweigten

Alkylolithiumverbindungen ohne abstrahierbare Wasserstoffe in β -Position zum metallierten Zentrum wie z. B. (Trimethylsilyl)methylolithium, Bis(trimethylsilyl)methylolithium oder Neopentylolithium verläuft unter Bildung der entsprechenden geminalen Dilithioverbindungen und macht so deren synthetische Nutzung möglich.^[113] Durch Nutzung einer optimierten Pyrolyseprozedur gelang es so 1990 der Arbeitsgruppe um *Stucky*, die Struktur von Dilithiomethan durch Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimente aufzuklären.^[114]

Tieferegehende Untersuchungen zum Mechanismus der Methylolithium-Pyrolyse durch *Lagow et al.* deuten allerdings darauf hin, dass selbst für das einfachste Lithiumalkyl eine komplexe Produktverteilung zu beobachten ist.^[115] Neben dem Hauptprodukt Methan wurden auch beachtliche Mengen Ethen und sogar Anteile von C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen in der Gasphase festgestellt, sowie die Bildung von Lithiumhydrid beobachtet. Die Autoren präsentieren eine mögliche Reaktionsfolge, die das Auftauchen dieser Produkte erklärt.

Der erste Schritt des Pyrolyseprozesses besteht in dem Aufbrechen des polymeren Methylolithium-Aggregats über eine tetramere Stufe zum Dimer $(MeLi)_2$. Aus dieser dimeren Spezies kann nun sowohl die Umlagerung zu Methan und Dilithiomethan als auch zu Ethyllithium und Lithiumhydrid stattfinden. β -Hydrideliminierung aus Ethyllithium führt zum Nebenprodukt Ethen, welches in einer Carbolithierungsreaktion mit Methylolithium zu Propyllithium reagieren kann und somit die höherwertigen Kohlenstofffragmente aufbaut (vgl. Schema 2.12).



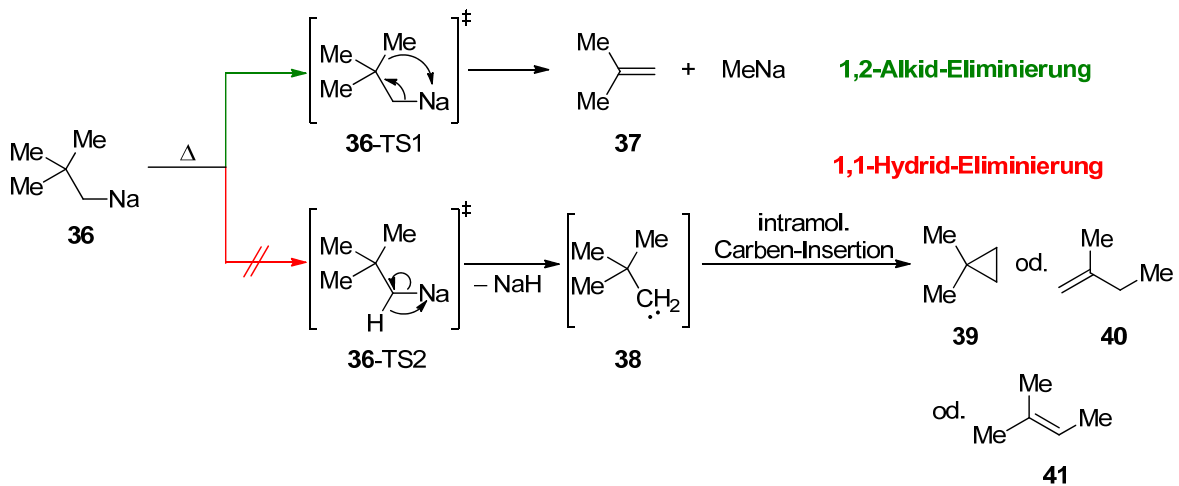
| Gas | Methan | Ethen | Isobuten | Propen | Ethan | Allen | 2-Buten |
|----------|---------|---------|----------|--------|--------|--------|---------|
| Ausbeute | 75.19 % | 20.84 % | 2.04 % | 1.65 % | 0.26 % | 0.01 % | Spuren |

Schema 2.16 Verteilung der bei der Pyrolyse von Methylolithium entstehenden Kohlenstoff-haltigen Gase sowie Reaktionsfolge zu deren Darstellung gemäß *Lagow et al.*^[115]

2.3.3 Alkalimetallalkyl-Eliminierung

Während für Lithiumalkyle ohne β -Wasserstoffe bei thermischer Belastung wie oben beschrieben Zersetzungen unter Ausbildung von 1,1-Dilithioalkylen auftreten, läuft bei den homologen Natriumalkylen stattdessen eine „Alkid-Eliminierung“ ab, also analog zur Abstraktion eines β -Hydrids die einer β -ständigen Alkylgruppe. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung von Neopentylnatrium zunächst unter Bildung von *iso*-Buten und

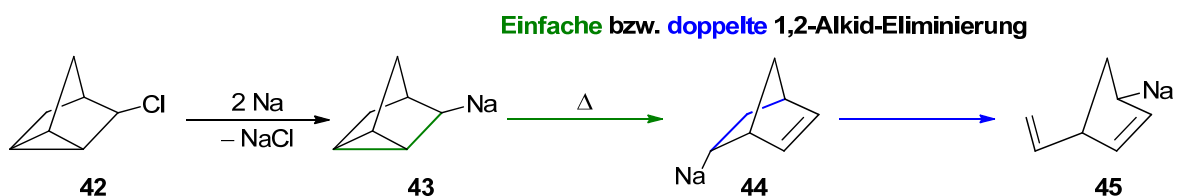
Methylnatrium.^[116] Die Bildung eines Carbenoids durch 1,1-Eliminierung von Natriumhydrid ist als mögliche als Zerfallsroute auszuschließen, da die entsprechenden denkbaren Carbeninsertionsprodukte 1,1-Dimethylcyclohexan **39** bzw. 2-Methyl-1-buten **40** und 2-Methyl-2-buten **41** nicht detektiert werden (vgl. Schema 2.17). Die α -Hydrid-Abstraktion ist im Gegensatz zu Alkalimetallalkylen eine bekannte Reaktivität von Übergangsmetallalkylen-Komplexen ohne β -Wasserstoffzentren.^[117]



Schema 2.17 Die Pyrolyse von Neopentylnatrium verläuft unter Bildung von *iso*-Buten **35** und Methylnatrium über eine 1,2-Alkideliminierung (oben); Hinweise auf eine α -Hydrideliminierung unter Carbenbildung liegen nicht vor (unten).

Bei dem höheren Homologen Neopentylkalium läuft diese Reaktion im Gegensatz zur Natriumspezies nicht erst unter Pyrolysebedingungen, sondern schon bei Raumtemperatur ab.^[118]

Weiterhin kann die Alkid-Eliminierung ebenfalls in gespannten Alkaliälylverbindungen stattfinden, in denen durch die Eliminierung Ringspannung abgebaut wird. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Nortricyclchlorid **42** mit elementarem Natrium, die unter ein- oder sogar zweifacher Ringöffnung des Tricyclus **43**, verlaufen kann, also der Bildung eines Norbornens ausgehend von Verbindung **44** oder Vinylcyclopentens ausgehend von Spezies **45** (vgl. Schema 2.18).^[119]



Schema 2.18 Verringerung der Ringspannung durch Alkideliminierung in Nortricyclnatrium.

2.3.4 Solvens-Metallierung: Angriff von koordinierenden Lösungsmitteln

Aufgrund ihrer oftmals eingeschränkten Löslichkeit in reinen Kohlenwasserstoffen und ihrer Tendenz zur Bildung oligomerer, in ihrer Reaktivität beschränkter Aggregate werden v. a. Lithiumalkyle in der Synthese häufig in etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) eingesetzt. Als Lewis-Basen können Ether und Polyether durch Lithiumkoordination die Aggregate aufbrechen und in kleinere, reaktivere Spezies überführen. Somit können Ether die Reaktivität von Lithium- und allgemein Alkalimetallalkylen gegenüber zugesetzten Substraten entscheidend erhöhen; allerdings können Ether in Abwesenheit reaktiverer Spezies u. U. auch selbst Metallierungsprozesse mit Alkalimetallorganylen eingehen. Diese schon früh durch *Ziegler* und *Gellert* entdeckte und belegte Reaktivität limitiert die Haltbarkeit lithiumorganischer Reagenzien in etherischen Lösungsmitteln v. a. bei Temperaturen über 0 °C deutlich.^[120] So besitzt das in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt haltbare *n*-Butyllithium in Et₂O bei 25 °C nur noch eine Halbwertszeit von 153 h.^[121] Weitere experimentell bestimmte Halbwertszeiten von häufig eingesetzten Lösungen von *n*-, *sec*- und *tert*-Butyllithium in etherischen Lösungsmitteln sind in Tab. 2.2 zusammengestellt.^[122] Die Zersetzung von Ethern durch Lithiumalkyle verläuft abhängig vom Substitutionsmuster nach unterschiedlichen Mechanismen.^[123,124]

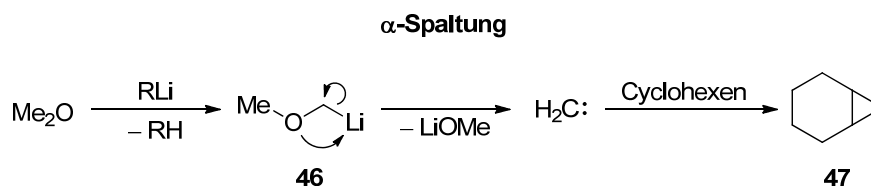
Tab. 2.2 Halbwertszeiten einiger gebräuchlicher Butyllithium-Lösungen in etherischen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen nach *Stanetty et al.*^[122]

| $t_{1/2}$ | -70 °C | -40 °C | -20 °C | 0 °C | 20 °C | 35 °C |
|--|---------|---------------------------|---------------------------|--------|--------|-------|
| <i>t</i> -BuLi/DME | 11 min | <2 min | | | | |
| <i>s</i> -BuLi/DME | 120 min | 2 min | | | | |
| <i>s</i> -BuLi/TMEDA/THF | | [0.4 c_0] ^a | 28 min | | | |
| <i>t</i> -BuLi/THF | | 5.63 h | 42 min | | | |
| <i>t</i> -BuLi/TMEDA/THF | | | 45 min | | | |
| <i>s</i> -BuLi/THF | | [0.4 c_0] ^a | 1.30 h | | | |
| <i>n</i> -BuLi/DME | | | 1.85 h | | | |
| <i>t</i> -BuLi/TMEDA/Et ₂ O | | | [0.8 c_0] ^b | | | |
| <i>t</i> -BuLi/Et ₂ O | | | 8.1 h | 1.0 h | | |
| <i>s</i> -BuLi/TMEDA/Et ₂ O | | | [0.5 c_0] ^c | | | |
| <i>s</i> -BuLi/Et ₂ O | | | 19.8 h | 2.32 h | | |
| <i>n</i> -BuLi/TMEDA/THF | | | 55.2 h | 5.63 h | 38 min | |
| <i>n</i> -BuLi/THF | | | | 17.3 h | 1.78 h | |
| <i>n</i> -BuLi/TMEDA/Et ₂ O | | | | | 10.1 | |
| <i>n</i> -BuLi/THP | | | | | 21.0 h | 4.6 h |
| <i>n</i> -BuLi/Et ₂ O | | | | | 153 h | 31 h |

Werte in eckige Klammern bezeichnen gemäß Lit.^[122] „stabile Konzentrationen“ bezogen auf die Ausgangskonzentration der eingesetzten *sec*-Butyllithium-Lösung ($c_0 = 1.3$ M): ^a 0.53 M ^b 1.04 M ^c 0.65 M

2.3.5 α -Metallierung acyclischer Ether

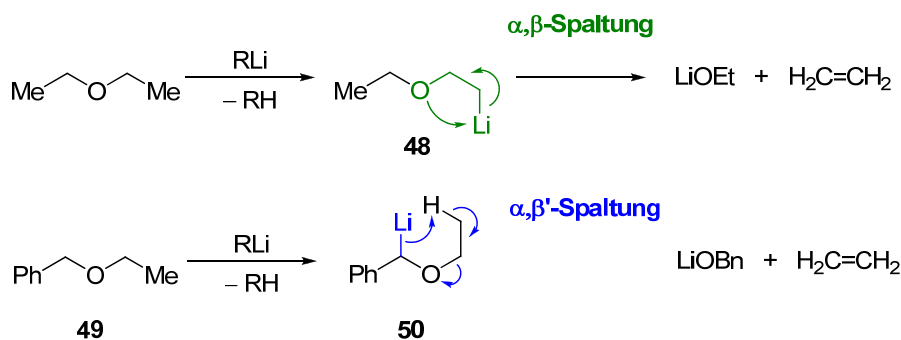
Dimethylether, der einfachste Vertreter der Klasse der Ether, reagiert mit Lithiumalkylen zunächst unter α -Lithiierung gefolgt von sofortiger Eliminierung von Lithiummethanolat und Bildung eines Methylen-Carbenoids.^[120] Dieses kann indirekt über die resultierenden Insertionsprodukte nachgewiesen werden, so entsteht beispielsweise bei Anwesenheit von Cyclohexen das Additionsprodukt Norcaran.^[125] Analog reagiert auch der unsymmetrisch substituierte *tert*-Butylmethylether.^[120]



Schema 2.19 α -Spaltung von Dimethylether durch Lithiumalkyle unter Bildung von Lithiummethanolat und Methylen-carbenoid (Nachweis über Insertionsprodukt Norcyclan **47** durch Umsetzung mit Cyclohexen).

2.3.6 β -Metallierung und –Eliminierung etherischer Lösungsmittel

In Ethern mit längeren Alkylketten können, je nach Substitutionsmuster, zwei unterschiedliche Formen der β -Eliminierung stattfinden: Bei Diethylether oder Methyl(1-methyl)heptylether^[126] wird beispielsweise vorwiegend α,β -Spaltung beobachtet, d. h. zunächst findet eine Metallierung in β -Position zum Sauerstoffzentrum statt, welche von einer Eliminierung von Ethen und Bildung von Lithiummethanolat gefolgt wird. Benzylethylether **49** hingegen geht eine α,β' -Spaltung ein: Der Ether wird zunächst in benzylicher Position α -ständig zum Sauerstoff deprotoniert und im Folgenden über eine Abstraktion des β -Protons der Ethylgruppe, also über das Sauerstoffzentrum in den anderen Substituentenarm hinweg, ebenfalls Ethen eliminiert und Lithiumbenzylat gebildet (Schema 2.20).^[127]

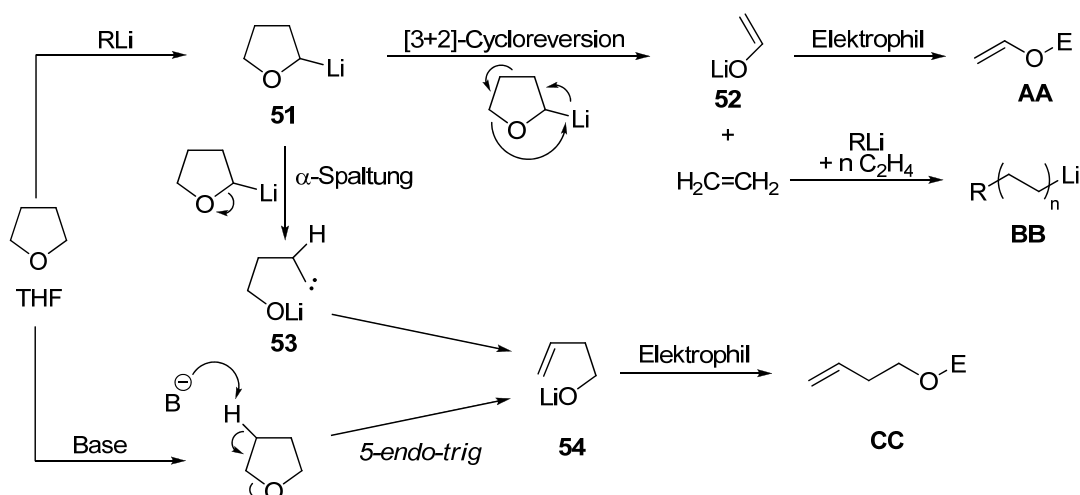


Schema 2.20 Gegenüberstellung von α,β - und α,β' -Spaltung am Beispiel von Diethyl- und Benzylethylether.

Wie nahe die beiden möglichen Reaktionspfade der α - und β -Lithiierung für Diethylether liegen und wie sehr sich daraus schon durch kleine Effekte die Konkurrenz zwischen den beiden möglichen daraus erfolgenden Eliminierungsrouten bestimmen lässt, zeigen Isotopenmarkierungsexperimente: Wird ausschließlich α -deuterierter Diethylether mit Lithiumalkylen umgesetzt, so wird selektiv das Auslaufen von α,β -Spaltung beobachtet, das β -deuterierte Derivat hingegen geht vorwiegend α,β' -Spaltung ein.^[128] Grund hierfür ist der primäre kinetische Isotopeneffekt des Deuteriums, der die Spaltung von β -deuteriertem Diethylether um den Faktor vier bis fünf verlangsamt.^[129]

2.3.7 α -Metallierung und Cycloreversion cyclischer Ether

THF, eines der gebräuchlichsten Lösungsmittel für Lithiumalkyle, reagiert mit diesen bei höheren Temperaturen hauptsächlich unter α -Metallierung und darauf aufbauend unter einer [3+2]-Ringöffnungsreaktion, bei der Vinylalkoholat und Ethen gebildet wird.^[130] Weiterhin können länger-kettige Ethen-Insertionsprodukte in überschüssige Lithiumalkyl-Spezies detektiert werden.^[131]

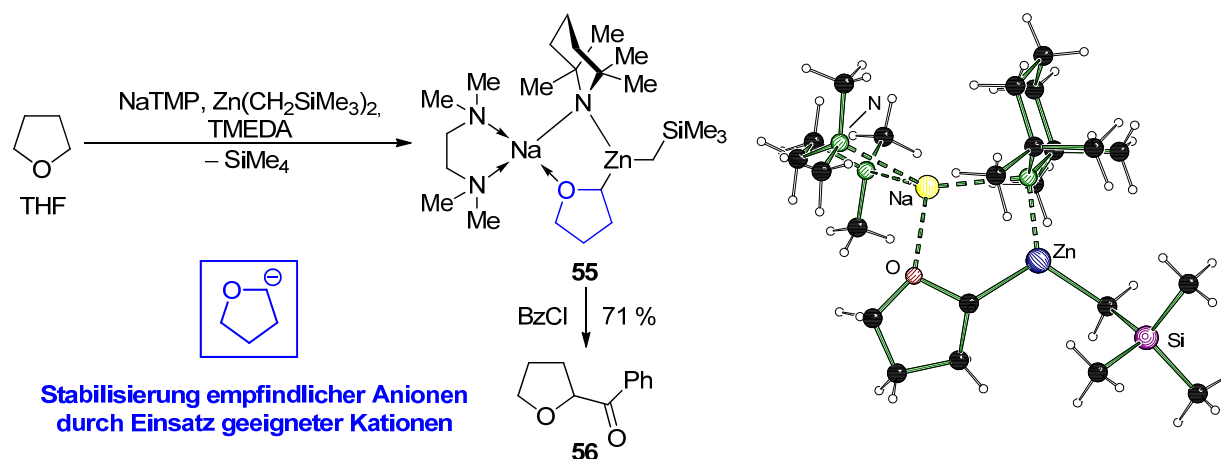


Schema 2.21 Spaltung von THF durch Lithiumalkyle bzw. Lithiumalkyl/Additiv-Mischungen nach *Clayden et al.*

Die Empfindlichkeit von etherischen Lösungsmitteln gegenüber Lithiumalkylen wird in verstärktem Maß auch gegenüber den höheren Metallalkylen festgestellt. So konnte beispielsweise *P. Schorigin* bereits 1910 die Zersetzung von Diethylether von *in situ* hergestelltes Ethylnatrium feststellen.^[132] In Analogie zu den Lithiumalkylen verläuft auch diese Reaktion unter β -Eliminierung von Natriumethanolat und Abspaltung von Ethen.

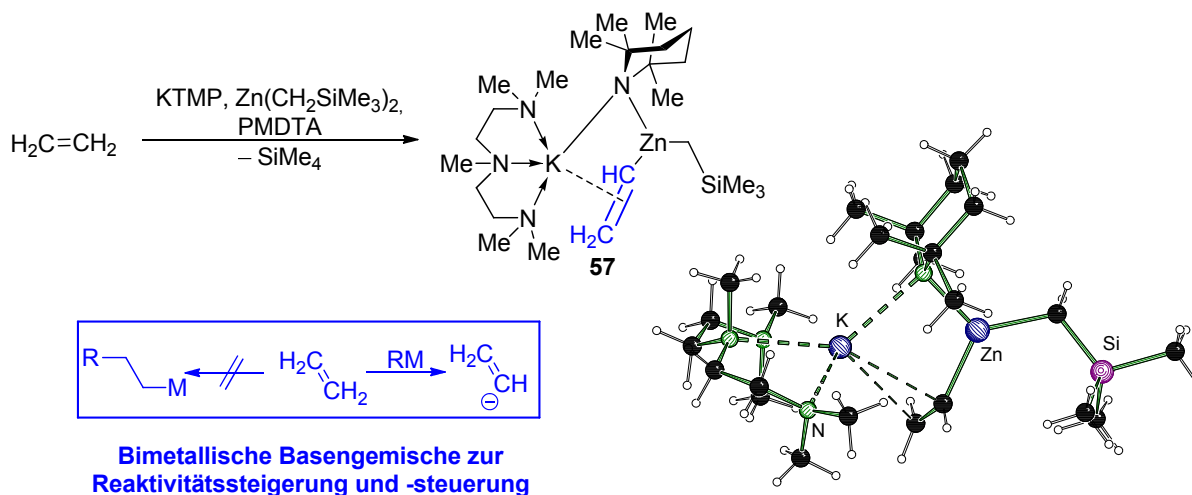
2.3.8 Stabilisierung von α -metallierten cyclischen Ethern

α -metallierte cyclische Ether vom Typ **51** konnten bis vor kurzem noch nicht erfolgreich isoliert werden. Erst 2009 gelang es der Arbeitsgruppe um *Mulvey*, mit Hilfe eines bimetallichen Systems auf Natrium/Zink-Basis α -metalliertes THF zu stabilisieren und strukturell zu charakterisieren. Zum Einsatz bei der Metallierung von THF und Stabilisierung des resultierenden anionischen Fragments kam die Dreikomponentenmischung aus NaTMP/TMEDA/ $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$. Formell handelt es sich bei der isolierten Spezies **55** allerdings nicht um ein Natriumorganyl, sondern um eine Mischung aus Natriumamid und unsymmetrischem Zinkorganyl (Schema 2.22).^[133] Das Alkalimetall Natrium dient hierbei zur Vermittlung der Metallierung, während das weichere Zink letztendlich als stabilisierendes Gegenkation für das α -Tetrahydrofurananion wirkt. Unter Nutzung derselben Basenmischung geht auch Tetrahydropyran (THP), das sechsgliedrige Analogon von THF, selektiv eine α -Metallierung unter Ausbleiben einer Ringöffnung ein.



Schema 2.22 Links: α -Metallierung von THF mittels NaTMP/TMEDA/ $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ unter Erhalt der cyclischen Struktur und Konversion des α -Anions mit dem Elektrophil Benzoylchlorid. Rechts: Molekülstruktur der resultierenden Natriumamid-Zinkalkyl-Mischverbindung **55**.^[17]

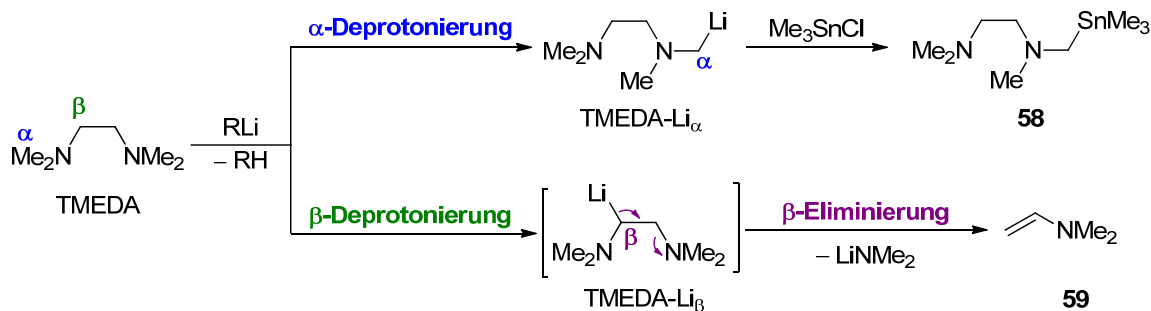
Unter Nutzung des Prinzips der bimetallichen Deprotonierungsgemische gelang der Arbeitsgruppe von *Mulvey* außerdem die selektive Deprotonierung von Ethen mit Hilfe des Systems KTMP/PMDTA/ $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$. Reine Alkalimetallorganyle hingegen gehen mit Ethen ausschließlich Additionsreaktionen ein, anstatt es zu deprotonieren.^[17,133]



Schema 2.23 Links: Metallierung von Ethen mittels KTMP/PMDTA/ $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$. Rechts: Molekülstruktur der resultierenden Kaliumamid-Zinkalkyl-Mischverbindung **57**.^[17]

2.3.9 Metallierung von Amin-Additiven

In Analogie zu etherischen Lösungsmitteln können in Abwesenheit reaktiverer Substrate auch Amine wie z. B. TMEDA von Lithiumalkylen metalliert und gegebenenfalls zersetzt werden.^[134] Die Metallierung von TMEDA kann durch Alkylolithiumreagenzien in unpolaren Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen ablaufen und verläuft nicht einheitlich: Es werden sowohl die Methylgruppen als auch die Ethylenbrücke metalliert – die Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen *n*-Butyllithium resultiert hauptsächlich in der Metallierung der Ethylenbrücke, während die sterisch anspruchsvolleren Reagenzien *iso*-Propyllithium und *tert*-Butyllithium eher die Lithiierung der Methylgruppen zur Folge haben. In jedem Fall lassen sich jedoch Produkte beider Regioselektivitäten feststellen. Während die α -Deprotonierung der Methylgruppen in einer stabilen lithiierten Spezies resultiert, die sich in guten Ausbeuten mit Elektrophilen zu Verbindungen vom Typ **58** umsetzen lässt, ist das Intermediat, welches durch die Deprotonierung der Ethylenbrücke gebildet wird, nicht stabil. Auch hier läuft eine sofortige β -Eliminierung von LiNMe_2 und der Bildung des Vinyltrimethylamin **59** ab (Schema 2.24).^[135]

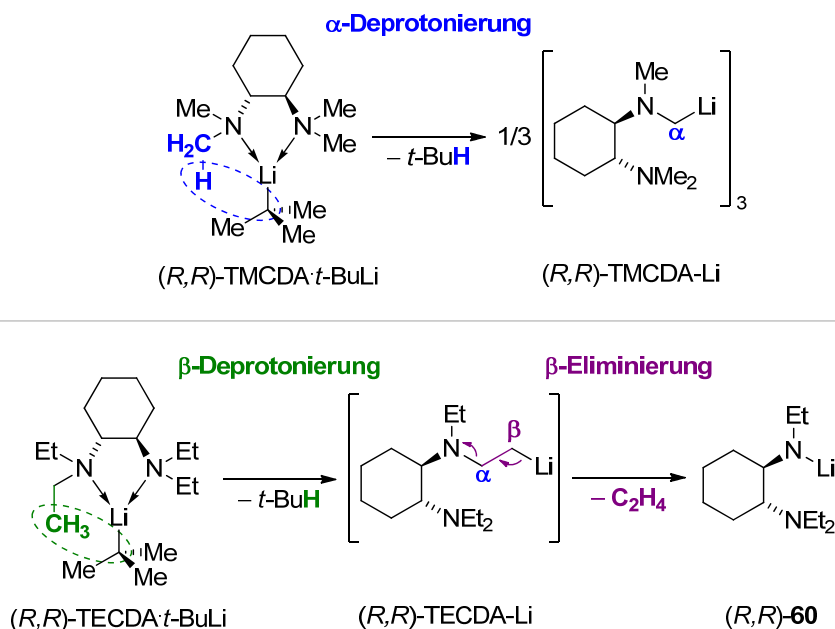


Schema 2.24 Uneinheitliche Metallierung von TMEDA durch Alkylolithiumreagenzien nach Köhler *et al.*^[135]

Die Lithiierung des TMEDA-verwandten TMMDA mit *t*-BuLi in Hexan resultiert nach 3 d Aufbewahrung bei RT gemäß Ergebnissen von *H. Karsch* sogar in einer glatten Dilithiierung des Substrats. Die Lithiierung findet hierbei selektiv an den Methylgruppen und nicht an der Methylenbrücke zwischen beiden Stickstoffen statt.^[136]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden umfassende Untersuchungen zur Deprotonierung einiger tertiärer Amine durch *V. H. Gessner* durchgeführt.^[27] Wie das achirale Analogon TMEDA lässt sich auch (*R,R*)-TMEDA durch starke Alkylolithiumbasen deprotonieren. Im Gegensatz zu TMEDA findet die Lithiierung allerdings selektiv in α -Stellung an den Methylgruppen statt. Der so erhaltene α -lithiierte TMEDA-Baustein ermöglicht eine reichhaltige Folgechemie, wie weitere Folgearbeiten von *V. H. Gessner* belegen.^[51] Auch die Methylgruppen von PMDTA, dem dreizähligen Pendant von TMEDA können von Lithiumalkylen deprotoniert werden: Es findet in diesem Fall zwar kein Angriff der Ethylenbrücken statt, allerdings kann je nach Verwendung verschiedener Lithiumalkyle die Regioselektivität beeinflusst werden und entweder bevorzugt die äußeren oder die mittleren Methylgruppen deprotoniert werden.

Wird statt einem methylierten Diaminligand wie TMEDA ein ethyliertes Analogon wie TEEDA oder (*R,R*)-TECDA verwendet, so findet wie in Schema 2.25 verdeutlicht statt einer α - eine selektive β -Deprotonierung der Ethylgruppe statt, der eine sofortige Eliminierung von Ethen und Bildung des entsprechenden Lithiumamids vom Typ (*R,R*)-**60** folgt – genau wie die analogen β -lithiierten Ether erweisen sich β -lithiierte Amine also in Abwesenheit weiterer Stabilisierungseffekte als nicht stabil.^[51]



Schema 2.25 α -Metallierung von (*R,R*)-TMEDA und β -Lithiierung von (*R,R*)-TECDA gefolgt von β -Eliminierung.

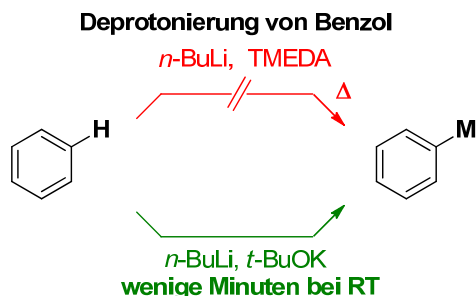
Anhand der Isolierung von Prälithierungs-Addukten wie [(*R,R*)-TMEDA·*t*-BuLi] oder [(*R,R*)-TECDA·*t*-BuLi] konnte die Wichtigkeit des CIPE-Prinzips für die beobachtete Selektivität und Aktivierungsbarriere der nachfolgenden Metallierung belegt werden: Die räumliche Lage

der Alkylgruppe des Aminliganden in Bezug auf das carbanionische Zentrum des koordinierten Alkylolithiumreagenz bestimmt die Höhe der energetischen Barriere für die Abstraktion der entsprechenden Protonen.^[137]

2.4 Mehrkomponentenmischungen in der Metallorganik

2.4.1 Die „Lochmann-Schlosser-Base“

In den 1960er Jahren entdeckten unabhängig voneinander *M. Schlosser* und *L. Lochmann* die aktivierende Wirkung der Beimischung von Kalium-*tert*-butylat auf die Metallierungseigenschaften von *n*-Butyllithium.^[13,138] Letzteres ist in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt stabil. Erst bei Kochen der Mischung unter Rückfluss über mehrere Stunden werden Spuren von Phenyllithium gebildet. In Gegenwart von TMEDA beträgt der Umsatz der Metallierung zu Phenyllithium nach 3 h bei Raumtemperatur etwa 60%.^[139] Eine *n*-BuLi-Lösung mit substöchiometrischen Anteilen von *t*-BuOK hingegen ist in der Lage, das Lösungsmittel Benzol schon nach wenigen Minuten annähernd stöchiometrisch zu metallieren. Die Reaktivitätssteigerung wirkt sich auch auf die Metallierung benzyliischer Positionen aus, was z. B. die milde und effiziente Deprotonierung von Toluol oder Diphenylmethan durch das „LICKOR“-System möglich macht.

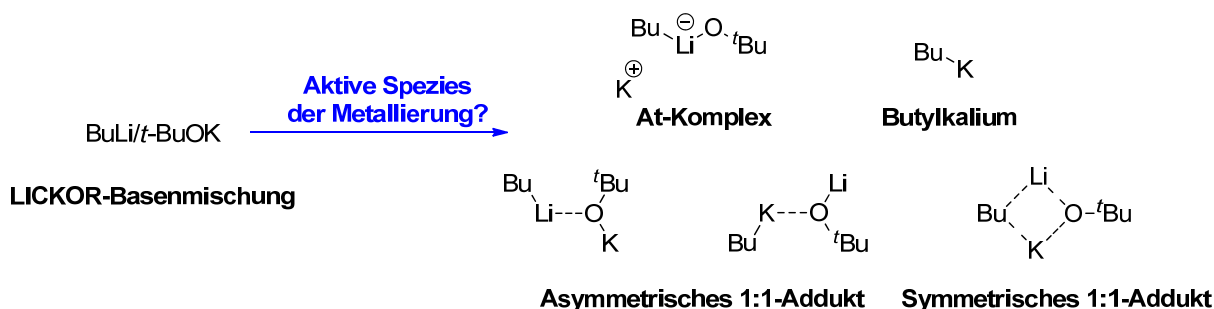


Schema 2.26 Deprotonierung von Benzol: Kinetische Hemmung der Metallierung durch *n*-BuLi/TMEDA (oben) und glatte Metallierung durch *n*-BuLi/*t*-BuOK (unten).^[13]

Basierend auf den Pionierarbeiten von *Schlosser* und *Lochmann* hat sich die LICKOR-Base in der Metallierung einer Vielzahl von Systemen bewährt: Sie macht die glatte Deprotonierung von C–H-Funktionen sehr niedriger Acidität (pK_s-Bereich 35–50, vgl. Tab. 2.1) möglich und ist deswegen zu einem Standard-Instrument im Bereich der Organometallchemie avanciert, um Systeme zu metallieren, deren Deprotonierung mit reinen Lithiumalkylen nicht oder nur schwer möglich ist.^[140]

In einer Reihe von Untersuchungen wurde versucht, die Identität der reaktiven Spezies der *n*-BuLi/*t*-BuOK-Mischung aufzuklären, die für die erhöhte Reaktivität verantwortlich ist. Eine Reihe von Möglichkeiten, die in der Literatur bereits formuliert und diskutiert wurden, sind in Schema 2.27 zusammengefasst.

Neben der Möglichkeit eines At-Komplexes mit einem „nackten“ Kaliumgegenion und asymmetrischen bzw. symmetrischen *n*-BuLi/*t*-BuOK-Addukten deuten einige experimentelle Befunde auf die Bildung einer Kaliumalkyl-Spezies hin: So beobachteten *Lochmann* und *Lím*, dass sich beim Rühren einer Hexan-Suspension von Butyllithium und verschiedener Kaliumalkoholate ein Niederschlag bildete, dessen Hauptbestandteil von Butylkalium gebildet wurde.^[141]



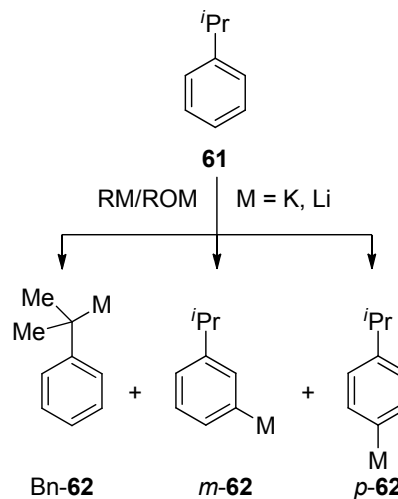
Schema 2.27 Mögliche reaktive Spezies, die aus der LICKOR-Mischung gebildet werden können.^[13b]

Andererseits konnte *Schlosser* belegen, dass die Verwendung von *n*-BuLi/*t*-BuOK oder reinem Butylkalium unterschiedliche Produktverteilungen bei der Metallierung von Cumol zur Folge haben (vgl. Tab. 2.3).^[13b]

Tab. 2.3 Regioselektivität der Metallierung von Cumol mit verschiedenen Deprotonierungsreagenzien.

| Mischung | Pentan ^a | | THF ^b | |
|---|---------------------|--------------|------------------|--------------|
| | Ausbeute | Bn : m : p | Ausbeute | Bn : m : p |
| MeLi/ <i>t</i> -BuOK | 2% | 42 : 33 : 25 | - | - |
| <i>n</i> -BuLi/ <i>t</i> -BuOK | 39% | 16 : 38 : 44 | 16 % | 5 : 63 : 32 |
| <i>s</i> -BuLi/ <i>t</i> -BuOK | 24% | 35 : 26 : 39 | 8 % | 4 : 63 : 33 |
| <i>t</i> -BuLi/ <i>t</i> -BuOK | 24% | 27 : 42 : 31 | 11 % | 5 : 63 : 32 |
| <i>n</i> -BuLi/ <i>n</i> -PrOK | 23% | 16 : 48 : 28 | 3 % | 3 : 64 : 33 |
| <i>n</i> -BuLi/ <i>i</i> -PrOK | 34% | 15 : 46 : 39 | 11 % | 6 : 63 : 31 |
| <i>n</i> -BuLi/ <i>i</i> -Pr ₂ NOK | 28% | 35 : 37 : 28 | 3 % | 3 : 78 : 19 |
| “LPL“-Feststoff ^c | 38% | 14 : 39 : 43 | 9 % | 10 : 61 : 29 |
| <i>n</i> -BuK | 14% | 31 : 39 : 30 | 8 % | 18 : 53 : 39 |
| (TMS)CH ₂ K | 42% | 14 : 54 : 32 | 45 % | 99 : 1 : 0 |

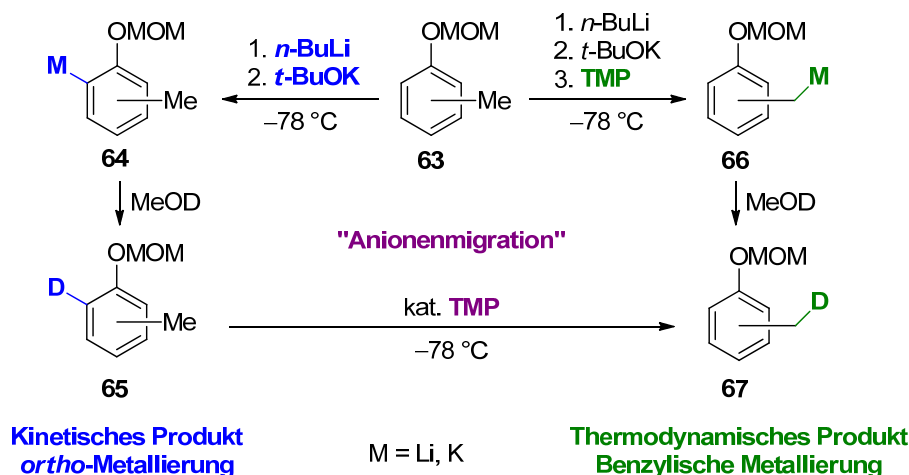
Reaktionsbedingungen: ^a 5 h, RT ^b 3 h, -50 °C ^c Niederschlag, der durch Rühren von *n*-BuLi/*t*-BuOK in Hexan gebildet wurde.^[141]



Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Beschaffenheit der aktiven Spezies des LICKOR-Systems komplexer ist und eine Reduzierung auf ein reines „Kaliumalkyl-Äquivalent“ eine zu starke Vereinfachung darstellt, um die Reaktivität der Schlosser-Lochmann-Base korrekt zu beschreiben.

2.4.2 Anionenwanderungen durch ternäre Deprotonierungsmischungen

In der Arbeitsgruppe von *D. O'Shea* gelang es unter Verwendung eines Drei-Komponenten-Systems basierend auf der Erweiterung der klassischen *n*-BuLi/*t*-BuOK-Mischung durch das sterisch anspruchsvolle Amin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP),^[142] das Metallierungsverhalten von OMOM-substituierten Toluol-Derivaten (OMOM = Methoxymethylether) entscheidend zu beeinflussen (vgl. Schema 2.28).



Schema 2.28 Von *O'Shea* und *Fleming* entwickeltes Metallierungsprotokoll zur regioselektiven Metallierung von OMOM-substituierten Toluolderivaten; links: *ortho*-Metallierung mit *n*-BuLi/*t*-BuOK, rechts: benzyliche Metallierung mit *n*-BuLi/*t*-BuOK/TMP.

Gängige Deprotonierungsreagenzien wie *n*-BuLi oder die Schlosser-Base reagieren mit diesen Substraten exklusiv unter *ortho*-Metallierung (**64**); zwar ist die Deprotonierung in der Mesomerie-stabilisierten benzyliche Position thermodynamisch (**66**) begünstigt, jedoch offenkundig kinetisch gehemmt.

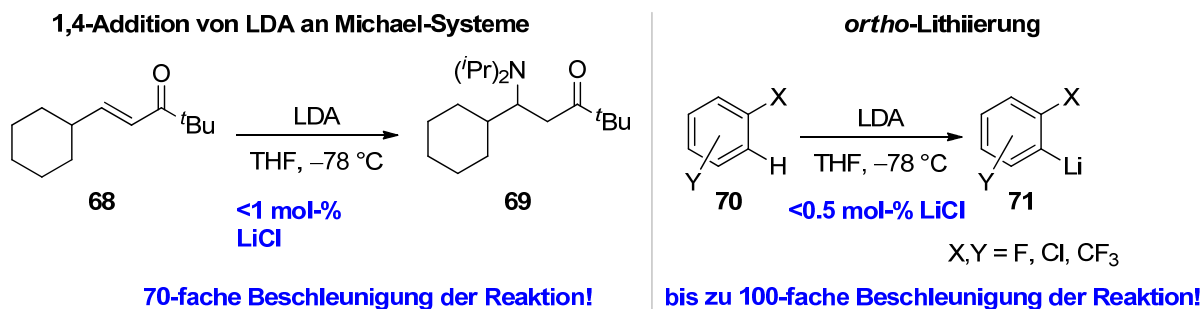
Fügt man der Basenmischung *n*-BuLi/*t*-BuOK jedoch katalytische Mengen von TMP zu, so kann bereits bei -78 °C eine „Anionenmigration“ von der *ortho*- zur benzylich metallierten Spezies beobachtet werden (vgl. Schema 2.28).^[143]

Neben der OMOM-Gruppe können auch eine Reihe weiterer dirigierender Gruppen als Substituenten eingesetzt werden. Auf diesem Weg gelang es erstmals, für diese Substanzklasse von mit dirigierenden Gruppen substituierten Toluolderivaten eine Metallierungs-/Funktionalisierungsroutine in benzylicher Position zu erschließen.

2.4.3 „Salzeffekt“ von Lithiumhalogeniden in metallorganischen Reaktionen

Die Beimischung von Alkalimetallhalogeniden in Organometallreagenzien hat in vielen Fällen nicht zu unterschätzende Effekte auf die Reaktivität der entsprechenden Mischungen. Der „Salzeffekt“ ist insofern eine Erweiterung des von *Schlosser* erforschten Superbasen-Konzepts und ebenfalls Gegenstand intensiver aktueller Forschungen.^[16]

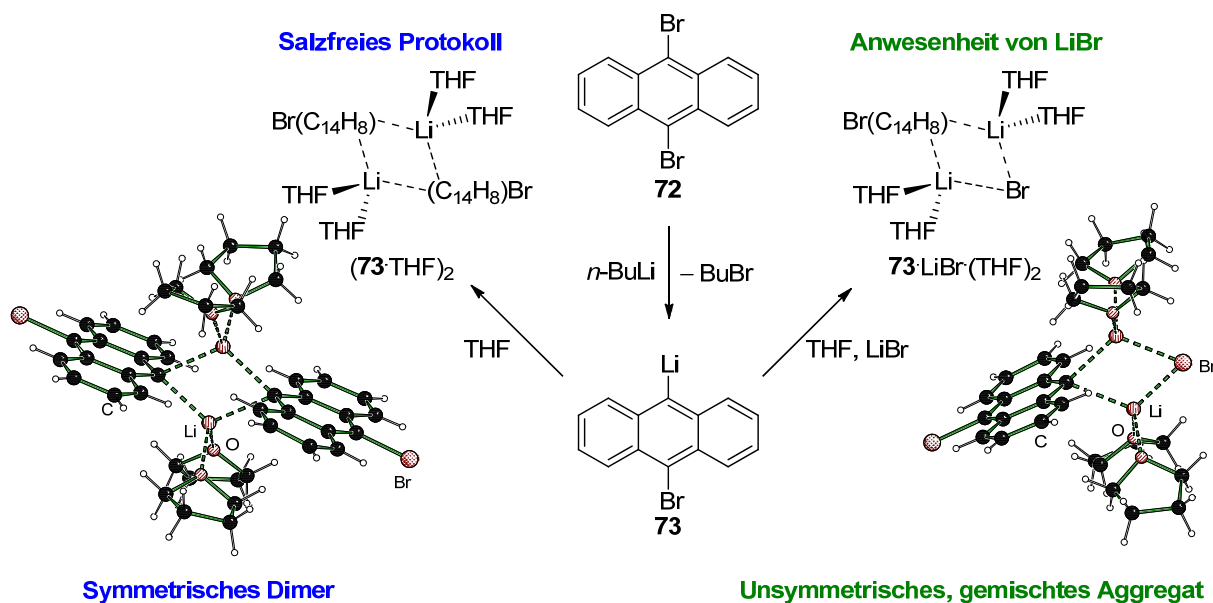
Die Arbeitsgruppe von *D. Collum* hat im Rahmen kinetischer Studien festgestellt, dass schon die Beimengung von geringen Mengen an Lithiumchlorid in THF-Lösungen der häufig eingesetzten Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) drastisch die Reaktionsgeschwindigkeit z. B. bei Additionsreaktionen oder Halogen-Metall-Austauschreaktionen erhöht (Schema 2.29). *Collum* postuliert hierbei gemischte Aggregate oder At-Komplexe als für die erhöhte Reaktivität verantwortliche Spezies. Aus diesen unsymmetrischen Aggregaten können leichter monomere, hochreaktive LDA-Fragmente freigesetzt werden.^[144]



Schema 2.29 Beispiele für Reaktionsbeschleunigung in Anwesenheit von LiCl: 1,4,-Michael-Addition (links) und *ortho*-Lithiierung (rechts) durch LDA.

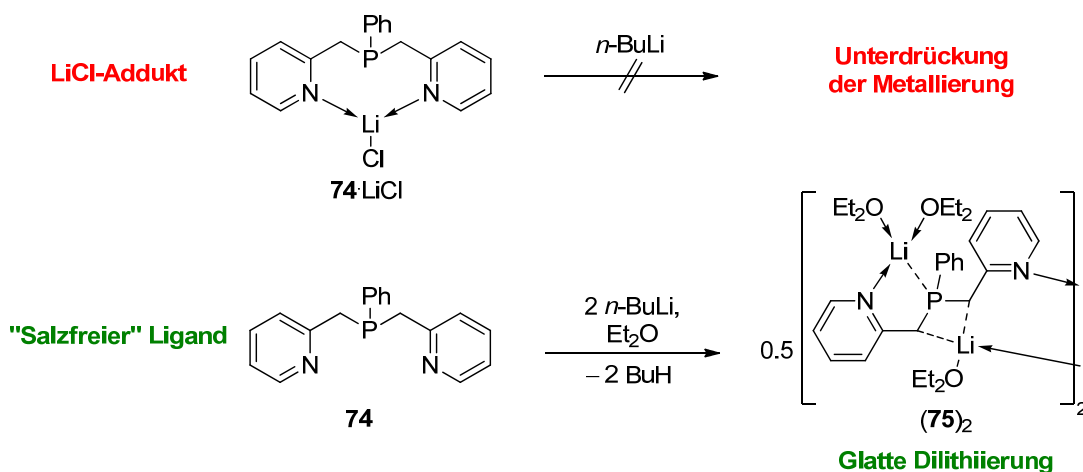
Mittels einer Kombination von (DOSY)-NMR/DFT-Studien konnten 2010 *Maddaluno et al.* belegen, dass die Anwesenheit von Lithiumchlorid einen entscheidenden Einfluss auf die Deaggregation von Methyllithium ausübt: So ist die aus tetramerem (MeLi·THF)₄ und (LiCl·THF)₂ in THF gebildete Gleichgewichtsspezies ein unsymmetrisches, dinucleares (MeLi·LiCl)-Aggregat. Dieses vermutliche Tris-THF-Solvat enthält ein monomeres Methyllithium-Fragment.^[144]

Ein kürzlich publiziertes Beispiel aus der Arbeitsgruppe von *D. Stalke* belegt die Wichtigkeit des Salzeffekts für Organolithiumverbindungen auch anhand von strukturellen Untersuchungen im Festkörper: Die Lithiierung von 9,10-Dibromanthracen **72** in THF oder DME mit *n*-Butyllithium resultiert je nachdem, ob unter salzfreien Bedingungen oder in Anwesenheit von Lithiumbromid gearbeitet wird, in der Bildung des symmetrischen „salzfreien“ Dimers (**73**·THF)₂ oder dem unsymmetrischen gemischten Aggregat **73**·LiBr·(THF)₂ (vgl. Schema 2.30).^[145]



Schema 2.30 Einfluss des Salzeffekts auf die Struktur von Anthracenyllithium-Aggregaten: Aufbrechen eines symmetrischen Dimers zu einem unsymmetrischen, gemischten Aggregat durch LiBr nach *Stalke et al.*^[145]

Neben den beschriebenen reaktivitätssteigernden Einflüssen existieren allerdings auch „Salzeffekte“, die Reaktionen in der Metallorganik inhibieren. Beispielsweise kann das Lithiumchlorid-Addukt des dreizähligen Liganden $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{Py})_2$ **74** nicht mit Alkylolithiumreagenzien an den Phosphor-ständigen Methylengruppen deprotoniert werden, da die potenziell zur Vorkomplexierung des Metallorganyls zur Verfügung stehenden Gruppen schon das Lithiumkation des Salz chelatisieren.^[146]



Schema 2.31 Inhibierender Salzeffekt von LiCl bei der Deprotonierung des Phosphan-Chelatliganden **74**.^[147]

Erst der salzfreie Ligand kann schnell und effizient mit einem doppelten Überschuss Butyllithium direkt dilithiert werden (Schema 2.31).^[147]

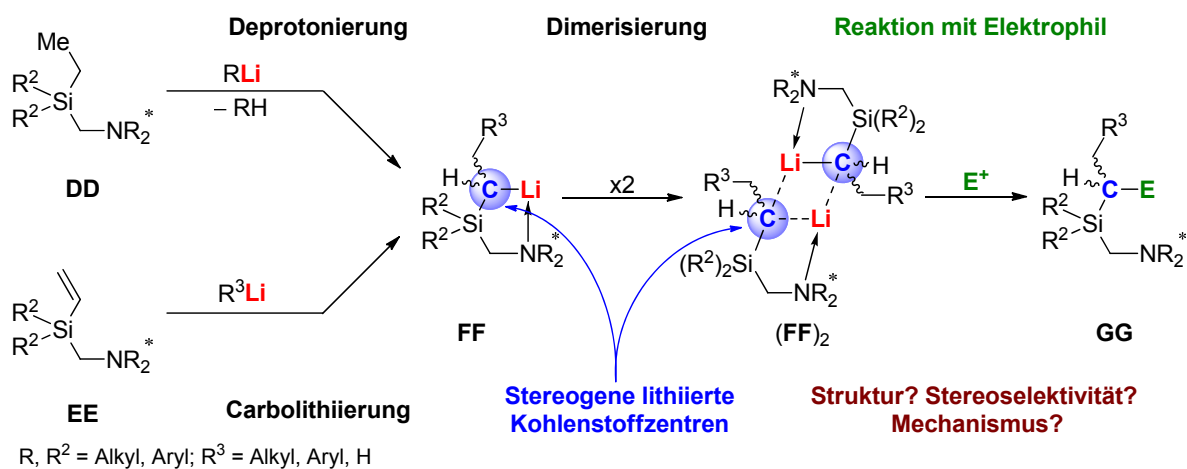
3 Zielsetzung

Ein zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit war die Studie von funktionalisierten Organolithiumverbindungen bzw. im Allgemeinen von Alkalimetallorganen. Im ersten Teil lag der Augenmerk hierbei auf silylierten Carbanionen, an denen Fragestellungen zur Stereoselektivität von Umsetzung und Weiterreaktion aufgeklärt werden sollten. Ein zweiter zentraler Teil dieser Arbeit sollte sich mit der Metallierung von Allyl- und Aralkylaminen befassen und Studien zur Struktur, Reaktivität und Stabilität dieser Systeme beinhalten.

Reaktivität dimerer diastereomerenangereicherter silylierter Organolithiumreagenzien

Chirale Organolithiumverbindungen spielen mittlerweile eine wichtige Rolle als hochreaktive Basen oder Nucleophile in der stereoselektiven synthetischen Chemie. Allerdings ist zum rationalen Einsatz und Aufbau von Lithiumalkylen in der stereoselektiven Synthese eine genaue Kenntnis ihrer Struktur- und Reaktivitätsbeziehung von Nöten, um beobachtete Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten zu verstehen und gezielt nutzen zu können. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, in denen der metallierte Kohlenstoff selbst stereogen ist und in dem deswegen die selektive Konfigurationseinstellung an diesem labilen Stereozentrum zum Ziel wird.

Die Tendenz von lithiumorganischen Verbindungen zur Aggregation sorgt dafür, dass Lithiumalkyle häufig jedoch nicht als Monomere, sondern beispielsweise als Dimere vorliegen, was die Beschreibung und Vorhersage der resultierenden Reaktivität verkompliziert. Aus diesem Grund war ein zentrales Ziel dieser Arbeit, zum einen einen Zugang zur Darstellung geeigneter Modellsysteme für die Studie dimerer chiraler Alkylolithiumreagenzien zu finden und im Weiteren die Stereoselektivität ihrer Transformation zu untersuchen und aufzuklären (Schema 3.1).



Schema 3.1 Stereoselektiven Darstellung und weitere Umsetzung von chiralen dimeren silylierten Alkylolithiumverbindungen.

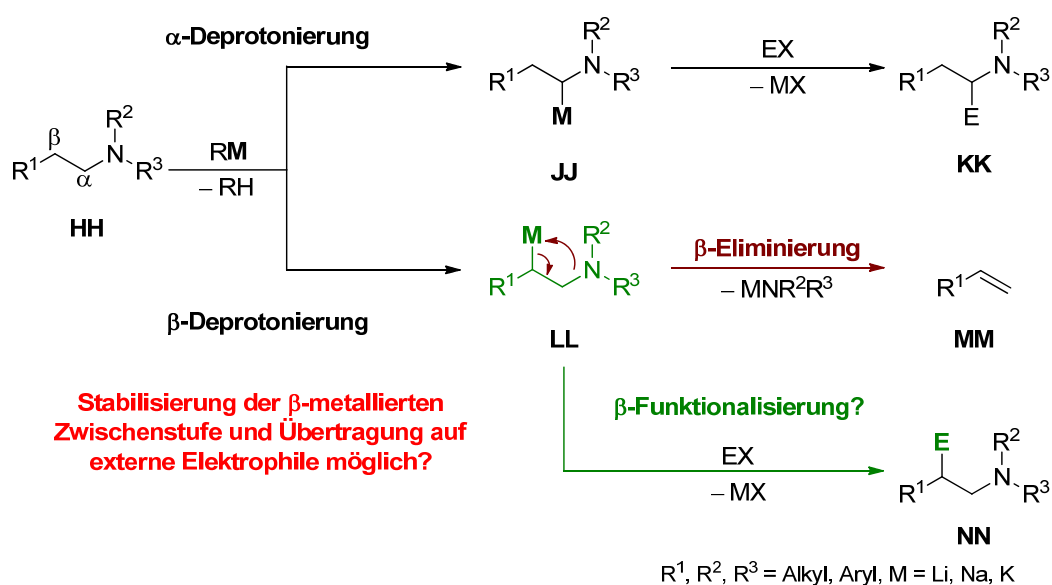
Silicium-substituierte chirale Alkylolithiumverbindungen haben sich bereits über den eigenen Arbeitskreis hinaus als wertvolle Sonden für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs während Aufbau und Umsetzung stereochemisch hoch angereicherter, monomerer Lithiumorganyle bewährt. Aus diesem Grund wurden silylierte Alkylolithiumreagenzien auch für die im Rahmen dieser Arbeit bearbeiteten Aufgabenstellung im Vorfeld als geeignete Modellsysteme für die Studie stereomerenangereicherter Dimere identifiziert.

Als Zugang zu den entsprechenden diastereomerenangereicherten Dimeren sollte sowohl die diastereodifferenzierende Deprotonierung entsprechender chiral modifizierter Alkylsilane bzw. die asymmetrische Carbolithiierung von chiralen Vinylsilanen untersucht werden.

Untersuchungen zur Metallierung von Aminen

Stickstoffhaltige organische Verbindungen gehören zu den wichtigsten chemischen Substanzklassen überhaupt, weswegen ihre Funktionalisierung auch in der metallorganischen Chemie Gegenstand intensiver Forschungen ist. Die Deprotonierung von C–H-Funktionen tertiärer Amine in Nachbarschaft zum Stickstoffzentrum nimmt hierbei eine spezielle Rolle ein, da es sich hierbei meist um wenig acide Bindungen handelt, zu deren Metallierung bestimmte Vorbedingungen erfüllt sein müssen.

Vor allem die Einführung eines Metalls in β -Position zum Stickstoff stellt hierbei eine synthetische Herausforderung dar: Eine Alkylkette, die ein sehr elektropositives Metallzentrum und ein Stickstoffzentrum in 1,2-Position zueinander beinhaltet, ist dafür prädestiniert, eine 1,2-Eliminierung einzugehen und anstelle des metallierten Alkylamins zu Metallamid und Alken zu zerfallen. Obwohl β -metallierte Amine interessante Synthone darstellen, machte sie bisher diese β -Eliminierung nicht fassbar und damit synthetisch nicht nutzbar.

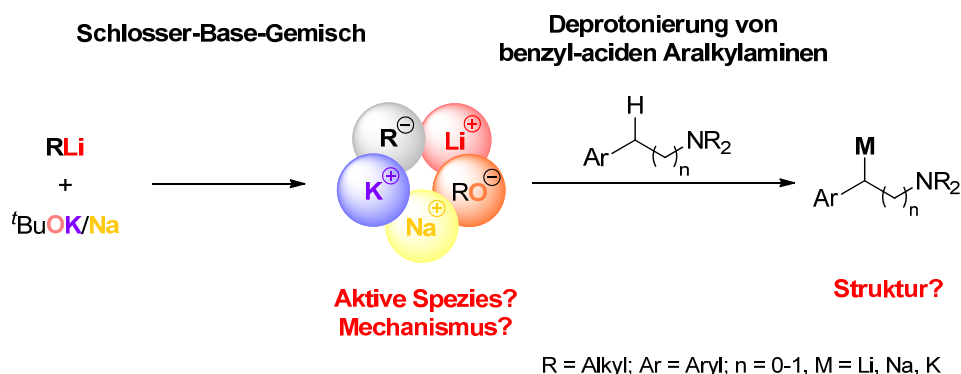


Schema 3.2 Studie verschiedener Effekte in der Metallierung tertiärer Amine.

Ein Ziel dieser Arbeit war deshalb, geeignete Metallierungsbedingungen und Stabilisierungseffekte zu untersuchen, um die β -Eliminierung in β -metallierten Aminen einzudämmen und ihre weitere Umsetzung zu gewährleisten. Da bisher außerdem kein Beispiel für stabile β -metallierte Amine strukturell charakterisiert werden konnte, war neben der Synthese vor allem die Strukturaufklärung eines entsprechenden Vertreters von zentralem Interesse. Daneben sollten außerdem auch andere potentielle Zugänge zu dieser Substanzklasse wie z. B. die Aminometallierung von Alkenen oder die Carbolithierung von Allylaminen untersucht werden.

Reaktivitätsstudien zu Schlosser-Basen-Gemischen

Die Beimischung von Alkoxiden oder Amididen der höheren Alkalimetalle zu reinen Lithiumorganylen hat in vielen Fällen eine Reaktivitätssteigerung zur Folge. Der Einsatz dieser superbasischen „LiCKOR-Gemische“ ist zwar seit der Beschreibung durch *M. Schlosser* ein etabliertes Instrument in der synthetischen metallorganischen Chemie, allerdings existieren bisher wenige systematische theoretische Studien zum Ablauf von Schlosser-Basen-vermittelten Metallierungsreaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb ein Beitrag zum Verständnis der Wirkweise der Schlosser-Base an Hand der Reaktion mit Aralkylaminen geleistet werden.



Schema 3.3 Untersuchungen zur Reaktivität von Schlosser-Basen-Gemischen gegenüber Aralkylaminen.

Insgesamt sollten im Rahmen dieser Arbeit neben der klassischen Synthesechemie vor allem die Strukturaufklärung zentraler metallorganischer Intermediate und die quantenchemische Beschreibung der studierten Reaktionen im Vordergrund stehen und zu ihrem Verständnis herangezogen werden.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Lithiierung von (Aminomethyl)ethylsilanen

Die Funktionalisierung mit zur Vorkoordination von Lithiumalkylen befähigten Gruppen wie z. B. (Aminomethyl)-Seitenarmen ist gemäß dem CIP-Effekt eine zentrale Voraussetzung für die effiziente α -Deprotonierung von Silicium-ständigen Alkylgruppen, da nur durch die Vorkoordination die Herstellung einer räumlichen Nähe zwischen Alkylsiliumreagenz und zu deprotonierendem α -Kohlenstoff und damit eine ausreichende Reaktivität gewährleistet werden kann. Während in der Literatur jedoch zahlreiche Beispiele zur Deprotonierung von Methylgruppen^[94b] sowie Propargyl-^[21a] Allyl-,^[21b,c] Benzyl-,^[21d,e] und (Trimethylsilyl)methylgruppen^[22a] in α -Position zu Siliciumzentren existieren, ist die erfolgreiche Deprotonierung längerer Alkylseitenketten in Silanen nicht literaturbekannt.

4.1.1 Darstellung der Edukte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche (Aminomethyl)ethylsilane dargestellt (Abb. 4.1): **76** als einfachster Vertreter mit nur einer Koordinationsstelle im Henkel sowie **77** mit einer verzweigten Bis(2-methoxyethyl)amin-Funktion (BMEA) im Seitenarm, die drei mögliche Koordinationsstellen aufweist. Außerdem wurden die beiden Verbindungen (*S*)-**27** und (*R,R*)-**78** als chirale Silane mit stereochemisch reinen, zweizähligen Seitenarmen synthetisiert (SMP bzw. TMCD) (Abb. 4.1).

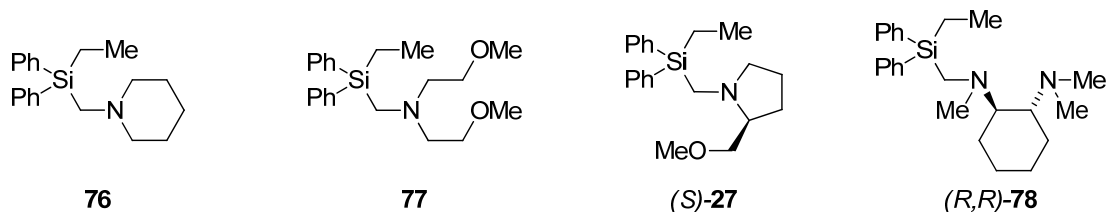
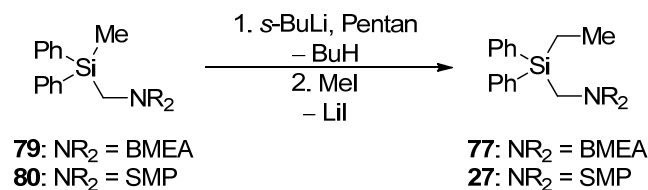


Abb. 4.1 Vier im Rahmen dieser Arbeit untersuchte (Aminomethyl)ethylsilane mit unterschiedlichen Aminen im Henkel: **76**, **77**, (*S*)-**27** und (*R,R*)-**78**.

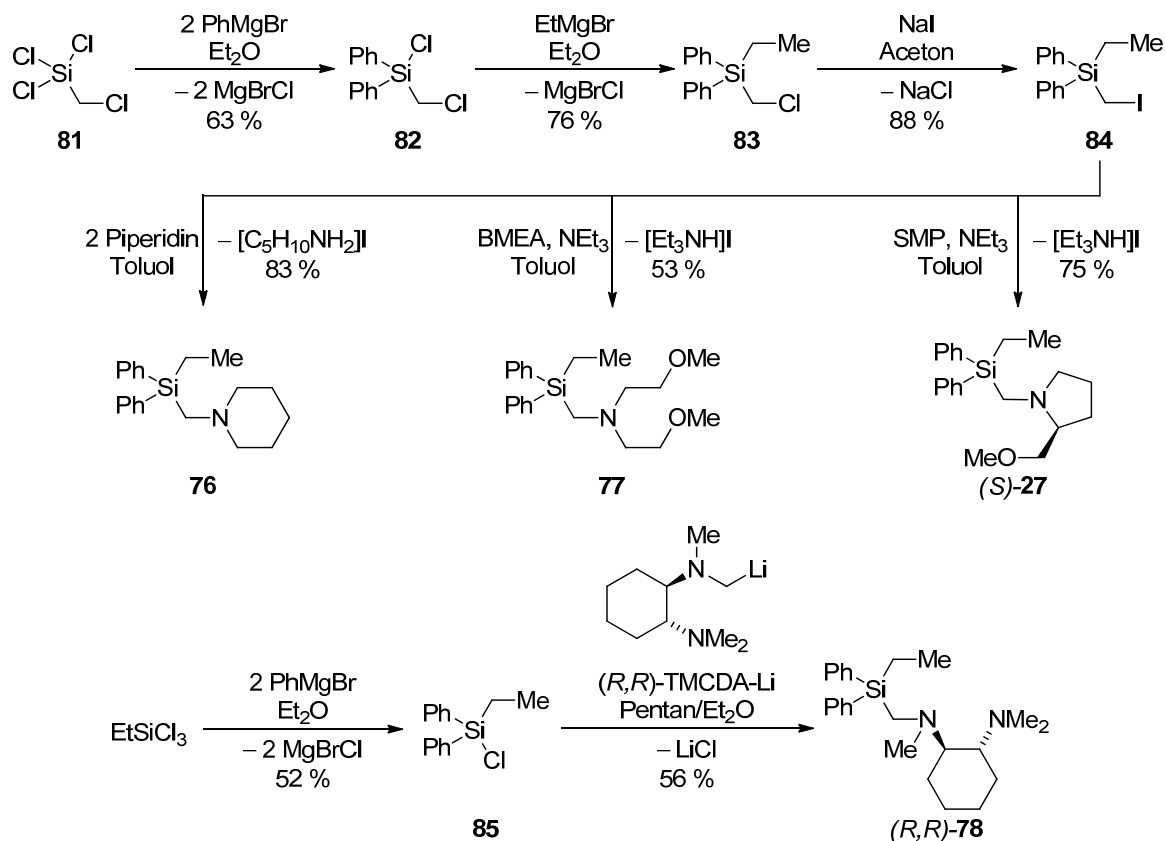
Die Verbindungen **77** und (*S*)-**27** wurden bereits im eigenen Arbeitskreis ausgehend von den entsprechenden Methylsilanen von *B. C. Abele*^[93] und *K. Lehmen*^[97] synthetisiert. Hierzu wurde an den Methylverbindungen zunächst die Methylgruppe mit *sec*-Butyllithium deprotoniert und im Anschluss durch Reaktion mit Iodmethan zur Ethylkette verlängert (vgl. Schema 4.1).



Schema 4.1 Syntheseroute der Ethylsilane **77** und (*S*)-**27** ausgehend von den entsprechenden Methylsilanen **79** und (*S*)-**80** nach Abele und Lehmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch auf diesen Syntheseweg zu Gunsten einer anderen Route verzichtet: Durch die Einführung von zwei Phenylgruppen gefolgt von einer Ethylgruppe an Trichlor(chlormethyl)silan **81** mittels Grignard-Reaktionen wurde Ethyl(chlormethyl)diphenylsilan **82** dargestellt. Im Anschluss wurde durch eine Finkelsteinreaktion die Chlormethyl- in eine reaktivere Iodmethylgruppe überführt. Der Vorteil dieser Route liegt zum einen im Ausschließen von Spuren von Methylsilanen aus der Synthese, zum anderen in der divergenten Reaktionsführung, die von der resultierenden Verbindung Ethyl(iodmethyl)diphenylsilan **84** möglich ist.

Die ersten drei Ethylsilane wurden dementsprechend durch Aminierung von **84** mit den entsprechenden sekundären Aminen Piperidin, BMEA und SMP dargestellt. (*R,R*)-**78** hingegen wurde mittels Kupplung von lithiiertem TMCDAs mit Chloretyldiphenylsilan **85** erhalten (Schema 4.2).



Schema 4.2 Syntheseroute der vier Ethylsilane **76**, **77**, (*S*)-**27** und (*R,R*)-**78**.

4.1.2 Struktur von (Aminomethyl)diphenylsilanen

Durch die sukzessive Einführung sterisch anspruchsvoller, starrer Substituenten am Siliciumzentrum von Silanen lässt sich letztendlich die Kristallinität des freien Silans erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass diese Grenze im Fall von zwei Phenylgruppen und einem [(*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidinomethyl]-Seitenarm überschritten wird, so dass bei den Silanen (*S*)-**80** und (*S*)-**27** im hochreinen Zustand schon bei Lagerung knapp unter Raumtemperatur eine langsame Kristallisation einsetzt. Die Strukturen der entsprechenden Silane sind in Abb. 4.2 dargestellt.

Die Silane kristallisieren aus Et₂O/Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein vollständiges Molekül und die Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Bei beiden Verbindungen nehmen sowohl der (Methoxymethyl)- als auch der (Triorganosilyl)methyl-Substituent am Stickstoffzentrum des Pyrrolidinrings die energetisch günstigere *pseudo*-axiale Position am substituierten Fünfring ein; für das Stickstoffzentrum ergibt sich bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares als Substituent hieraus formal (*R*)-Konfiguration.

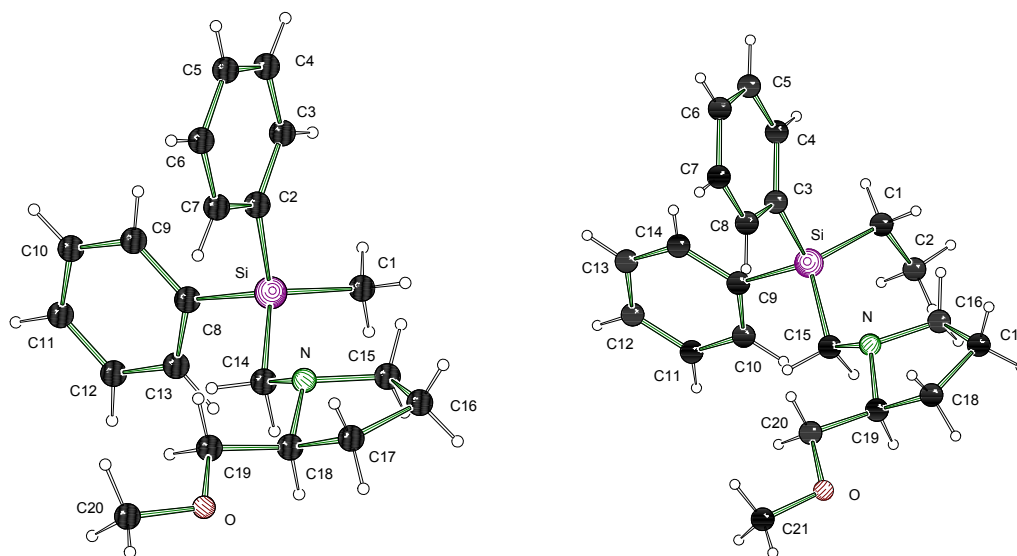
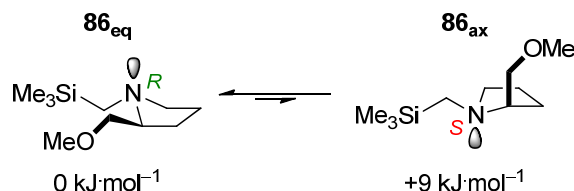


Abb. 4.2 Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen (*S*)-**80** (links) und (*S*)-**27** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): (*S*)-**80**: C1–Si 1.868(2), C8–Si 1.864(2), N–C14–Si 116.8(1); (*S*)-**27**: C3–Si 1.865(2), C1–Si 1.867(2), N–C15–Si 116.8(1).

Während die Einnahme dieser Konformation im Festkörper selektiv beobachtet wird, ist in Lösung allerdings im freien Silan mit einer schnellen Inversion, also einem „Durchschwingen“ des Stickstoffs zu rechnen. Quantenchemische Rechnungen an einem vereinfachten Modellsystem mit sterisch weniger anspruchsvollen Methyl-Substituenten am Siliciumzentrum wurden durchgeführt, um den Unterschied zwischen beiden Konformationen abschätzen zu können. Für die beiden möglichen Konformationen des Pyrrolidinrings im TMS-substituierten Modellsystem **86** und die daraus resultierenden unterschiedlichen Konformationen des Stickstoffzentrums wurde ein Unterschied von +9 kJ·mol⁻¹ ermittelt. Das

der im Kristall vorgefundenen Geometrie entsprechende Konformer ist hierbei gegenüber dem theoretisch möglichen Isomer mit axial stehendem Methoxymethylsubstituenten bevorzugt.



Schema 4.3 Inversion durch „Ring-Flip“ des 1,2-substituierten Pyrrolidinmodellsystems **86** und errechnete Energie der beiden entsprechenden Konformere; M052x/6-31+G(d).

Dieser Energieunterschied trägt sicherlich dazu bei, dass im Kristall des freien Silans nur eine der beiden möglichen Konformere vorliegt; für die Reaktivität eines SMP-substituierten Silans gegenüber Lithiumalkylen spielt allerdings ohnehin nur die (R_N)-konfigurierte Konformation eine Rolle, da nur aus dieser eine Chelatisierung des Metallzentrums sowohl durch Stickstoff als auch das Sauerstoffzentrum des Methoxymethylsubstituenten erfolgen kann.

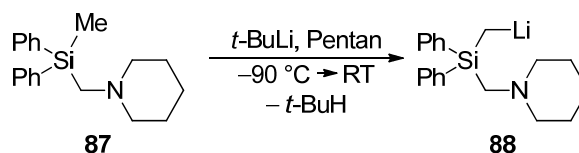
Tab. 4.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*S*)-**80** und (*S*)-**27**.

| Verbindung | (<i>S</i>)- 80 | (<i>S</i>)- 27 |
|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₂₀ H ₂₇ NOSi | C ₂₁ H ₂₉ NOSi |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 325.52 | 339.45 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 6.6127(3) | 6.4696(3) |
| b [Å] | 11.9024(4) | 12.3569(7) |
| c [Å] | 23.6788(8) | 24.1123(11) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1863.69(12) | 1927.64(17) |
| Z | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.160 | 1.170 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.129 | 0.129 |
| <i>F</i> (000) | 704 | 736 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.30 | 0.30 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.43 – 26.00 | 2.36 – 29.00 |
| Index-Breite | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32 | -5 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 21 |
| Gemessene Reflexe | 27611 | 8189 |
| Unabhängige Reflexe | 4631 (<i>R</i> _{int} = 0.0400) | 4413 (<i>R</i> _{int} = 0.0296) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 4631 / 0 / 210 | 4413 / 0 / 219 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.003 | 1.003 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0344, <i>wR</i> 2 = 0.0667 | <i>R</i> 1 = 0.0420, <i>wR</i> 2 = 0.0769 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0491, <i>wR</i> 2 = 0.0685 | <i>R</i> 1 = 0.0604, <i>wR</i> 2 = 0.0798 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.02(9) | -0.03(11) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.262 und -0.234 | 0.378 und -0.273 |

Für die entgegengesetzte, nicht chelatisierende Konfiguration existiert nur ein Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis, hierbei handelt es sich um eine Benzylpalladiumverbindung.^[148] Die Konfiguration des Stickstoffs in SMP-substituierten lithiierten Systemen wird im Folgenden nicht gesondert diskutiert; dieser nimmt im Fall der entsprechenden lithiierten Silane jedoch ausnahmslos (*S*)-Konfiguration ein. Diese Beobachtung wird auch für weitere, literaturbekannte SMP-substituierte Lithiumalkyle wie (*R,S*)-**19** oder (*S,S*)-**23** gemacht. Wechselt man von Lithium- hingegen zu höheren Hauptgruppen- oder Übergangsmetallalkylen, so dreht sich gemäß der CIP-Konvention die Konfiguration um.^[149] Die Konfigurationen der Stickstoffzentren, die durch Metallkoordination zu Stereozentren werden, werden zwar in der Beschreibung der Strukturen diskutiert, die Stereodeskriptoren fließt allerdings nicht gesondert in die Nomenklatur dieser Verbindungen ein.

4.1.3 Studien zur α -Deprotonierung von **76**

Das Ethylsilan **76** unterscheidet sich vom bereits im eigenen Arbeitskreis durch *B. C. Abele* dargestellten und untersuchten Methylsilan **87** lediglich durch die Verlängerung der Alkylseitenkette. Die Silicium-ständige Methylgruppe in **87** lässt sich wie in Schema 4.4 dargestellt glatt mit *tert*-Butyllithium in Pentan deprotonieren. *Abele* gelang es auf diesem Weg, die lithiierte Verbindung **88** sowohl kristallographisch als auch durch Umsetzung mit Elektrophilen und Charakterisierung der Abfangprodukte nachzuweisen.

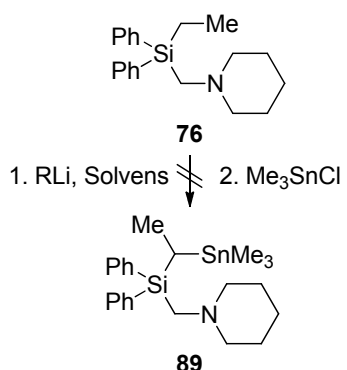


Schema 4.4 Metallierung von **87** in Pentan durch *tert*-Butyllithium.

Im Rahmen der eigenen Arbeiten wurde die Metallierung des korrespondierenden Ethylsilans **76** unter analogen Bedingungen untersucht, wobei sich jedoch schnell zeigte, dass in reinem Pentan unter Verwendung von *tert*-Butyllithium als Base keinerlei Umsatz zu beobachten war. Selbst die Verlängerung der Reaktionszeit auf mehrere Tage und die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur bzw. Rückfluss erbrachte nach Umsetzen der Reaktionslösung mit Trimethylzinnchlorid als Elektrophil keinen Umsatz an α -substituiertem Abfangprodukt **89**.

Wie aus Tab. 4.2 ersichtlich wird, war auch eine Reihe weiterer Reaktionsbedingungen ungeeignet, um eine Metallierung von **76** herbeizuführen: Selbst das Rühren der Reaktionsmischung in Anwesenheit stark koordinierender Additive wie (-)-Sparteine oder TMEDA war nicht ausreichend, um **76** zu deprotonieren, ebensowenig die Umstellung des Solvens von Pentan auf THF oder Toluol – im Falle des letzteren konnte allerdings eine Lithiierung des Lösungsmittels an Stelle des Ethylsilans detektiert werden.

Tab. 4.2 Erprobte Reaktionsbedingungen zur Metallierung von **76**.

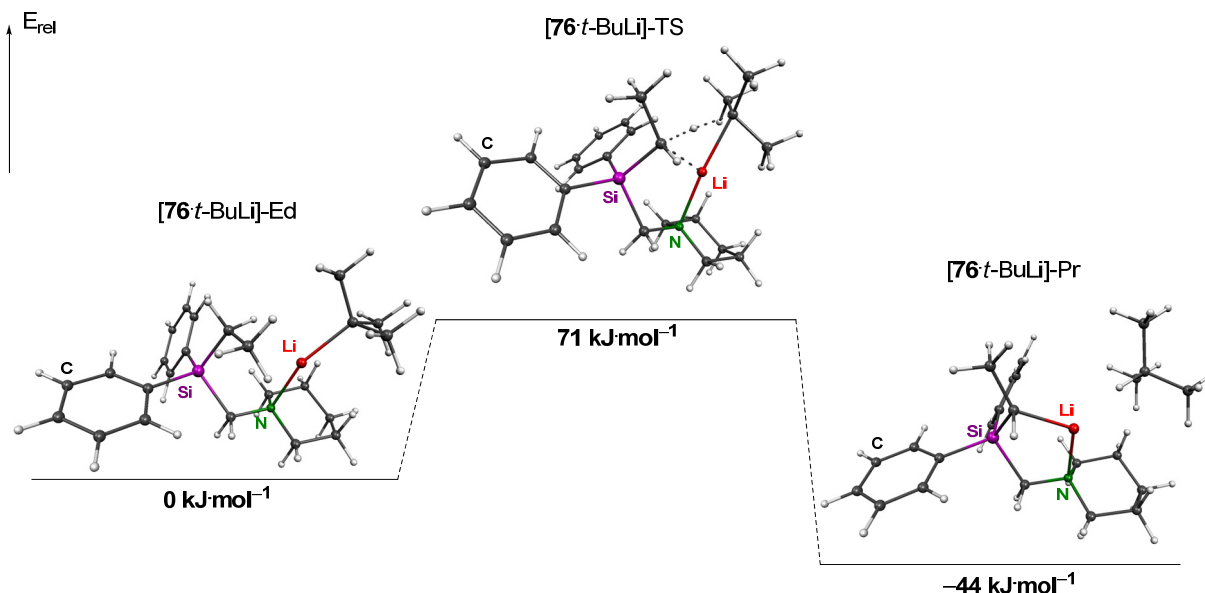
| | RLi | Solvens | Additiv | Temperatur | Umsatz |
|---|----------------|---------|--------------|---------------|----------------|
|  | <i>t</i> -BuLi | Pentan | - | -78 °C → RT | - |
| | <i>t</i> -BuLi | Pentan | TMEDA | -78 °C → 0 °C | - |
| | <i>t</i> -BuLi | Pentan | (-)-Sparteïn | -78 °C → RT | - ^a |
| | <i>t</i> -BuLi | Toluol | - | -78 °C → RT | - |
| | <i>t</i> -BuLi | - | - | > 200 °C | - ^b |
| | <i>n</i> -BuLi | THF | - | -78 °C → 0 °C | - |

^a <1 % Umsatz im GC/MS beobachtet. ^b Erhitzen des lösungsmittelfreien Gemischs aus Silan und *tert*-Butyllithium bis zur Schmelze.

Letztlich wurde sogar das Erwärmen des Alkylolithium/Silan-Gemischs i. V. zur Schmelze (>200 °C) erprobt, jedoch wurde auch unter diesen für lithiumorganische Reaktionen extremen Bedingungen kein Umsatz beobachtet.

4.1.4 Quantenchemische Studien zur Reaktivität von **76** gegenüber Lithiumorganylen

Quantenchemische Berechnungen wurden herangezogen, um die mangelnde Reaktivität von **76** gegenüber Alkylolithiumreagenzien näher zu beleuchten. Hierzu wurde zunächst die energetische Barriere für die Abstraktion eines α -Protons durch das im Experiment vorwiegend verwendete Alkylolithiumreagenz *tert*-Butyllithium berechnet (vgl. Schema 4.5).

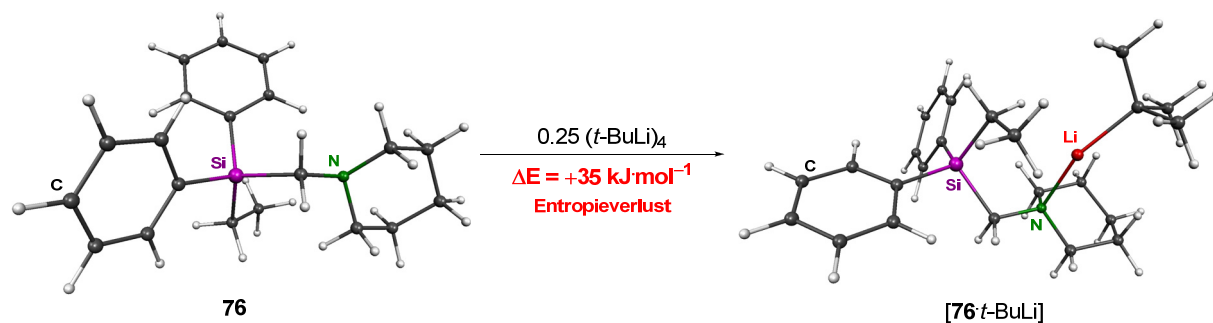


Schema 4.5 Deprotonierung von **76** mit *tert*-Butyllithium; M052X/6-31+G(d).

Es zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie für eine Deprotonierung mit $71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in einem Bereich liegt, der unter den getesteten Reaktionsbedingungen (Temperaturbereich zwischen -78 °C und RT) sehr wohl für das System überwindbar sein sollte. Auch die im Vergleich zum

Edukt-Komplex geringere Energie des α -lithiierten Produkts spricht für den exothermen Charakter und das freiwillige Ablaufen der Reaktion.

Allerdings muss hierbei noch zusätzlich die Energie berücksichtigt werden, die für die Deaggregation von *tert*-Butyllithium zu der im Rahmen der Rechnungen angenommenen monomeren Spezies aufzuwenden ist.



Schema 4.6 Bildung des monomeren Aggregats $[76\text{-}t\text{-BuLi}]$ ausgehend von **76** und $(t\text{-BuLi})_4$; M052X/6-31+G(d).

Für das Aufbrechen von tetramerem $(t\text{-BuLi})_4$ durch den einzähnigen Liganden **76** zur Spezies $[76\text{-}t\text{-BuLi}]$ ergibt sich zusätzlich zur formalen Abnahme der Entropie eine Abnahme der Energie von $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf die Komplexbildung einer *tert*-Butyllithiumeinheit – die Ausbildung einer monomeren Spezies in einem unpolaren Solvens wie Pentan oder Toluol ist also sehr unwahrscheinlich (vgl. Schema 4.6).

Es soll nicht darüber hinweggetäuscht werden, dass das System $[76\text{-}t\text{-BuLi}]$ als monomere Spezies nur als erster, ungenauer Versuch der Reaktivitätsbeschreibung gelten kann; bei einem einzähnigen Liganden wie **76** ist selbst mit einem sterisch anspruchsvollen Alkylolithiumreagenz wie *t*-Buli die Ausbildung eines monomeren Solvats sehr unwahrscheinlich. Vielmehr muss ein Reaktionsmechanismus über komplexere Aggregate, also dimere, höhere oligomere und/oder unsymmetrische Spezies angenommen werden. Hierzu wurden allerdings auf Grund der Komplexität und Größe der möglichen Systeme keine weiterführenden quantenchemischen Rechnungen angestellt.

Weiterhin wurden die erfolglosen Versuche, eine Reaktivitätssteigerung durch Zusatz von koordinierenden Lösungsmitteln bzw. Additiven zu erreichen, im Rahmen der theoretischen Betrachtungen des Systems ebenfalls nicht weiter verfolgt.

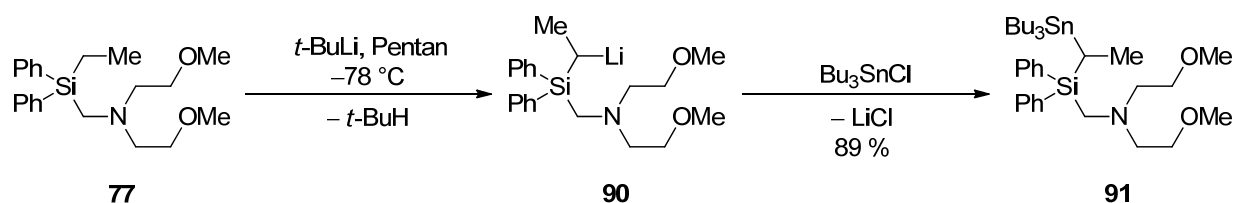
Der Befund der augenscheinlich ausbleibenden Reaktivität von **76** gegenüber *tert*-Butyllithium selbst was das Deaggregieren des Alkylolithium-Tetramers angeht, wird durch weitere experimentelle Beobachtungen gestützt: Während beispielsweise die eingangs erwähnte Methylsilan-Spezies **87** in unpolaren Solventien mit *t*-BuLi direkt nach Zugabe bei niedrigen Temperaturen einen unlöslichen Niederschlag des (Aminomethyl)silan/*t*-BuLi-Aggregats bildet, welcher sich erst beim Auftauen allmählich unter langsamer Lithiierung des Silans löst, ist im Experiment kein analoges Verhalten von **76** gegenüber *t*-BuLi zu beobachten; die Lösung bleibt selbst bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten durchgehend klar und weist keine Anzeichen von Trübung oder Niederschlag auf.

Der Grund für die deutlich abweichende Reaktivität des Ethylsilans im Vergleich zum Methylsilan ist mit großer Wahrscheinlichkeit in der beginnenden sterischen Überfrachtung des Systems begründet: Durch die Kombination von zwei sterisch sehr anspruchsvollen Phenylsubstituenten am Siliciumzentrum mit der im Vergleich zu einer Methylgruppe noch größeren Ethylgruppe büßt das System soviel Flexibilität ein, dass die Energie für die Ausbildung reaktiver Aggregate und Konformationen mit dem Alkylolithiumreagenz nicht mehr aufgewendet werden kann; hieraus resultiert insgesamt ein inerte Charakter gegenüber dem Lithiumorganyl, also eine kinetische Hemmung der Deprotonierung.

4.1.5 Studien zur α -Deprotonierung von **77**

Da die Anwesenheit von nur einer Koordinationsstelle im Silan-Substrat wie im vorigen Abschnitt beschrieben nicht ausreicht, um eine Deprotonierung einer Ethylseitenkette durch ein vorkoordiniertes Alkylolithiumreagenz zu vermitteln, war der nächste logische Schritt die Erprobung stärker koordinierender Seitenarme im Ethylsilan-Substrat.

Durch Einführung des stark chelatisierenden, dreizähligen BMEA-Liganden in den Aminomethylseitenarm wurde das Ethylsilan **77** dargestellt und auf sein Metallierungsverhalten hin untersucht. Hierzu wurde **77** mit *tert*-Butyllithium in Pentan für 18 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Reaktion gebracht und im Anschluss mit Tributylzinnchlorid umgesetzt.

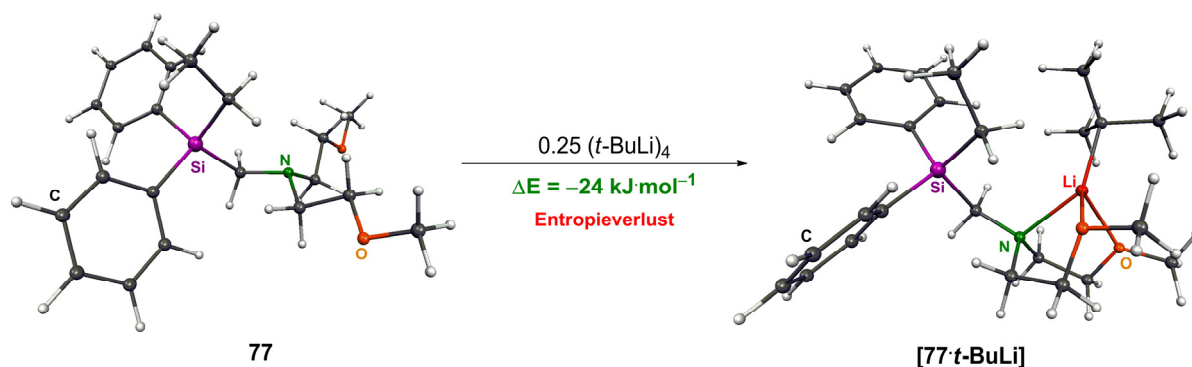


Schema 4.7 α -Lithierung des Ethylsilans **77** durch *tert*-Butyllithium in Pentan und anschließende Stannylierung mit Bu_3SnCl .

Die entsprechende α -stannylierte Spezies **91** konnte nach nicht-basischer, wässriger Aufarbeitung in einer Ausbeute von 89 % isoliert und vollständig charakterisiert werden.

4.1.6 Quantenchemische Studien zur Deprotonierung von **77** durch Lithiumorganyle

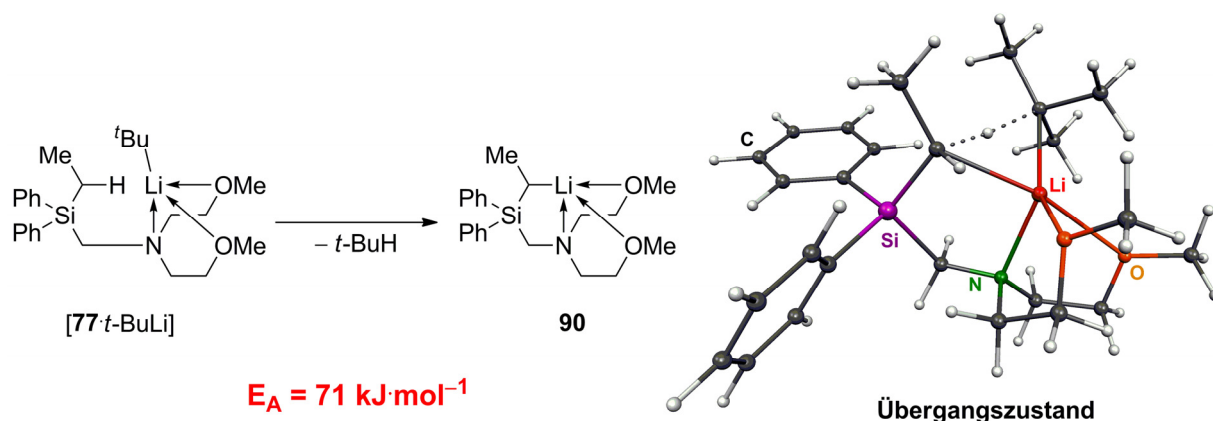
Quantenchemische Studien unterstreichen die im Vergleich zu **76** deutlich erhöhte Reaktivität von **77**: Wie es für einen dreizähligen Liganden zu erwarten ist, vermag **77** den Rechnungen nach sehr effizient Alkylolithium-Oligomere durch Chelatisierung in monomere Spezies aufzubrechen. Dies wird durch die deutlich negative Energiebilanz von $-24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den Bildungsprozess von $[\text{77}\cdot t\text{-BuLi}]$ aus $(t\text{-BuLi})_4$ und **77** (bezogen auf eine *tert*-Butyllithiumeinheit).



Schema 4.8 Bildung des monomeren Aggregats $[77\cdot t\text{-BuLi}]$ ausgehend von **77** und $(t\text{-BuLi})_4$; M052X/6-31+G(d).

Im Vergleich zu **76** ist die Deaggregation zu einer reaktiven, monomeren Spezies also mit einem Energiegewinn verbunden, worin auch die drastisch erhöhte α -Metallierungsreaktivität begründet ist.

Auch für den Deprotonierungsschritt lässt sich analog zum oberen Beispiel **76** eine Aktivierungsbarriere errechnen (Schema 4.9).



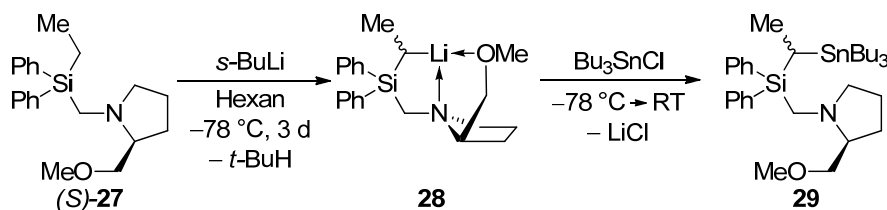
Schema 4.9 Energiebarriere für die α -Deprotonierung im Komplex $[77\cdot t\text{-BuLi}]$; M052X/6-31+G(d).

Mit einer relativen Energie von $71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum Edukt-Komplex $[77\cdot t\text{-BuLi}]$ liegt $[77\cdot t\text{-BuLi}]$ in einem energetischen Bereich, der selbst bei tiefen Temperaturen eine Reaktion zulässt; da schon wie oben gezeigt die Deaggregation nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern freiwillig unter Energiegewinn verläuft, belegen diese quantenchemischen Eckdaten die Reaktivität von **77** gegenüber starken Alkylolithiumbasen bezüglich einer α -Deprotonierung.

4.1.7 Studien zur α -Deprotonierung von (*S*)-**27**

Die Untersuchung der Stereoselektivität der Lithiierung von (*S*)-**27** und die anschließende Umsetzung mit Elektrophilen stellte ein zentrales Thema dieser Arbeit dar. In ersten Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis durch *B. C. Abele* konnten bereits die

α -Deprotonierung von (*S*)-**27** durch *sec*-Butyllithium unter milden Reaktionsbedingungen demonstriert werden. Die Umsetzung mit Tributylzinnchlorid lieferte das α -Stannylmethylsilan **29** in guten Ausbeuten und Diastereomerenüberschüssen von bis zu 97:3 (Schema 2.11).



Schema 4.10 α -Deprotonierung des optisch aktiven Ethylsilans (*S*)-**27** und Umsetzung der lithiierten Spezies **28** mit Bu₃SnCl zum entsprechenden Stannan **29** durch B. C. Abele.

Erst K. Lehmen gelang es einige Jahre später, die Struktur der lithiierten Verbindung **28** aufzuklären. Hierbei stellte sich heraus, dass **28** nicht wie die bisher bekannten hoch diastereomerenangereicherten α -lithiierten Silane als Monomer, sondern als Dimer [(*R,S*)-**28**]₂ im Festkörper vorliegt, welches zwei stereogene metallierte Kohlenstoffzentren definierter Konfiguration beinhaltet. Allerdings konnte auch Lehmen keine Aussagen zur absoluten Konfiguration der Abfangprodukte und somit zum Mechanismus der Umsetzung von [(*R,S*)-**28**]₂ mit Elektrophilen treffen.

Da in der Literatur bisher ausschließlich monomere Verbindungen in den Studien zur Stereoselektivität von Bildung und Weiterreaktion lithiierten Verbindungen untersucht wurden und die Rolle von Dimeren in stereoselektiven Transformationen bislang noch nicht weiter beleuchtet wurde, lag hiermit im eigenen Arbeitskreis ein ideales Modellsystem vor, um die zugrundeliegenden Mechanismen und Stereoselektivitäten der Bildung und Weiterreaktion von [(*R,S*)-**28**]₂ aufzuklären.

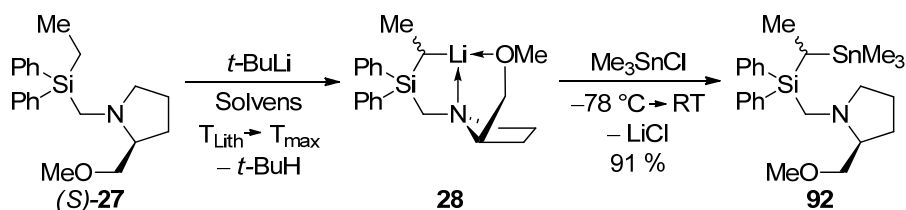
4.1.7.1 Lithierungsverhalten von (*S*)-**27**

Zunächst wurde die Lithierung von (*S*)-**27** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, um die Abhängigkeit der Stereoselektivität der Bildung sowie der Umsetzung mit Elektrophilen von Temperatur und Lösungsmitteln zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierbei als Elektrophil Trimethylzinnchlorid verwendet. Zinnhalogenide reagieren schon bei sehr tiefen Temperaturen mit Lithiumorganyle, was eine sehr saubere und effiziente Übertragung einer etwaigen Stereoinformation am metallierten Kohlenstoffzentrum möglich macht, weswegen sie als Elektrophile dienen können, um Aussagen über die unmittelbare Stereoselektivität von Stereoselektivitäten selbst bei sehr tiefen Temperaturen treffen zu können.

Diese Wahl wurde in im Hinblick auf eine mögliche Kristallisierung des Abfangprodukts getroffen. Die kürzeren Methylketten am Zinn sollten im Gegensatz zu den sehr flexiblen Butylgruppen des von B. C. Abele verwendeten Tributylzinnchlorids die Kristallinität des

stannylierten Abfangprodukts begünstigen und somit letztendlich die Strukturaufklärung und damit Bestimmung der absoluten Konfiguration am metallierten Kohlenstoff ermöglichen.



Schema 4.11 Lithierungs-/Stannylierungs-Sequenz von (*S*)-**27** mit *tert*-Butyllithium.

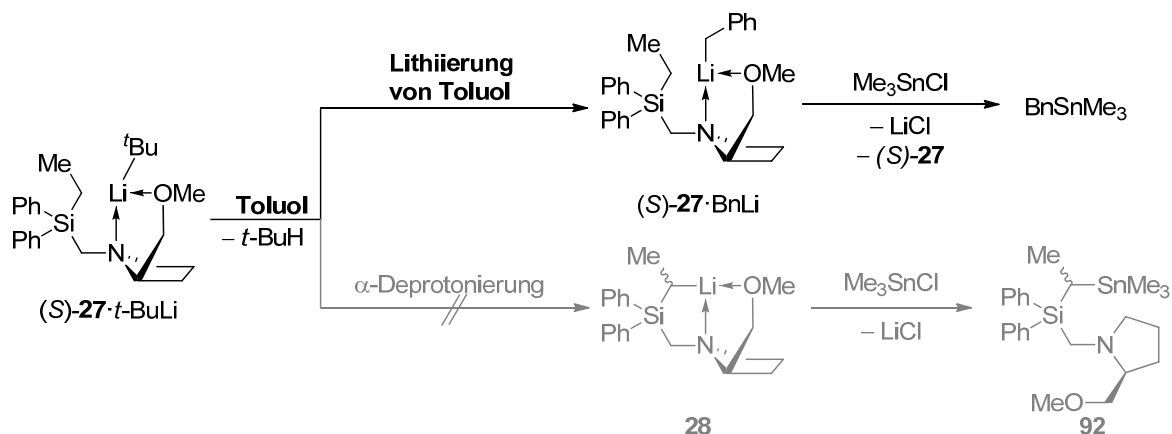
In einer Reihe von Testreaktionen wurde (*S*)-**27** unter verschiedenen Bedingungen mit *tert*-Butyllithium deprotoniert und im Anschluss mit Trimethylzinnchlorid umgesetzt. Die entsprechenden Diastereomerenverhältnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Das als Diastereomergemisch anfallende stannylierte Produkt **92** konnte nach wässriger Aufarbeitung und destillativer Aufreinigung typischerweise in Ausbeuten von bis zu 91 % isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Tab. 4.3 Reaktionsbedingungen und erzielte Diastereomerenverhältnisse im Produkt **92** bei der Lithierungs-/Stannylierungs-Sequenz von (*S*)-**27** mit *tert*-Butyllithium und Trimethylzinnchlorid.

| Lösungsmittel | $T_{\text{Lithierung}}^{\text{a}}$ | $T_{\text{max}}^{\text{b}}$ | d.r. |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| Pentan | -110 °C | -78 °C | 86:14 |
| Pentan | -78 °C | -78 °C | 73:27 |
| Pentan | -40 °C | -40 °C | 66:34 |
| THF | -78 °C | -40 °C | - ^c |
| Toluol | -90 °C | -78 °C | - ^d |
| Pentan | -90 °C | 20 °C | 86:14 |
| Pentan | -40 °C | 20 °C | 66:34 |
| Pentan/THF ^e | -40 °C | -20 °C | 91:9 |
| Pentan/TMEDA ^e | -40 °C | -20 °C | 97:3 |

^a Temperatur bei *t*-BuLi-Zugabe. ^b Höchste Temperatur der Lösung während Reaktionsverlauf. ^c Keine Lithierung von (*S*)-**27** detektiert. ^d Lithierung von Toluol beobachtet. ^e THF- bzw. TMEDA-Zugabe bei -20 °C.

Es zeigt sich aus den Beobachtungen, dass die Deprotonierung durch *tert*-Butyllithium in Pentan bereits bei -110 °C erfolgt. Wird hingegen THF oder Toluol als Lösungsmittel gewählt, so tritt keine Lithierung von (*S*)-**27** ein: Im Fall vom koordinierenden Solvens THF wird für den Temperaturbereich bis -40 °C keinerlei Reaktivität festgestellt; bei der Verwendung von Toluol hingegen wird nicht das Ethylsilan, sondern das Lösungsmittel lithiiert; nach Umsetzung der Reaktionslösung mit Trimethylzinnchlorid wird neben unumgesetzten Edukt-Silan Benzyltrimethylstannan aus der Reaktion des Chlorstannans mit Benzylolithium isoliert. Das Ethylsilan wirkt hier offenbar nicht als Substrat, sondern als reaktivitätssteigerndes Additiv, welches die Deprotonierung von Toluol vermittelt (vgl. Schema 4.12).



Schema 4.12 Abweichende Reaktivität von (S)-27 mit *tert*-Butyllithium in Toluol.

Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die lithiierte Spezies **28**, sobald sie einmal in Pentan hergestellt wurde, sehr wohl mit Toluol in Kontakt gebracht werden kann, ohne dass eine Deprotonierung des Lösungsmittels auftritt – es ist demnach der Prälithierungs-Komplex (S)-27·*t*-BuLi, der für die Lithiierung des Toluols verantwortlich ist. Die Lithiierung von Toluol im Beisein von Aminliganden wie TMEDA oder auch DABCO ist literaturbekannt.^[150]

Das in der stannylierten Spezies beobachtete Diastereomerenverhältnis bei einer Deprotonierung von (S)-27 im Lösungsmittel Pentan ist abhängig von der Temperatur, bei der die Lithiierung stattfindet, also der Temperatur, bei welcher die *t*-BuLi-Zugabe vorgenommen wird: Das unter kinetischen Verhältnissen bestmögliche Verhältnis von 86:14 wird bei einer Temperatur von $-110\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht; bei entsprechend höheren Temperaturen nimmt das Diastereomerenverhältnis kontinuierlich ab und beträgt bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beispielsweise nur noch 66:34. Allerdings verändert sich das Verhältnis nicht, wenn zwischenzeitlich die Reaktionslösung aufgetaut wird; selbst ein Erwärmen bis auf Raumtemperatur hat keinen Einfluss auf das Diastereomerenverhältnis nach dem Abfangen.

Wird jedoch nach bereits erfolgter Lithiierung von (S)-27 der Reaktionsmischung ein koordinierendes Additiv hinzugefügt und die Reaktionsmischung bis auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, so verändert sich die beobachtete Stereoselektivität bei der Abfangreaktion. Bei Zugabe von einigen Tropfen THF bzw. 1 Äq. TMEDA zur Reaktionsmischung und anschließendem Erwärmen verbessert sich das Diastereomerenverhältnis auf 92:8 bzw. sogar 97:3. Dies deutet darauf hin, dass die Konfiguration am metallierten Kohlenstoff in der Gegenwart von polaren Lösungsmitteln bzw. Additiven bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr stabil ist. Stattdessen wird eine weitere Anreicherung des Isomers beobachtet, das schon unter rein kinetischen Bedingungen bevorzugt gebildet wird. Dieser Befund deutet darauf hin, dass unter diesen Reaktionsbedingungen eine *thermodynamische Diastereomerenspaltung* stattfindet, die in einer sehr selektiven Bildung eines der beiden möglichen Diastereomere nach Umsetzung mit dem Elektrophil resultiert.

4.1.7.2 Struktur und Eigenschaften von lithiiertem (*S*)-**27**

Die Kristallisation der durch Lithiierung von (*S*)-**27** erhaltenen Spezies wurde mehrere Male im Rahmen der eigenen Arbeit wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Struktur auch unter anderen Reaktionsbedingungen, wie z. B. in Gegenwart weiterer koordinierender Zusätze, zu gewährleisten.

Hierzu wurde (*S*)-**27** zunächst bei -78 °C mit *tert*-Butyllithium in Pentan deprotoniert und die resultierende lithiierte Spezies **28** aus Pentan/Toluol umkristallisiert.

Das lithiierte Intermediat **28** konnte nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei -30 °C über 10 d in Form von schwach gelblichen Blöcken kristallin erhalten werden. Außerdem konnten auch ohne Erwärmen der Reaktionslösung aus reinem Pentan Kristalle von **28** erhalten werden, wenn das reine Silan (*S*)-**27** bei -110 °C vorsichtig mit Pentan und danach mit *tert*-Butyllithium überschichtet wurde. Auch aus dieser Reaktionsmischung konnte nach Aufbewahrung bei -78 °C für 3 d die Verbindung **28** kristallin erhalten werden.

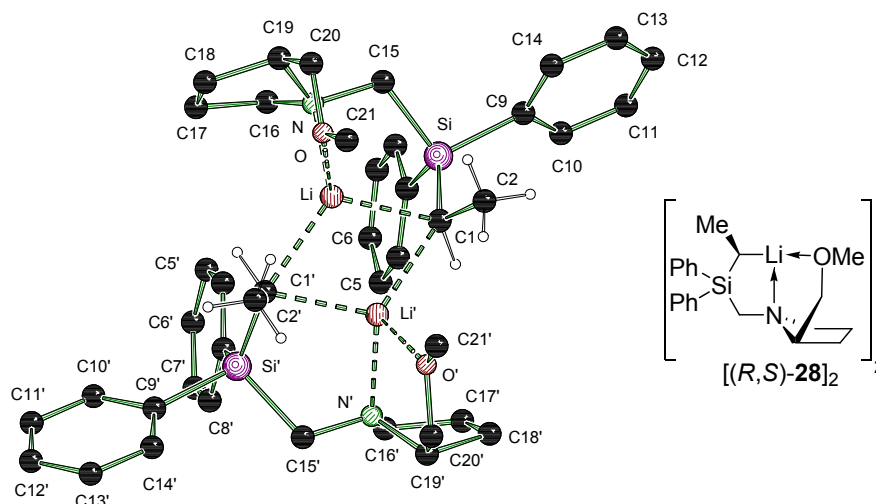
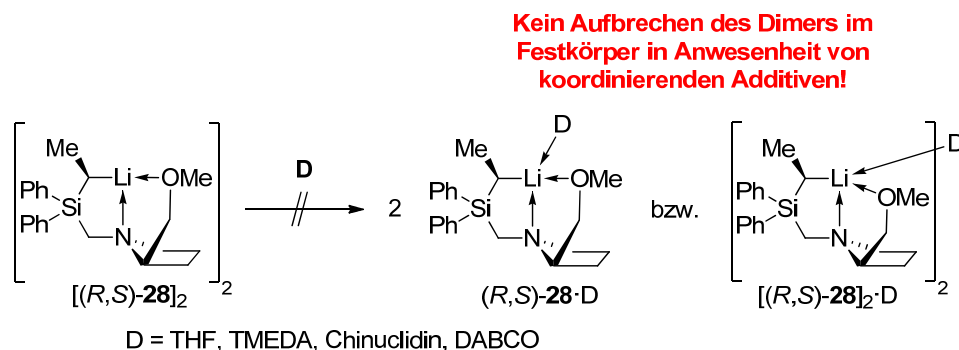


Abb. 4.3 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,S)\text{-28}]_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): Si–C1 1.827(2), Li–C1 2.281(3), Li–C1' 2.305(4), Li–Li' 2.488(6), Li–C1–Li' 65.7(1), C1–Li–C1' 113.6(1), C2–C1–Si 113.0(2), H1–C1–C2 114.0(1), H1–C1–Si 118.7(3).

Das lithiierte Intermediat $[(R,S)\text{-28}]_2$ kristallisiert aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe C_2 . Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte des C_2 -symmetrischen Dimers. Jedes Lithiumzentrum bildet Kontakte zu beiden metallierten Kohlenstoffzentren sowie zu Stickstoff- und Sauerstoffdonoren einer Molekülhälfte aus; es resultiert somit eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre für die beiden Lithiumzentren. Zentrales Strukturmotiv ist ein C–Li–Vierring, der durch die Lithiumzentren und die beiden metallierten Kohlenstoffzentren aufgespannt wird. Der Ring weist eine lechte Abwinkelung auf, die sich in einem Winkel von 10.2° zwischen der C1–Li–C1'- und der C1–Li'–C1'-Ebene widerspiegelt. Trotz der formalen Ausbildung von fünf Kontakten kann jedem der beiden Kohlenstoffzentren eindeutig (*R*)-Konfiguration zugewiesen werden, da der Winkel zwischen einem Kohlenstoff- und den beiden Lithiumzentren nur 65.7° beträgt. Bei

formaler Trennung von $[(R,S)\text{-28}]_2$ in zwei Monomere resultiert immer (*R*)-Konfiguration für das metallierte Kohlenstoffzentrum; welches der beiden Lithiumzentren ihm als Partner zugewiesen wird, hat darauf keinen Einfluss. Die metallierten Kohlenstoffe sind mit einer Winkelsumme der carbanionischen Einheit (bestehend aus C1, C2, H1 und Si) von 330.4° deutlich pyramidalisiert. Der Pyramidalisierungsgrad ist bemerkenswert nahe an einer idealen tetraedrischen Umgebung (die theoretische Winkelsumme einer idealen tetraedrisch konfigurierten carbanionischen Einheit beträgt 328.4°) und ist damit deutlicher ausgeprägt als in monomeren silyl-substituierten Lithiumorganyle oder vergleichbaren centrosymmetrischen α -silylierten sekundären Lithiumalkylen.^[151]

Im Gegensatz zu monomeren literaturbekannten Benzylsilanen, die sowohl lösungsmittelfrei als auch als THF- oder ähnliche Lewis-Basenaddukte erhalten werden können (vgl. Kap. 2.2.4), lässt sich die dimere Struktur von $[(R,S)\text{-28}]_2$ im Kristall nicht durch die Zugabe von koordinierenden Additiven weiter zu Strukturen vom Typ $(R,S)\text{-28}\cdot D$ (vgl. Schema 4.13) aufbrechen: Weder die Zugabe von THF, dem zweizähnigen Liganden TMEDA oder dem tricyclischen einzähnigen Chinuclidin bzw. zweizähnigen DABCO resultierte in einem Aufbrechen der dimeren Struktur von $[(R,S)\text{-28}]_2$. In entsprechenden Kristallisationsexperimenten wurden stattdessen stets selektiv ausschließlich Kristalle der bereits bekannten dimeren Struktur $[(R,S)\text{-28}]_2$ isoliert. Auch die Bildung von „verbrückten Monomeren“ in Analogie zu dem TMEDA-Addukt des chiralen lithiierten Benzylsilans $[(R,S)\text{-19}]_2\cdot\text{TMEDA}$ (vgl. Abb. 2.8) wurde für $[(R,S)\text{-28}]_2$ nicht beobachtet.



Schema 4.13 Beständigkeit des dimeren Strukturmotivs im Festkörper in Gegenwart von Additiven.

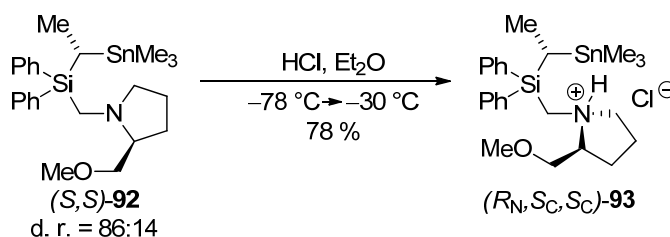
Hieraus lässt sich schließen, dass es sich bei $[(R,S)\text{-28}]_2$ einerseits um das thermodynamisch günstigste Stereoisomer der lithiierten Spezies handelt, welches sich desweiteren selbst im Beisein von koordinierenden Additiven bevorzugt bildet.

4.1.7.3 Bestimmung der absoluten Konfiguration des Abfangprodukts

Um die absolute Konfiguration des metallierten Kohlenstoffs im stannylierten Abfangprodukt **92** aufzuklären, wurden Strategien erprobt, um die Verbindung in ein kristallines Derivat zu überführen, an welchem mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die

Konfigurationsbestimmung durchgeführt werden konnte. Wie sich schon in vergangenen Studien an vergleichbaren (Aminomethyl)silanen gezeigt hat, ist in diesem Fall die Salzbildung durch Quaternisierung des Stickstoffzentrums eine gute Möglichkeit zur Derivatisierung.

Hierzu wurden zunächst eine diastereomerenangereicherte Charge des Stannans **92** (d. r. = 86:14) in Et₂O gelöst und bei -78 °C mit etherischer Chlorwasserstoff-Lösung behandelt. Nach Aufbewahrung der Reaktionslösung bei -30 °C konnten nach 4 d farblose Nadeln des Hydrochlorids (*R_N,S_C,S_C*)-**93** erhalten werden. Diese konnten in 78 % Ausbeute isoliert und strukturell charakterisiert werden.



Schema 4.14 Darstellung des Hydrochlorids (*R_N,S_C,S_C*)-**93** durch Protonierung des α -stanniierten Silans (*S,S*)-**92** mit etherischem Chlorwasserstoff.

(R_N,S_C,S_C)-**93** kristallisiert aus Et₂O im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1*. Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständige Moleküle der Verbindung sowie ein Äquivalent Chlorwasserstoff, d. h. pro Molekül *(R_N,S_C,S_C)*-**93** kokristallisiert ein halbes Molekül Chlorwasserstoff. Die beiden Einheiten *(R_N,S_C,S_C)*-**93** unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrer Geometrie, allerdings ist die Methoxymethylgruppe des Pyrrolidinrings in der zweiten unabhängigen Einheit leicht fehlgeordnet.

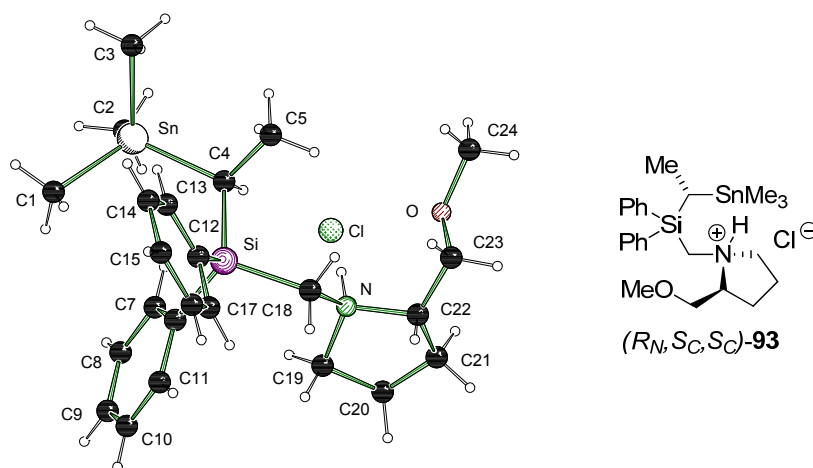
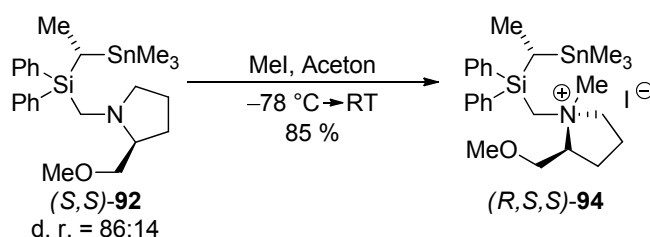


Abb. 4.4 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R_N,S_C,S_C*)-**93** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–Cl1 3.195(6); N2–Cl2 3.150(5) C4–Si1 1.855(7), C4–Sn1 2.159(7), C28–Si2 1.842(8), C28–Sn2 2.154(8).

Beide Stickstoffzentren liegen protoniert vor und es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammonium-Protonen und den Chlorid-Anionen

[N(1)–Cl(1) 3.195(6) Å; N(2)–Cl(2) 3.150(5) Å]. Die protonierten und damit stereochemisch fixierten Stickstoffzentren liegen in (*R*)-Konfiguration vor. Die stannylierten, vormals lithiierten α -Kohlenstoffzentren liegen in (*S*)-Konfiguration vor.

Eine weitere Strategie zur Kristallisation des Abfangprodukts besteht in der Quaternisierung des Stickstoffzentrums durch Alkylierung. Hierzu wurde (*S,S*)-**92** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Aceton mit äquimolaren Mengen Iodmethan versetzt (Schema 4.15). Nach Auftauen und Rühren der Reaktionsmischung für 18 h und Entfernen des Lösungsmittels wurde (*R_N,S_C,S_C*)-**94** als gelber Feststoff erhalten. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus *iso*-Propanol/Toluol fiel die Verbindung in Form von gelblichen, quaderförmigen Kristallen an. (*R_N,S_C,S_C*)-**94** konnte in einer Ausbeute von 85 % bezogen auf das eingesetzte Diastereomeregemisch isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 4.15 Darstellung der Ammoniumiodid-Spezies (*R_N,S_C,S_C*)-**94** durch Methylierung des α -stannylierten Silans (*S,S*)-**92** mit Iodmethan.

(*R_N,S_C,S_C*)-**94** kristallisiert aus *iso*-Propanol/Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Ammoniumiodid-Spezies.

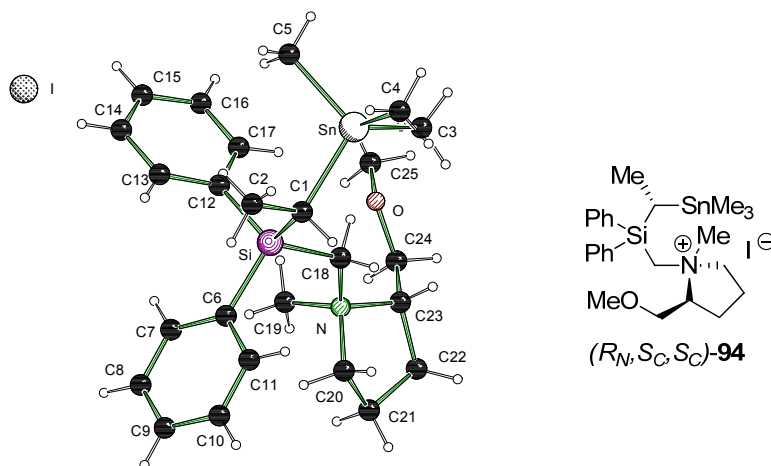


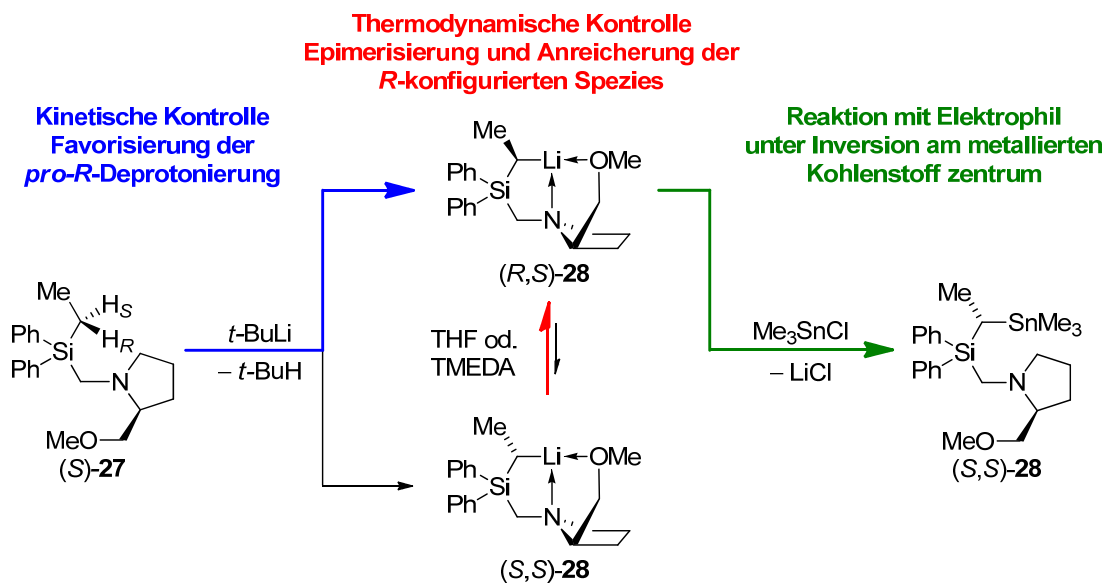
Abb. 4.5 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R_N,S_C,S_C*)-**94** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): C1–Si 1.857(3), C1–Sn 2.176(4), C19–N 1.497(3), N–C20 1.512(2).

Wie in (*R_N,S_C,S_C*)-**93** besitzt auch in (*R_N,S_C,S_C*)-**94** das stannylierte α -Kohlenstoffzentrum (*S*)-Konfiguration. Der methylierte Stickstoff des Pyrrolidinrings besitzt hingegen in Analogie zu dem protonierten Stickstoffzentrum in (*S,S*)-**93** (*R*)-Konfiguration.

Tab. 4.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*R,S*)-**28**]₂, (*R_N,S_C,S_C*)-**93** und (*R_N,S_C,S_C*)-**94**.

| Verbindung | [(<i>R,S</i>)- 28] ₂ | (<i>R_N,S_C,S_C</i>)- 94 | (<i>R_N,S_C,S_C</i>)- 94 |
|--|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₄₂ H ₅₆ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ | C ₂₄ H _{38.5} Cl _{1.5} NOSiSn | C ₂₆ H ₃₇ INOSiSn |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 690.96 | 557.01 | 653.25 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | C2 (5) | P1 (1) | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 20.016(6) | 10.0817(3) | 10.3994(2) |
| b [Å] | 11.190(2) | 10.3365(4) | 12.5653(2) |
| c [Å] | 9.266(2) | 14.5009(5) | 21.0997(3) |
| α [°] | | 78.338(3) | |
| β [°] | 95.48(3) | 80.228(3) | |
| γ [°] | | 66.302(3) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 2066.0(9) | 1348.53(8) | 2757.1 (1) |
| Z | 2 | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.111 | 1.372 | 1.574 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.121 | 1.155 | 2.107 |
| F(000) | 1120 | 574 | 1300 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.20 | 0.40 x 0.30 x 0.20 | 0.30 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.86 – 27.96 | 2.18 – 25.00 | 1.93 – 26.00 |
| Index-Breite | -26 ≤ h ≤ 26 -14 ≤ k ≤ 14 -12 ≤ l ≤ 12 | -11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17 | -12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -26 ≤ l ≤ 26 |
| Gemessene Reflexe | 11770 | 17592 | 61579 |
| Unabhängige Reflexe | 4871 (R _{int} = 0.1016) | 9462 (R _{int} = 0.0367) | 5405 (R _{int} = 0.474) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4871 / 1 / 230 | 9462 / 3 / 546 | 5405 / 0 / 281 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.058 | 1.007 | 1.009 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0476, wR2 = 0.1253 | R1 = 0.0456, wR2 = 0.1072 | R1 = 0.0207, wR2 = 0.0417 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0526, wR2 = 0.1293 | R1 = 0.0607, wR2 = 0.1099 | R1 = 0.0253, wR2 = 0.0421 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.13(11) | -0.02(2) | -0.03(1) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.392 und -0.482 | 0.310 und -0.545 | 0.619 und -0.304 |

Der stereochemische Verlauf der vollständigen Lithierungs-/Stannylierungs-Sequenz lässt sich also wie folgt zusammenfassen (vgl. Schema 4.16): Unter kinetischer Kontrolle erfolgt eine bevorzugte Abstraktion des *pro-R*-Protons der α-Methylengruppe am Siliciumzentrum mit einem Diastereomerenverhältnis von bis zu 86:14. Durch Zugabe von koordinierenden Additiven wie TMEDA oder THF und Erwärmen der Reaktionslösung auf -20 °C lässt sich eine weitere Anreicherung der (*R*)-Konfiguration am lithiierten Kohlenstoffzentrum erreichen, woraus eine Verbesserung des Diastereomerenverhältnisses auf bis zu 97:3 resultiert.

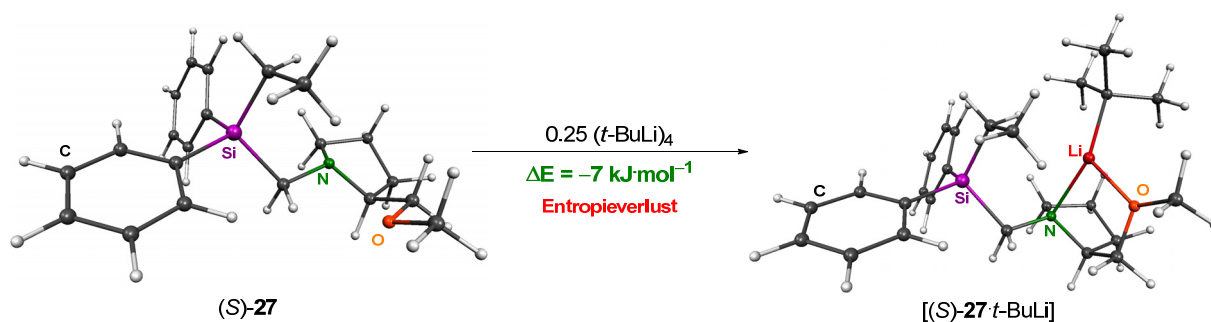


Schema 4.16 Stereochemischer Verlauf der Deprotonierung von (S)-27 mit *tert*-Butyllithium und der anschließenden Stannylierung mit Me_3SnCl .

Die Umsetzung mit dem Elektrophil Trimethylzinnchlorid erfolgt letztlich unter Inversion der Konfiguration am metallierten Kohlenstoffzentrum; das Hauptdiastereomer besitzt am α -Kohlenstoff (S)-Konfiguration.

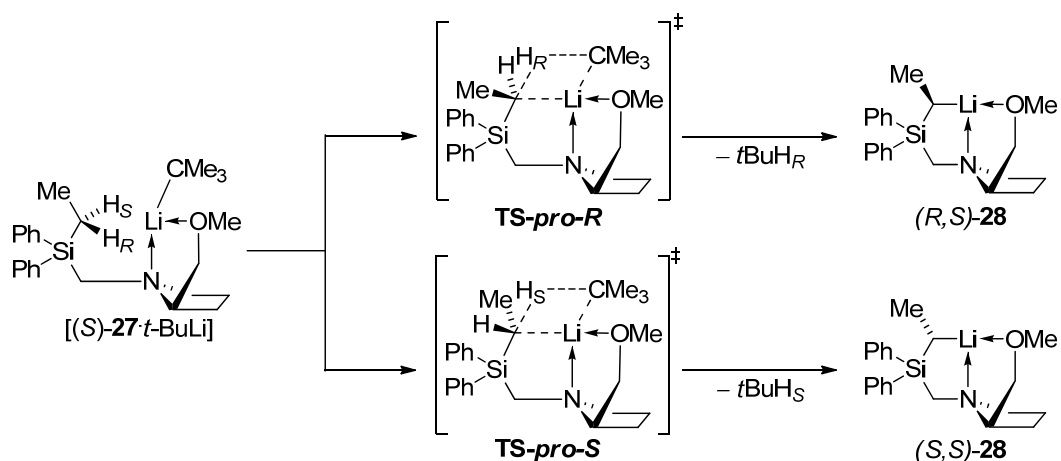
4.1.7.4 Quantenchemische Studien zur Lithiierung von (S)-27

Um die beobachteten Stereoselektivitäten während der Umsetzung von (S)-27 aufzuklären, wurden quantenchemische Berechnungen angestellt. Zunächst wurde analog zu den achiralen (Aminomethyl)ethylsilane **76** und **77** berechnet, wie gut das Deaggregationsvermögen von (S)-27 bezüglich *tert*-Butyllithium ist. Wie in Schema 4.17 dargestellt, zeigt sich, dass die Koordinationsfähigkeit des zweizähligen optisch aktiven Ethylsilans mit einer Energieänderung von $-7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen der des einzähligen Silans **76** ($\Delta E = +35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und des dreizähligen Silans **77** ($\Delta E = -24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt. Die Ausbildung der monomeren Spezies (S)-27·*t*-BuLi ist also den Rechnungen nach energetisch begünstigt und dürfte bei niedrigen Temperaturen selbst bei leicht ungünstiger Entropie freiwillig ablaufen. Literaturbekannte Strukturen von monomeren *tert*-Butyllithium-Addukten mit sterisch anspruchsvollen, zweizähligen Liganden wie (R,R)-TMEDA^[27a] oder (-)-Sparteine^[63] unterstreichen die Validität der Annahme, dass (S)-27 mit *tert*-Butyllithium einen monomeren Prä-Lithiierungs-Komplex der Form [(S)-27·*t*-BuLi] eingeht.



Schema 4.17 Bildung des Aggregats [(S)-27·t-BuLi] ausgehend von (S)-27 und (t-BuLi)₄; M052X/6-31+G(d).

Der nächste zu betrachtende Schritt im Reaktionsverlauf besteht in der diastereotopos-differenzierenden Abstraktion eines der beiden α -Protonen durch *tert*-Butyllithium. Hierzu wurde für beide Reaktionen der jeweilige Übergangszustand berechnet (Schema 4.18).



Schema 4.18 Die zwei möglichen, diastereotopos-differenzierenden Übergangszustände der α -Deprotonierung von (S)-27 mit *tert*-Butyllithium.

Die berechneten Aktivierungsbarrieren für die beiden möglichen diastereodifferenzierenden Deprotonierungsschritte liegen mit 63 bzw. 67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in einem Energiebereich, der auch noch bei sehr tiefen Temperaturen überwunden werden kann. Gleichzeitig ist die Barriere hoch genug, um bei entsprechender Einhaltung kinetischer Reaktionsbedingungen eine langsame, kontrollierte Reaktion zu gewährleisten (Abb. 4.6).

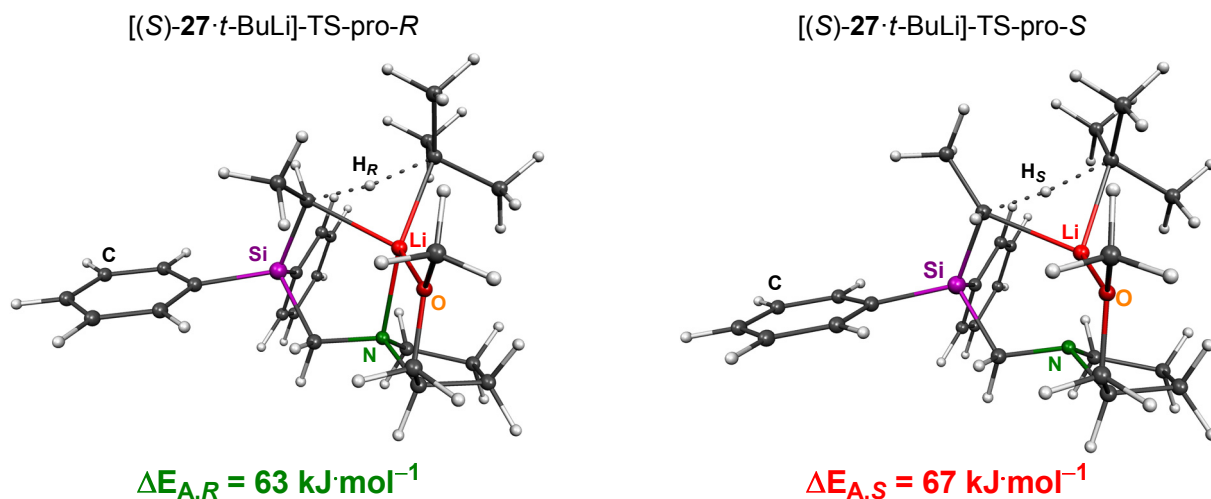


Abb. 4.6 Vergleich der Geometrien und relativen Energien der beiden diastereodifferenzierenden Übergangszustände für die α -Lithiierung von (S)-27 mit tert-Butyllithium; M052X/6-31+G(d).

Zusammen mit dem oben diskutierten, leicht exothermen Deaggregierungsschritt belegt dieser Befund die experimentelle Beobachtung, dass selbst bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch eine langsame Lithiierung von (S)-27 durch tert-Butyllithium festgestellt wird.

Gleichzeitig zeigt sich bei einem Vergleich der Energien, dass die Abstraktion des *pro-R*-Protons um ca. $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der des *pro-S*-Protons bevorzugt ist. Es ist also unter kinetischen Bedingungen von einer leicht bevorzugten Bildung von (R,S)-28 im Vergleich zu (S,S)-28 auszugehen. Dies deckt sich mit den Befunden im Experiment, wo sich nach Lithiierung von (S)-27 bei tiefen Temperaturen und anschließendem Abfangen mit Trimethylzinnchlorid das entsprechende Stannan (S,S)-92 in einem Diastereomerenverhältnis von bis zu 86:14 erhalten lässt.

4.1.7.5 Vergleich unterschiedlicher quantenchemischer Methoden

Die möglichst genaue quantenchemische Beschreibung eines komplexen Systems wie [(S)-27·t-BuLi] ist von enormer Wichtigkeit, vor allem bei Betrachtung einer sehr spezifischen Reaktion wie dieser diastereotopos-differenzierende Deprotonierung einer bestimmten Gruppe, bei der sich die beiden möglichen Übergangszustände nur durch die Stellung eines Alkylrests unterscheiden. Selbst schwache Interaktionen wie beispielsweise *van-der-Waals*-Wechselwirkungen können in einem solchen System entscheidende Beiträge zur Energie reaktiver Konformationen und Übergangszustände erbringen. Aus diesem Grund wurden am Beispiel der α -Deprotonierung im Aggregat [(S)-27·t-BuLi] verschiedene Methoden verwendet und jeweils die relativen Energien der stationären Punkte der Reaktion berechnet. Verglichen wurden die Hartree-Fock-Methode, die häufig angewandte DFT-Methode B3LYP und das speziell für Organometall-Verbindungen parametrisierte M052X-Funktional.^[152] Hierbei wurde jeweils der Basissatz 6-31+G(d) verwendet.

Die mit den drei Methoden errechneten relativen Energien der stationären Punkte sind in Tab. 4.5 zusammengefasst. Ein Vergleich zeigt, dass der mit M052X errechnete

Energieunterschied zwischen den beiden diastereotopos-differenzierenden Übergangszuständen von $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die beiden anderen Methoden ebenfalls wiedergegeben wird. Allerdings unterscheiden sich die berechneten Aktivierungsenergien: Die vergleichsweise einfache HF-Methode schlägt mit über $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine unrealistisch hohe Aktivierungsenergie für die Deprotonierung vor – eine solche Barriere wäre erst bei Reaktionstemperaturen zwischen ca. $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur erreicht, was der deutlich höheren Reaktivität im Experiment widerspräche. Die DFT-Hybridmethode B3LYP beschreibt mit ca. $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich besser die im Experiment vorgefundene Deprotonierung bei sehr niedrigen Temperaturen, schlägt aber im Vergleich zur vom M052X-Funktional vorgeschlagenen Barriere von $63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ einen etwas höheren Wert vor.

Benchmarking-Versuche im eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, dass die M052X- im Vergleich zur B3LYP-Methode lithiumorganische Systeme bei vergleichbarer Rechenzeit besser beschreiben kann und sehr gute Übereinstimmungen mit hochgenauen *ab initio*-Methoden wie der MP2-Methode (*Møeller-Plesset Perturbation Theory*/Störungstheorie) liefert.^[153] Aus diesem Grund wurde für die Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen an organometallischen Systemen, soweit nicht anders erwähnt, auf die M052X-Methode zurückgegriffen.

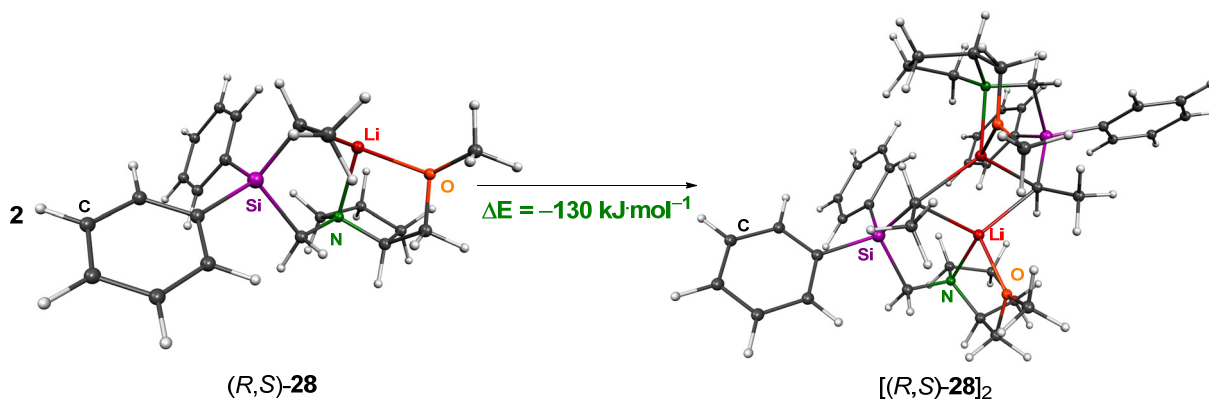
Tab. 4.5 Stationären Punkte der diastereodifferenzierenden Lithiierung von (S)-**27** mit *tert*-Butyllithium: Ermittelte relative Energien mit unterschiedlichen Methoden; Basissatz 6-31+G(d).

| Struktur | Art | $E_{\text{rel}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ | | |
|--|----------------------|--|-------|-----|
| | | M052X | B3LYP | HF |
| [(S)- 27 · <i>t</i> -BuLi] | Edukt <i>pro-R</i> | 0 | 0 | 0 |
| [(S)- 27 · <i>t</i> -BuLi] | Edukt <i>pro-S</i> | 4 | 0 | 1 |
| [(S)- 27 · <i>t</i> -BuLi]-TS- <i>pro-R</i> | TS <i>pro-R</i> | 63 | 70 | 104 |
| [(S)- 27 · <i>t</i> -BuLi]-TS- <i>pro-S</i> | TS <i>pro-S</i> | 67 | 74 | 108 |
| [(<i>R,S</i>)- 28 · <i>t</i> -BuH] | (<i>R</i>)-Produkt | -50 | -49 | -59 |
| [(<i>S,S</i>)- 28 · <i>t</i> -BuH] | (<i>S</i>)-Produkt | -51 | -44 | -54 |

4.1.7.6 Stabilität des lithiierten, dimeren Aggregates

Wie die Kristallstruktur des lithiierten Ethylsilans (*R,S*)-**28** zeigt, liegt die Verbindung im Gegensatz zu literaturbekannten diastereomerenangereicherten Lithiumorganyleen nicht monomer, sondern als Dimer $[(R,S)\text{-}\mathbf{28}]_2$ vor, was entscheidende Auswirkungen auf die daraus folgende chemische Reaktivität in darauf folgenden Transformationen hat.

Die Präferenz des Systems, in unpolaren Lösungsmitteln als Dimer vorzuliegen, lässt sich anhand des Energiegewinns abschätzen, der durch das Kombinieren von zwei monomeren Spezies zum Dimer frei wird. Dieses theoretische Experiment ist in Schema 4.19 dargestellt.

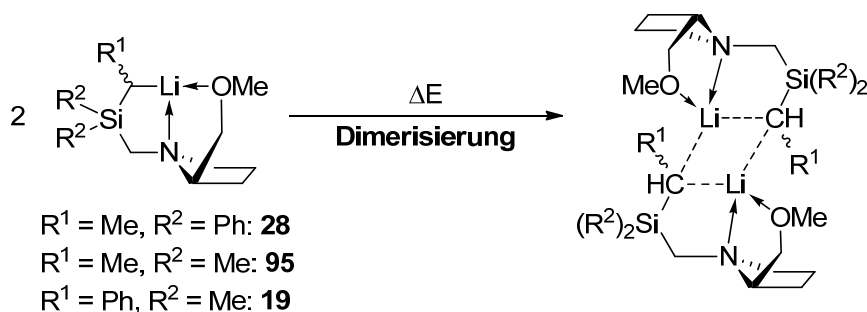


Schema 4.19 Formaler Aufbau des Dimers [(R,S)-28]_2 aus zwei monomeren Einheiten $(R,S)\text{-28}$; M052X/6-31G(d).

Mit einem Energiegewinn von $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das Zusammenfügen zweier Monomere ist die Dimerisierungstendenz eindeutig belegt – in unpolaren Lösungsmitteln ist deshalb damit zu rechnen, dass ausschließlich das dimere Aggregat [(R,S)-28]_2 vorliegt, in dem die Lithiumzentren durch Kontakte zu den verbrückenden carbanionischen Kohlenstoffen vollständig koordinativ abgesättigt sind und eine Koordinationszahl von vier besitzen.

Über die Dimerisierung von $(R,S)\text{-28}$ hinaus wurden außerdem die Energiegewinne für die Dimerisierung der anderen Stereoisomere sowie des Modellsystems **95** berechnet (Schema 4.20). In diesem wurden die sterisch anspruchsvollen Si-ständigen Phenylgruppen durch kleinere und weniger rechenintensive Methylgruppen ersetzt.

Zu Vergleichszwecken wurde außerdem an Hand des lithiierten Benzylsilans $(R,S)\text{-19}$ (vgl. Kapitel 2.2.4) für eine bekannte „monomere“ Verbindung der Energiegewinn für die Bildung des hypothetischen Dimers [(R,S)-19]_2 berechnet.



Schema 4.20 Im Rahmen der theoretischen Studien untersuchte Dimerisierung verschiedener lithierter Organosilane.

Im Rahmen der Rechnungen zu den Modellsystemen zeigt sich, dass die Energiegewinne durch Dimerisierung zweier Monomere durchgehend sowohl für **28** als auch das kleinere Modellsystem **95** deutlich über $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen und somit gut mit den Energien für das nicht vereinfachte System übereinstimmen (Tab. 4.6).

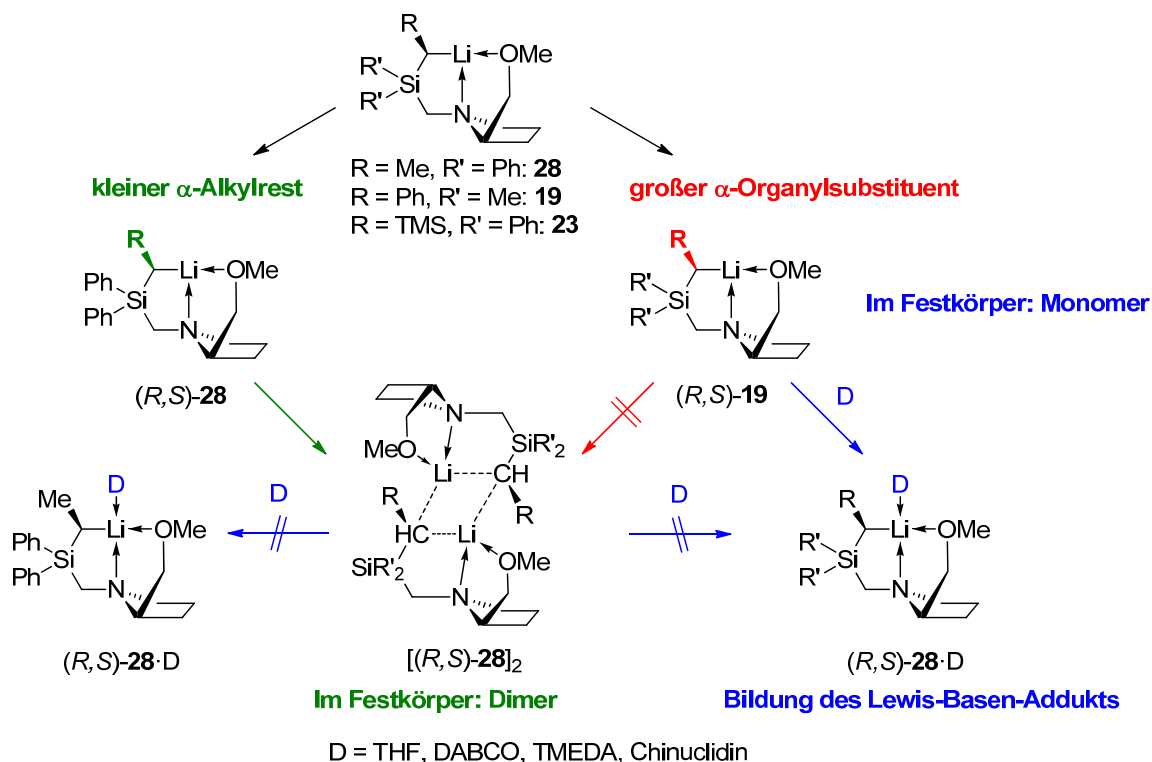
Tab. 4.6 Vergleich der Energiegewinne durch Dimerisierung verschiedener Stereoisomere der Monomere der lithiierten Ethylsilane **28** und **95** sowie des lithiierten Benzylsilans (*R,S*)-**19** gemäß Schema 4.19.

| Monomer(e) | Dimer | Methode | Basissatz | ΔE [kJ·mol ⁻¹] |
|---|--|---------|-----------|------------------------------------|
| (<i>R,S</i>)- 28 | [(<i>R,S</i>)- 28] ₂ | M052X | 6-31G | -117 |
| (<i>S,S</i>)- 28 | [(<i>S,S</i>)- 28] ₂ | M052X | 6-31G | -108 |
| (<i>R,S</i>)- 28 + (<i>S,S</i>)- 28 | (<i>R,S</i>),(<i>S,S</i>)-(b28) ₂ | M052X | 6-31G | -119 |
| (<i>R,S</i>)- 28 | [(<i>R,S</i>)- 28] ₂ | M052X | 6-31G(d) | -130 |
| (<i>S,S</i>)- 28 | [(<i>S,S</i>)- 28] ₂ | M052X | 6-31G(d) | -118 |
| (<i>R,S</i>)- 28 | [(<i>R,S</i>)- 28] ₂ | B3LYP | 6-31+G(d) | -132 |
| (<i>S,S</i>)- 28 | [(<i>S,S</i>)- 28] ₂ | B3LYP | 6-31+G(d) | -125 |
| (<i>R,S</i>)- 95 | [(<i>R,S</i>)- 95] ₂ | M052X | 6-31G(d) | -142 |
| (<i>R,S</i>)- 95 | [(<i>R,S</i>)- 95] ₂ | M052X | 6-31+G(d) | -137 |
| (<i>S,S</i>)- 95 | [(<i>S,S</i>)- 95] ₂ | M052X | 6-31+G(d) | -119 |
| (<i>R,S</i>)- 95 + (<i>S,S</i>)- 95 | (<i>R,S</i>),(<i>S,S</i>)-(95) ₂ | M052X | 6-31+G(d) | -131 |
| (<i>R,S</i>)- 19 | [(<i>R,S</i>)- 19] ₂ | M052X | 6-31+G(d) | -51 |

Mit einem Energiegewinn von 51 kJ·mol⁻¹ scheint selbst für das eigentlich monomere lithiierte Benzylsilan (*R,S*)-**19** auch hier zunächst das Dimer als eine energetisch günstigere Alternative als die isolierte monomere Einheit. In der Festkörperstruktur von (*R,S*)-**19** werden allerdings monomere Verbindungen vorgefunden, die nur durch schwache intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Lithiumzentren und Benzyleinheiten benachbarter Monomere verknüpft sind – hierdurch wird auch schon der Modellcharakter der quantenchemischen Rechnungen betont, da diese supramolekulare Wechselwirkung im polymeren Festkörper schlecht in Rechnungen berücksichtigt werden kann.

Der deutlich geringere Energiegewinn durch Dimerisierung des lithiierten Benzylsilans (*R,S*)-**19** im Vergleich zum lithiierten Ethylsilan (*R,S*)-**19** (>100 kJ·mol⁻¹) untermauert allerdings, welchen Einfluss die Größe des organischen Rests neben dem lithiierten α -Kohlenstoff auf die resultierenden Aggregate besitzt (Schema 4.21).

Während eine vergleichsweise kleine α -lithiierte Ethylgruppe die Zusammenlagerung zum Dimer unter Ausbildung eines zentralen C–Li-Vierrings ermöglicht, wird für die analoge Benzylsiliumspezies keine entsprechende Aggregation beobachtet.

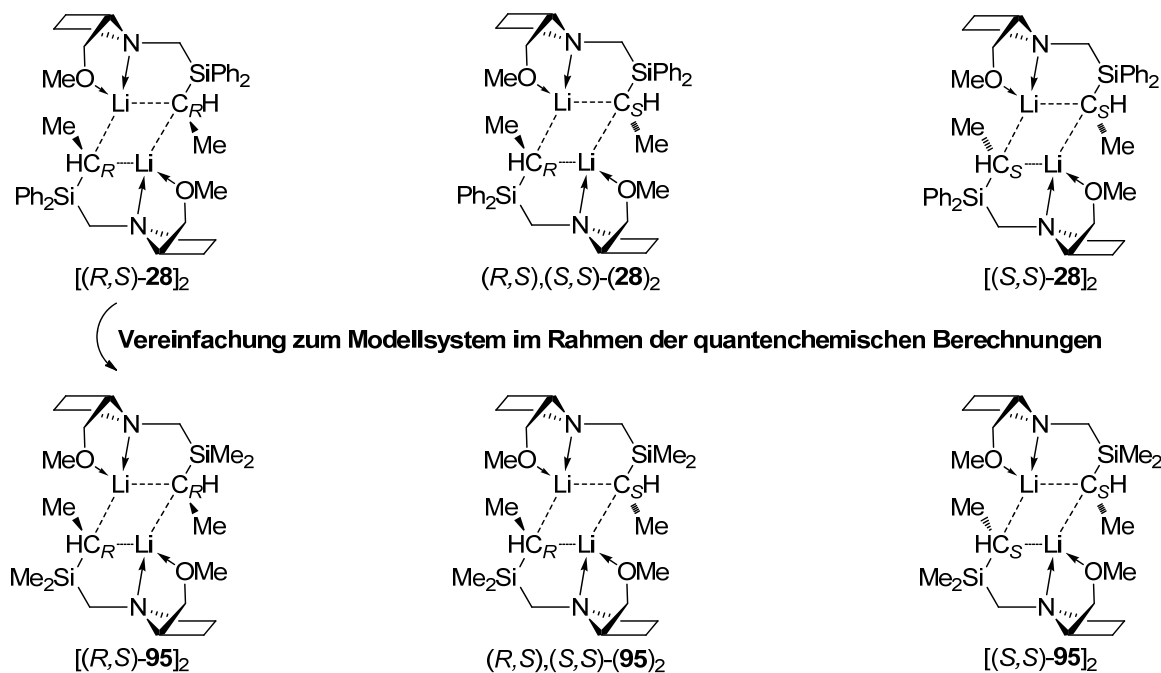


Schema 4.21 Auswirkung des Organylsubstituenten am carbanionischen Zentrum in α -lithiierten Silanen auf die resultierende Strukturbildung und die Selbstaggregation bzw. Koordination von Lewis-basischen Additiven im Festkörper.

4.1.7.7 Rolle von homo- und heterochiralen Dimeren

Im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchungen muss die Frage beantwortet werden, ob es sich bei $[(R,S)\text{-}\mathbf{28}]_2$ tatsächlich um das stabilste Stereoisomer der dimeren lithiierten Verbindung handelt – abgesehen von $[(R,S)\text{-}\mathbf{28}]_2$ sind zwei weitere Stereoisomere der dimeren Spezies denkbar, indem man an einem oder sogar zwei metallierten Kohlenstoffen eine entgegengesetzte Konfiguration annimmt: Das heterochirale Dimer $(R,S),(S,S)\text{-}(\mathbf{28})_2$ mit zwei entgegengesetzt konfigurierten stereogenen metallierten Kohlenstoffen sowie das homochirale $[(S,S)\text{-}\mathbf{28}]_2$, in dem beide metallierten Stereozentren (*S*)-Konfiguration besitzen. In den in Tab. 4.6 zusammengestellten Fällen zeichnet sich bereits für die Dimerisierung eine Bevorzugung der Bildung des homochiralen $[(R,S)]_2$ -Variante unter strikt thermodynamischen Gesichtspunkten ab. Im Vergleich hierzu sind die Dimerisierungsenergiegewinne bei der Bildung des heterochiralen Dimers bzw. des zweiten möglichen homochiralen $[(S,S)]_2$ -Stereoisomers etwas niedriger. Um eindeutige Aussagen über die Bevorzugung eines der drei möglichen dimeren Stereoisomere treffen zu können, ist es jedoch vonnöten, die Energien der drei möglichen Spezies direkt miteinander zu vergleichen. Um Rechenzeit einzusparen, wurde hierbei auf die Berücksichtigung der Si-ständigen Phenylgruppen in $\mathbf{28}$ verzichtet und diese durch Methylgruppen ersetzt, woraus das Modellsystem $\mathbf{95}$ resultiert (Schema 4.22).

Relative Energie der möglichen diastereomeren Dimere?



Schema 4.22 Oben: Mögliche Diastereomere des dimeren lithiierten Ethylsilans **28** und Überführung ineinander durch formale Epimerisierung ausgehend von $[(R,S)\text{-}28]_2$. Unten: Entsprechende berechnete Modellsysteme $(95)_2$ welche sich jeweils durch Substitution der SiPh_2 - durch SiMe_2 -Gruppen ergeben.

Ein Vergleich der relativen Energien der möglichen Stereoisomere von $(95)_2$ zeigt, dass die zweifach (*R*)-konfigurierte Spezies $[(R,S)\text{-}95]_2$ tatsächlich die energetisch günstigste ist: Zum heterochiralen Dimer $(R,S),(S,S)\text{-}(95)_2$ beträgt der Energieunterschied $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, zum entsprechenden homochiralen $[(S,S)\text{-}95]_2$ sogar $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abb. 4.7).

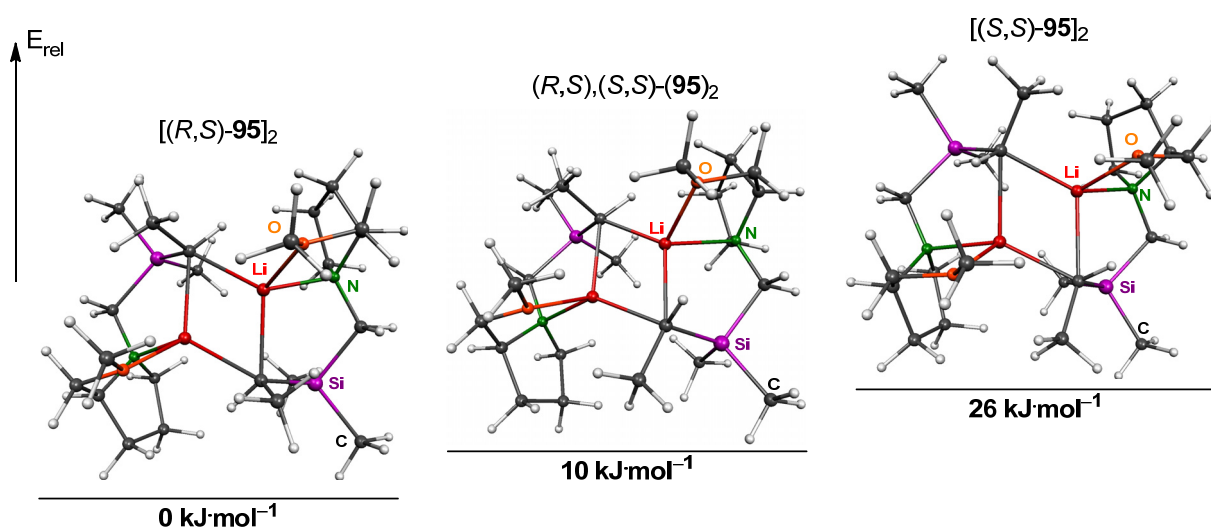
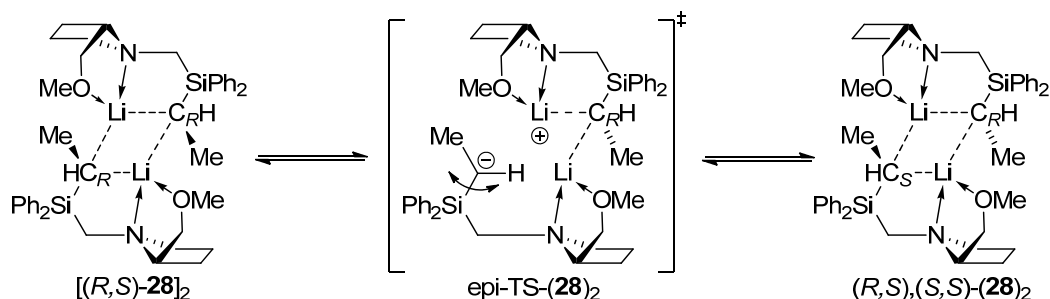


Abb. 4.7 Vergleich der relativen Energien der möglichen Diastereomere des Modelldimers $(95)_2$; M052X/6-31+G(D), Symmetriebeschränkung (Punktgruppe C_2) im Fall der beiden homochiralen Verbindungen.

Überträgt man die Energieunterschiede von 10 bzw. 26 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu den beiden anderen möglichen Stereoisomeren in den oben angestellten Modellsystemen auf die tatsächlich im Experiment verwendete diphenylsubstituierte Verbindung **28**, so sollte $[(R,S)\text{-28}]_2$ tatsächlich das Diastereomer sein, welches sich unter thermodynamischen Bedingungen bevorzugt bildet und sich sogar anreichern lassen sollte. Dies wird auch präparativ beim Erwärmen des lithiierten Ethylsilans auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Anwesenheit von koordinierenden Additiven beobachtet. Aus den Rechnungen wird außerdem ersichtlich, dass die Ausbildung der beiden anderen möglichen Dimere $(R,S),(S,S)\text{-28}_2$ und $[(S,S)\text{-95}]_2$ aus den monomeren Spezies ebenfalls möglich sein sollte – diese Spezies, die sich zwar nicht direkt beobachten lassen sind offensichtlich dennoch im Reaktionsgemisch vorhanden, wenn unter streng kinetischen Bedingungen keinerlei Überführung der Stereoisomere ineinander möglich ist. Je nachdem, wie das Verhältnis zwischen monomerem $(R,S)\text{-28}$ und $(S,S)\text{-28}$ aus dem Deprotonierungsschritt unter kinetischen Bedingungen ist, können sich die beiden zusätzlichen dimeren Spezies neben dem Hauptstereoisomer $[(R,S)\text{-28}]_2$ ausbilden. In der folgenden Reaktion mit Elektrophilen sind diese dann für die Verschlechterung der beobachteten Diastereomerenverhältnisse im Abfangprodukt verantwortlich.

4.1.7.8 Epimerisierung im Dimer

Wie das Experiment zeigt, ist die Konfiguration an den stereogenen lithiierten Kohlenstoffen in $[(R,S)\text{-28}]_2$ in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil, es tritt also keine Epimerisierung ein. Für die Konfigurationsänderung eines der beiden carbanionischen Kohlenstoffe in $[(R,S)\text{-28}]_2$ kann in Analogie zu monomeren Verbindungen^[21d] ein Übergangszustand angenommen werden, in dem der carbanionische Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert ist und das freie Elektronenpaar nicht auf die Li_2 -Achse des zentralen C–Li–Vierrings zeigt, sondern um ca. 90° gedreht dazu (vgl. Schema 4.23). Nach Durchlaufen des Übergangszustands und anschließender Umhybridisierung liegt das Kohlenstoffzentrum anschließend in umgekehrter Konfiguration vor.



Schema 4.23 Möglicher Epimerisierungsschritt in der dimeren Spezies $(\mathbf{28})_2$.

Zur energetischen Lage des Übergangszustandes wurden deshalb Rechnungen am Modellsystem $[(R,S)\text{-95}]_2$ durchgeführt. Es zeigt sich hierbei, dass der Übergangszustand mit $83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in einem energetischen Bereich liegt, der eigentlich schon für ein schnelles

Ablauf der Epimerisierung im System bei Raumtemperatur sorgen sollte. Dieser Befund widerspricht also zunächst offenbar den experimentellen Befunden. Allerdings zeigt eine genauere Betrachtung der sterischen Verhältnisse im Übergangszustand des Modellsystems, dass es schon zu einer beginnenden sterischen Überfrachtung kommt, bei der die Siliciumgebundenen Methylgruppen der einen Dimerhälfte dem Pyrrolidinring der anderen Hälfte sehr nahe kommen (Abb. 4.8).

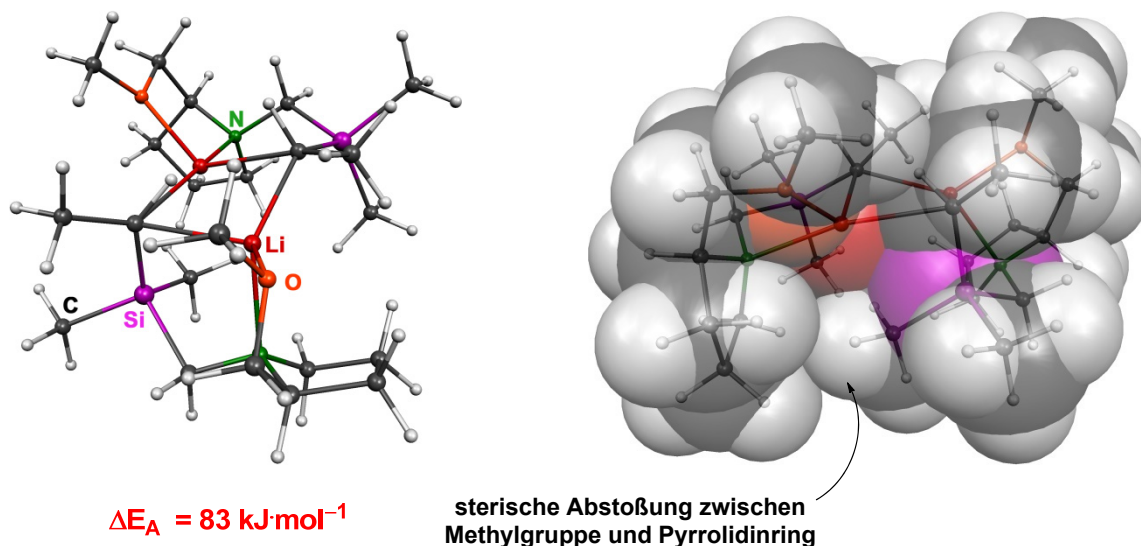


Abb. 4.8 Modellübergangszustand **epi-TS-(95)₂** der Epimerisierung; links: Geometrie und relative Energie; rechts: Verdeutlichung der sterischen Verhältnisse im Übergangszustand (Kalottenmodell); M052X/6-31+G(d).

Eine solche Geometrie kann vom dimethylsubstituierten Modellsystem zwar noch eingenommen werden, ist für das tatsächlich vorliegende [(*R,S*)-**28**]₂ und die beiden anderen denkbaren Spezies [(*S,S*)-**28**]₂ und (*R,S*),(*S,S*)-(**28**)₂ allerdings auf Grund der sperrigen Phenylgruppen nicht mehr möglich (Abb. 4.9). Die lithiierte Ethylgruppe einer Molekülhälfte wird also jeweils durch die gegenüberliegende, sterisch anspruchsvolle Diphenylsilyl-Gruppe in der anderen Hälfte des Dimers an der Epimerisierung gehindert. Hieraus resultiert eine konfigurative Stabilität der metallierten Kohlenstoffzentren in unpolaren Solventien selbst bei hohen Temperaturen.

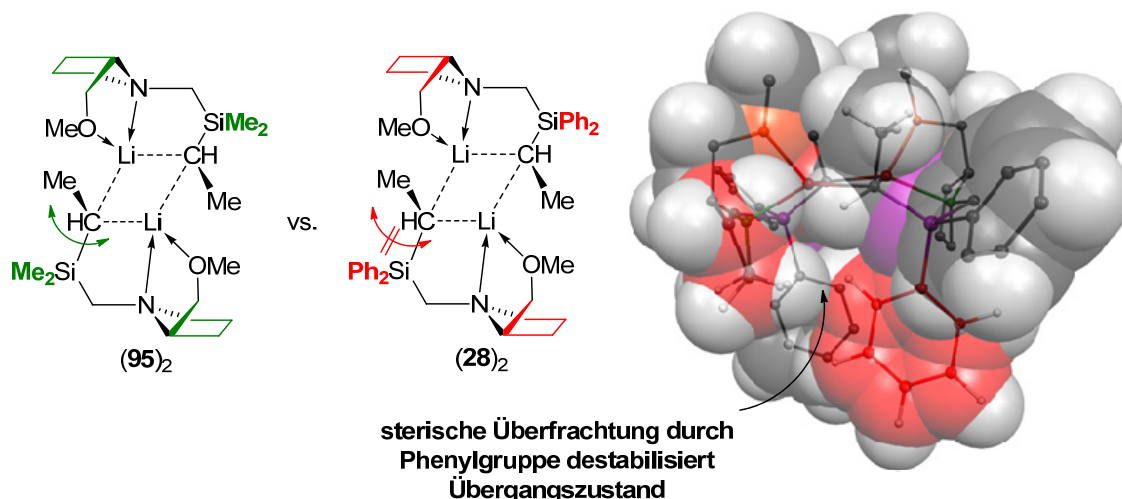
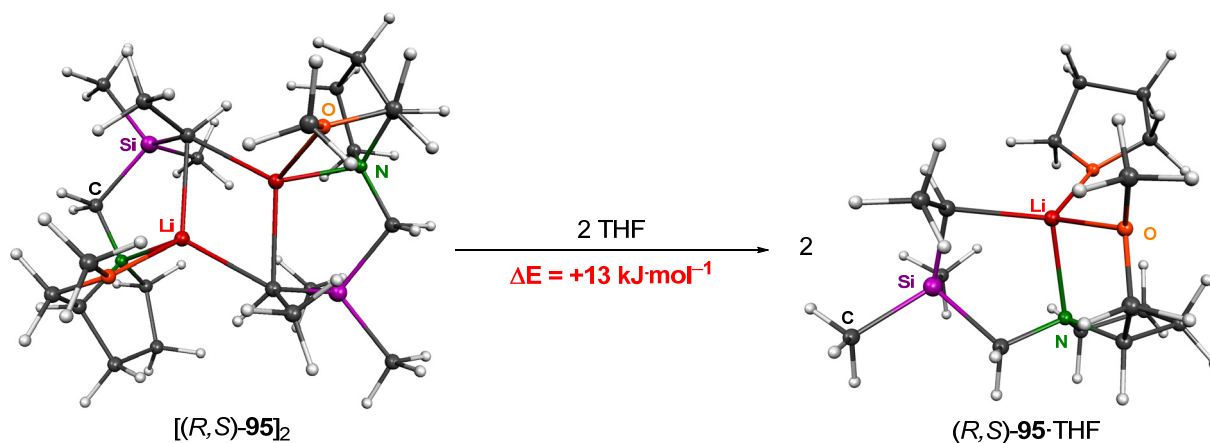


Abb. 4.9 Konsequenz für eine Epimerisierung im sterisch überfrachteten Dimer $[(R,S)\text{-}28]_2$ (Kalottenmodell des vollständigen Dimers).

Tatsächlich konnte im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen am vollständig phenylsubstituierten dimeren System $[(R,S)\text{-}28]_2$ kein Übergangszustand für die Epimerisierung eines stereogenen Kohlenstoffzentrums gemäß dem in Schema 4.23 vorgeschlagenen Mechanismus gefunden werden.

4.1.7.9 Epimerisierung in polaren Solventien

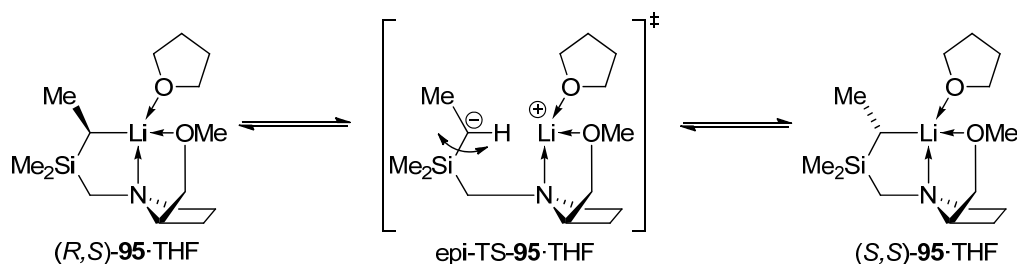
Die konfigurative Stabilität der lithiierten Kohlenstoffzentren wird im Experiment durch die Zusetzung von Additiven wie TMEDA oder THF aufgehoben. Als Lewis-Basen sind diese Spezies dazu befähigt, Alkyllithium-Oligomere aufzubrechen und in kleinere, reaktivere Aggregate zu überführen. Für das System $[(R,S)\text{-}95]_2$ kann man durch THF-Zugabe beispielsweise die Bildung eines monomeren Solvats vom Typ $(R,S)\text{-}95\cdot\text{THF}$ formulieren (vgl. Schema 4.24).



Schema 4.24 Aufspaltung des Dimers $[(R,S)\text{-}95]_2$ zu monomerem $(R,S)\text{-}95\cdot\text{THF}$ durch Zugabe von THF; M052X/6-31+G(d).

Hierbei wird die freie Koordinationsstelle, die durch das Aufbrechen des Dimers an den Lithiumzentren geschaffen wird, von einem THF-Molekül eingenommen. Für diesen Schritt lässt sich ein Energieverlust von $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf die Spaltung eines Dimers bestimmen: Die Deaggregation sollte also zu einem geringen Teil ablaufen, wobei das Gleichgewicht der Reaktion immer noch auf Seite des Dimers liegt.

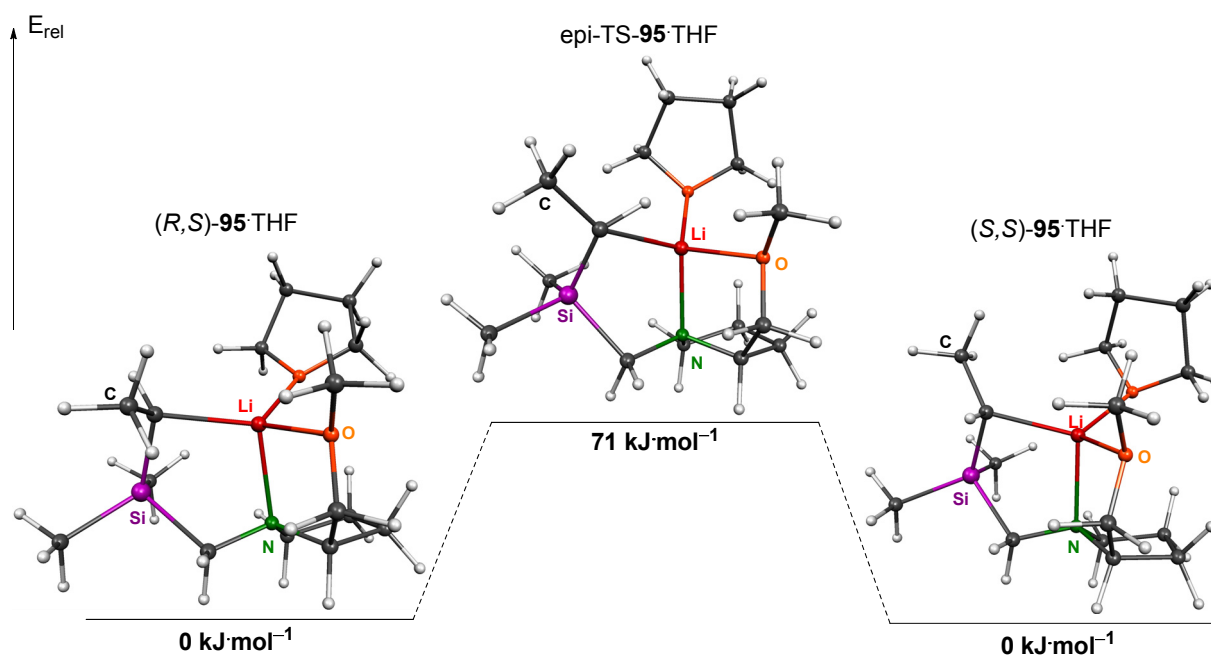
Auch in dieser monomeren Spezies ist die Konfigurationsänderung durch Inversion des carbanionischen Zentrums denkbar (Schema 4.25).



Schema 4.25 Möglicher Epimerisierungsschritt im monomeren Solvat **95·THF**.

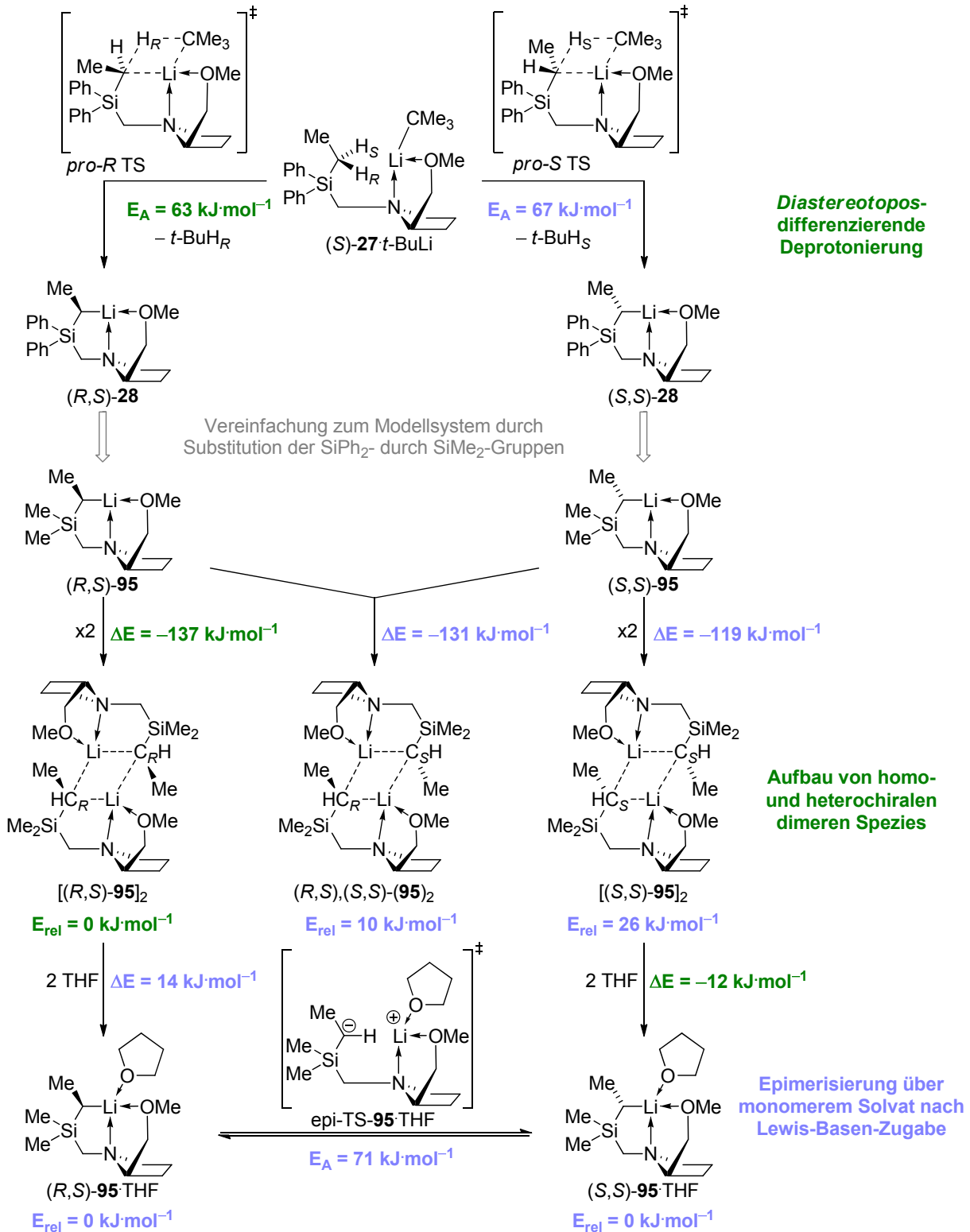
In der monomeren Spezies **95·THF** zeigt sich, dass zwischen den beiden möglichen Diastereomeren *(R,S)*-**95·THF** und *(S,S)*-**95·THF** keinerlei energetische Präferenz besteht – ihre relative Energie ist nahezu gleich.

Die Aktivierungsbarriere der Epimerisierung im System **95·THF** lässt sich zu $71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmen (Schema 4.26) und gibt damit zufriedenstellend die Beobachtung im Experiment wieder, dass ab ca. $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Zugabe von THF Lösungen von $[(R,S)\text{-}\mathbf{28}]_2$ Epimerisierungsprozessen unterliegen.



Schema 4.26 Stationäre Punkte der Epimerisierung im System **95·THF**; M052X/6-31+G(d).

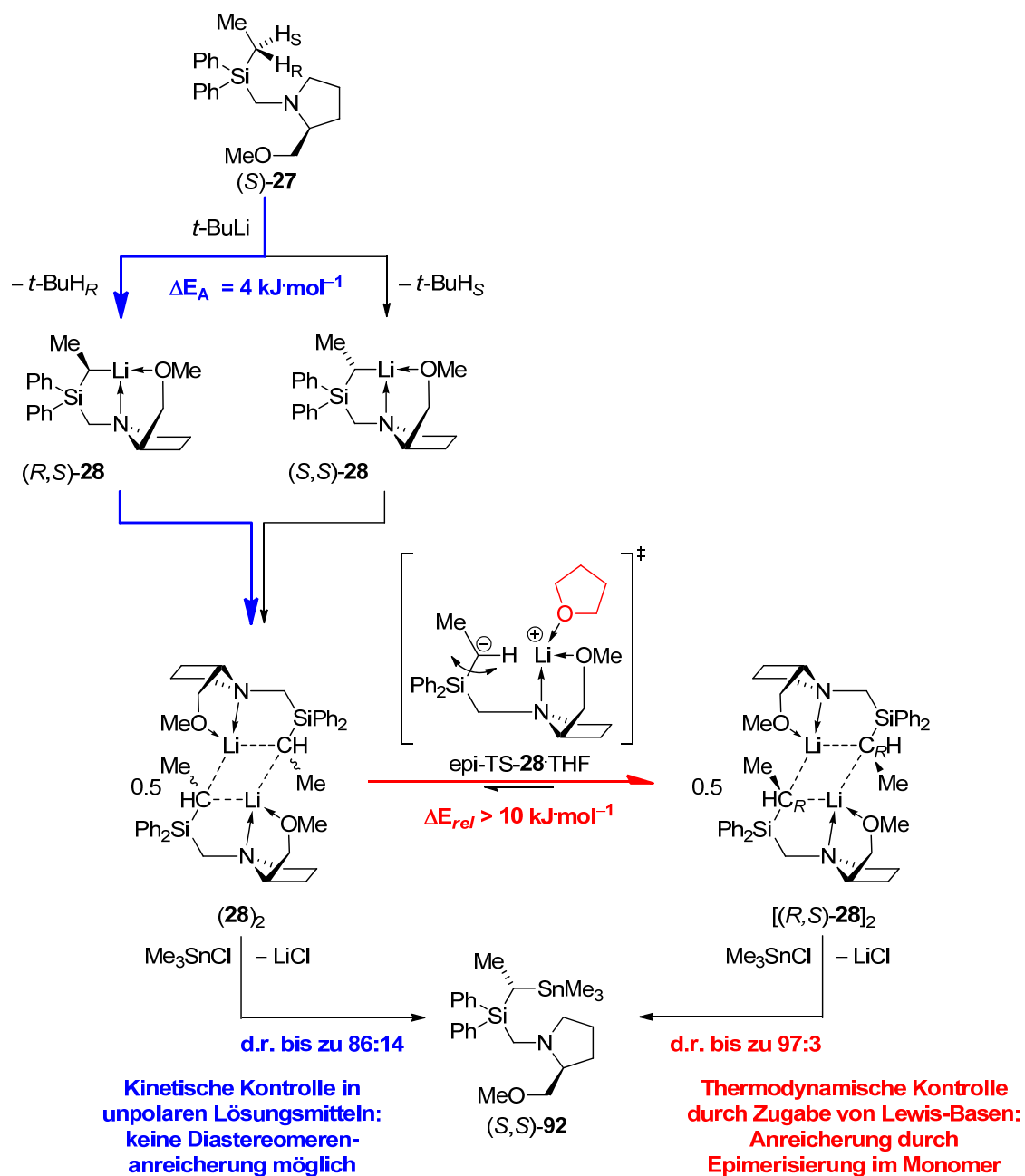
Die Zugabe selbst weniger Tropfen THF macht also zu einem geringen Teil das Aufbrechen der dimeren Spezies $(95)_2$ zu einer monomeren Spezies möglich, in der die Epimerisierung ungehindert ablaufen kann (vgl. Schema 4.27).



Schema 4.27 Zusammenfassung der berechneten Reaktionswege und Spezies im Rahmen der quantenchemischen Studien; M052X/6-31+G(d).

Allerdings bleibt das Gleichgewicht insgesamt auf der Seite des Dimers. Hierbei greifen nun wieder die vorher ermittelten Energieunterschiede zwischen den möglichen homochiralen und heterochiralen Spezies: $[(R,S)\text{-95}]_2$ ist wie oben herausgestellt im Vergleich zu $[(S,S)\text{-95}]_2$ und $(R,S),(S,S)\text{-95}]_2$ die deutlich günstigere Spezies ($\Delta E = 10$ bzw. $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Durch den nun möglichen Epimerisierungsprozess über eine monomere Spezies kann die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in Richtung des energetisch günstigsten Dimers $[(R,S)\text{-28}]_2$ ablaufen – hieraus resultiert der Anstieg des im Experiment festgestellten Diastereomerenverhältnis im Abfangprodukt auf 97:3.



Schema 4.28 Stereochemischer Verlauf der Deprotonierung von (S)-27 mit *tert*-Butyllithium und der anschließenden Stannylierung mit Me_3SnCl unter Einbeziehung der theoretischen Ergebnisse.

4.1.7.10 Reaktion mit Elektrophilen

In der Spezies $[(R,S)\text{-28}]_2$ liegen die Lithiumzentren in einem Kohlenstoff-Vierring im Inneren des Dimers. Jedes Lithium bildet vier Kontakte aus und ist damit sowohl sterisch abgeschirmt als auch koordinativ abgesättigt. Ein Elektrophil wie Trimethylzinnchlorid hat also keine Möglichkeit, über den negativ polarisierten Chlor-Substituenten Wechselwirkungen zum positivierten Lithiumzentrum auszubilden. Über eine derartige Vorkoordination des Elektrophils in chiralen Alkyl-Lithiumverbindungen mit einer freien Koordinationsstelle am Lithium kann eine stereoselektive Reaktion unter Retention der Konfiguration am metallierten Kohlenstoff ablaufen.^[154] Für Lithiumorganyle, in denen das Lithiumzentrum gegenüber vorkoordinierenden Elektrophilen hingegen abgeschirmt ist, wird ein Rückseitenangriff des Elektrophils am carbanionischen Zentrum unter Inversion dessen Konfiguration diskutiert.^[36a]

Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Orbitalkoeffizienten des HOMO in $[(R,S)\text{-28}]_2$, also des Orbitals, welches das „freie Elektronenpaar“ des Carbanions trägt, wie für ein symmetrisches Molekül zu erwarten, an beiden metallierten Kohlenstoffen lokalisiert sind (Abb. 4.10). Wie es für pyramidalisierte metallierte Kohlenstoffe zu erwarten ist, zeigen hierbei die größeren Orbitallappen jeweils in die Mitte des C–Li-Vierrings in Richtung der beiden Lithiumzentren, sind also an der „Vorderseite“ des Carbanions lokalisiert. Dennoch wird ersichtlich, dass auch an der Rückseite noch ein nicht zu vernachlässigender Orbitallappen zu finden ist, der mit dem LUMO eines angreifenden Elektrophils wechselwirken kann. Die elektronischen Voraussetzungen für eine Reaktion mit einem Elektrophil unter Inversion der Konfiguration sind also im Dimer $[(R,S)\text{-28}]_2$ durchaus erfüllt.

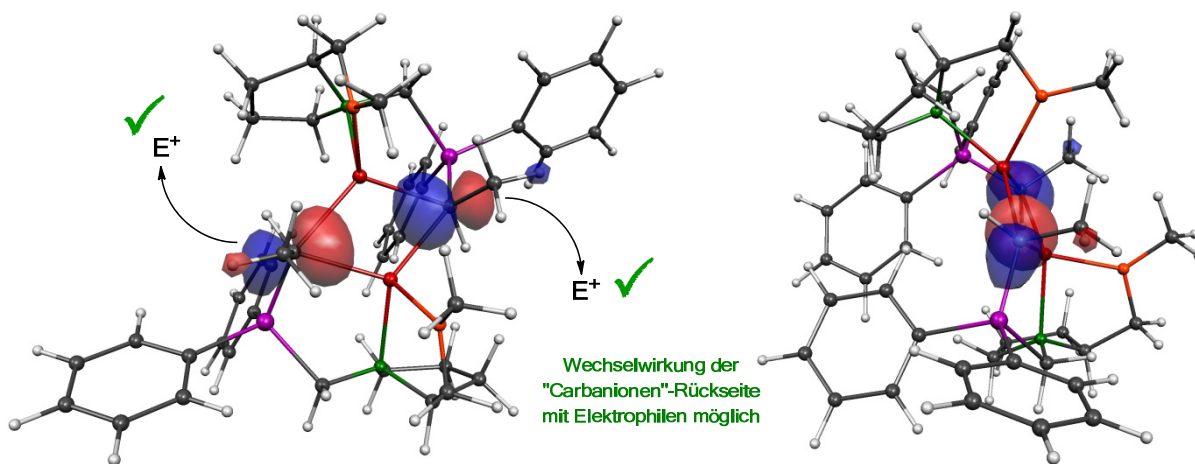


Abb. 4.10 Darstellung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) in der dimeren Spezies $[(R,S)\text{-28}]_2$ [B3LYP/6-31+G(d), *Cut-off* 0.065]: Ansicht senkrecht (links) und parallel (rechts) zum zentralen C–Li-Vierring.

Trotz der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten an den Silicium-Zentren neben den carbanionischen Einheiten zeigt eine Betrachtung der räumlichen Verhältnisse in $[(R,S)\text{-28}]_2$, dass die Rückseiten der carbanionischen Einheiten sterisch nicht abgeschirmt, sondern für den Angriff eines Elektrophils zugänglich sind (Abb. 4.11).

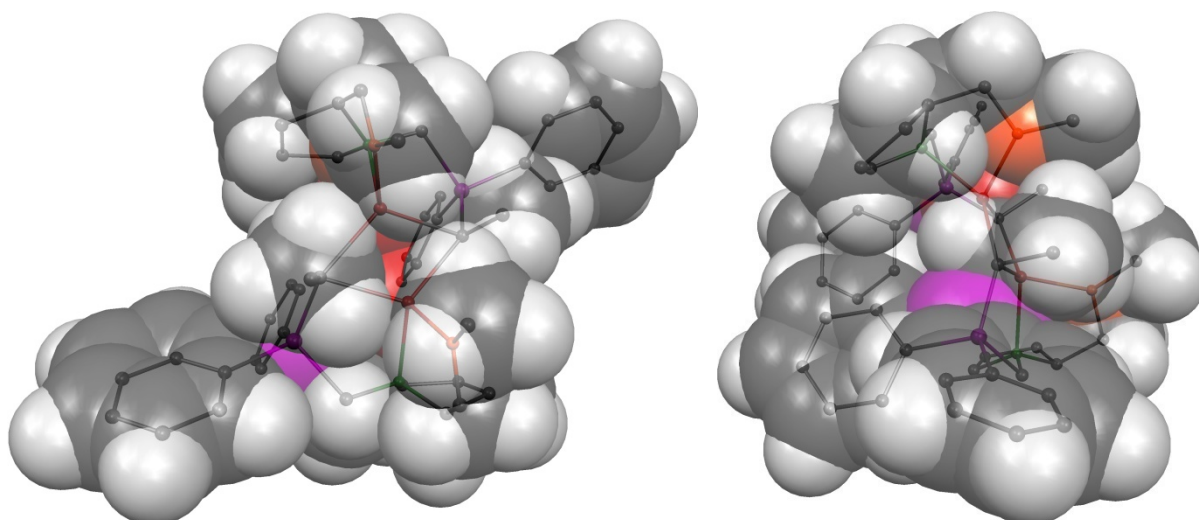


Abb. 4.11 Visualisierung des sterischen Anspruchs in $[(R,S)\text{-28}]_2$ (Kalottenmodell).

Letztlich verdeutlicht auch eine Visualisierung des elektrostatischen Potentials im Dimer, dass auch an den Rückseiten der carbanionischen Einheiten negative Ladungsdichten vorhanden sind, also ein weiterer Beleg für die potenzielle Reaktivität der carbanionischen Einheiten unter Inversion ausgehend von der dimeren Spezies (Abb. 4.11).

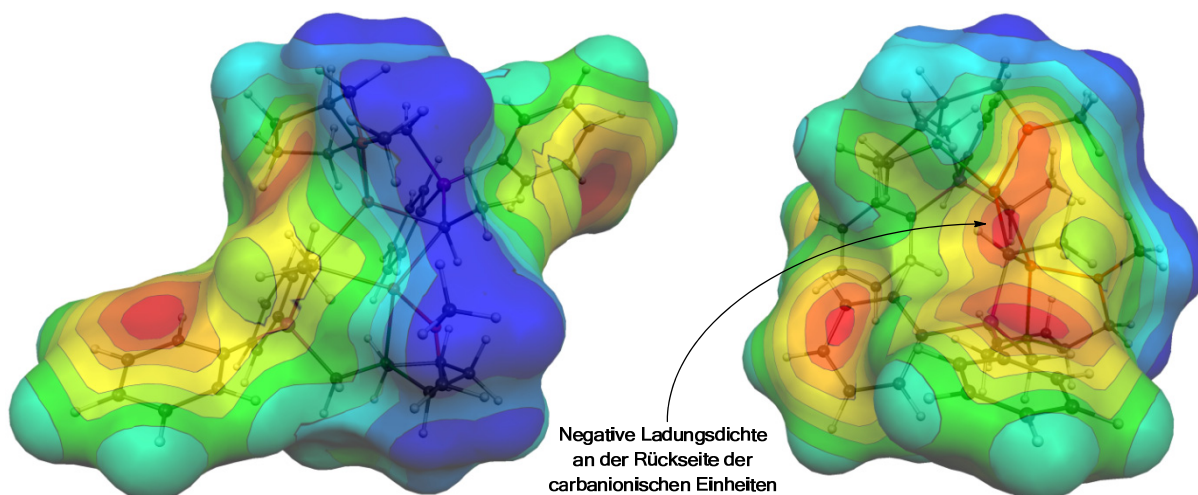

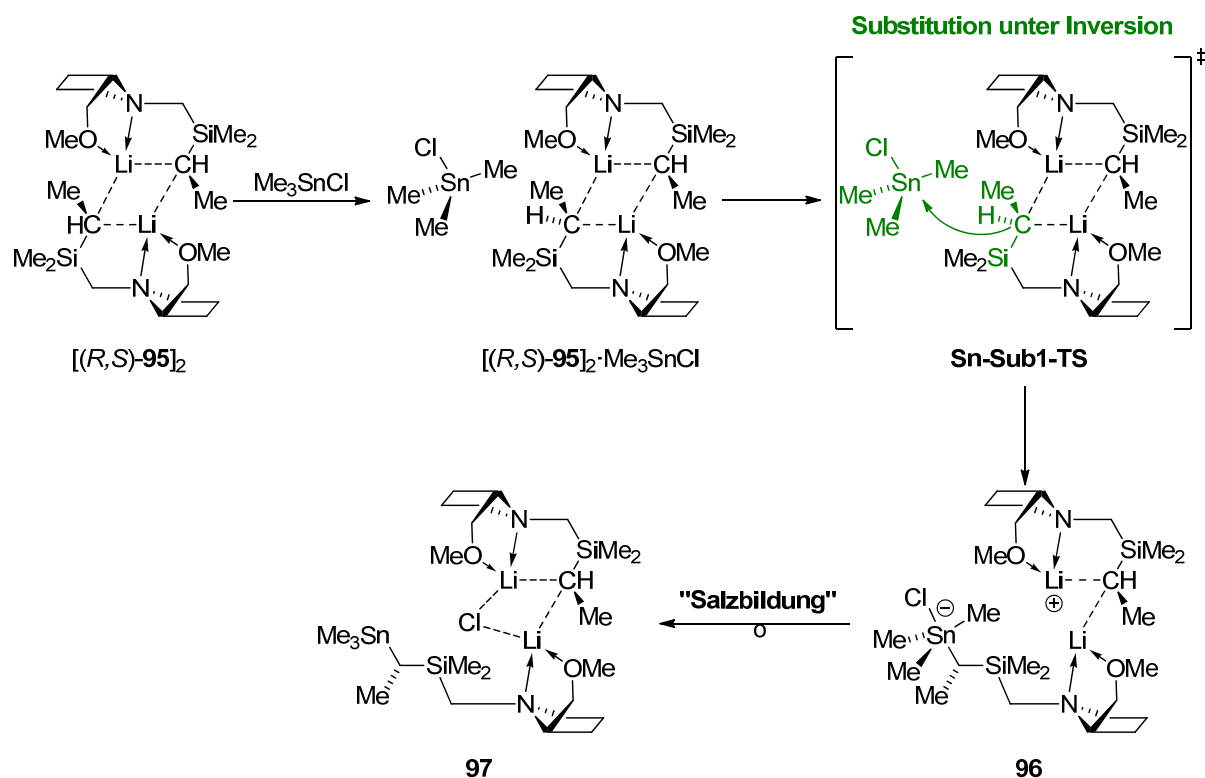


Abb. 4.12 Visualisierung des elektrostatischen Potentials von $[(R,S)\text{-28}]_2$ [MEP (Conolly-Oberfläche, Sondenradius 1.6 Å); B3LYP/6-31+G(d); elektrostatisches Potential V [a. u.]: $V_{\max} = 0.04947$  $V_{\min} = -0.0751$].

Um die tatsächliche Reaktivität gegenüber dem im Experiment verwendeten Elektrophil Trimethylzinnchlorid zu untersuchen, wurde der Übergangszustand der Substitution modelliert und die Aktivierungsenergie berechnet (Schema 4.29). Im Rahmen der Rechnungen wurde zusätzlich zur Vereinfachung des Systems von $[(R,S)\text{-28}]_2$ zu $[(R,S)\text{-95}]_2$ auf die Berücksichtigung von Polarisierungsfunktionen verzichtet. Für die quantenchemische Beschreibung des schweren Elements Zinn wurden ECPs (*Energy Consistent Pseudo Potentials*) verwendet (ECP46MWB, *multi-electron quasi-relativistic fit*).^[155]



Schema 4.29 Berechneter Reaktionsweg für die Substitution von $[(R,S)\text{-}95]_2$ mit Me_3SnCl unter Inversion.

Es zeigt sich, dass die Substitution über den entsprechenden Übergangszustand **Sn-Sub1-TS** mit einer Aktivierungsenergie von nur $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr leicht ablaufen kann und somit schon bei sehr niedrigen Temperaturen für eine sehr selektiv ablaufende Reaktion sorgen sollte (Abb. 4.13).

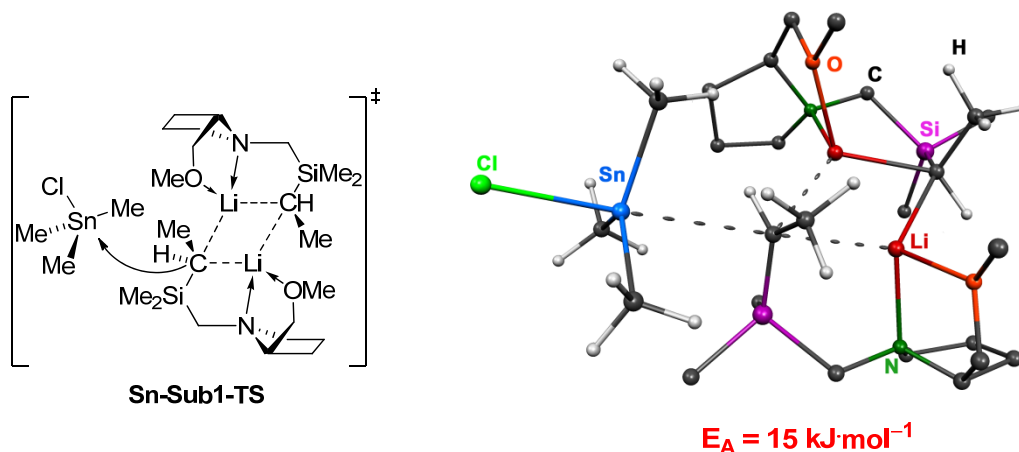


Abb. 4.13 Übergangszustand der Substitution von $[(R,S)\text{-}95]_2$ mit Trimethylzinnchlorid unter Inversion am beteiligten Kohlenstoff-Zentrum [M052X/6-31G(d), Sn: ECP46MWB].

In den quantenchemischen Berechnungen ergibt sich als „Produkt“-Minimum für den erfolgten nukleophilen Angriff des Carbanions am Zinn-Atom formal das Stannat **96**, in dem das Zinn trigonal pyramidal von vier Kohlenstoff- und einem Chlorsubstituenten umgeben ist.

Die Unbeständigkeit dieser höherkoordinierten Spezies zeigt sich selbst im Rahmen der hier durchgeführten Gasphasen-Berechnungen durch ihre im Vergleich zum Eduktkomplex um $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Energie.

Ein deutlicher Energiegewinn im betrachteten System wird dadurch erreicht, dass sich der Chlorid-Substituent vom Zinn abspaltet und in einer Spezies vom Typ **97** eine verbrückende Position zwischen den beiden Lithiumzentren einnimmt, wodurch sich unter Einbeziehung des verbleibenden carbanionischen Zentrum der zweiten Hälfte des Dimers ein C–Li–Cl–Li–Ring ausbildet. Für diese Spezies ist im Vergleich zum Eduktkomplex der Energiegewinn mit $-142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr deutlich (vgl. Abb. 4.14).

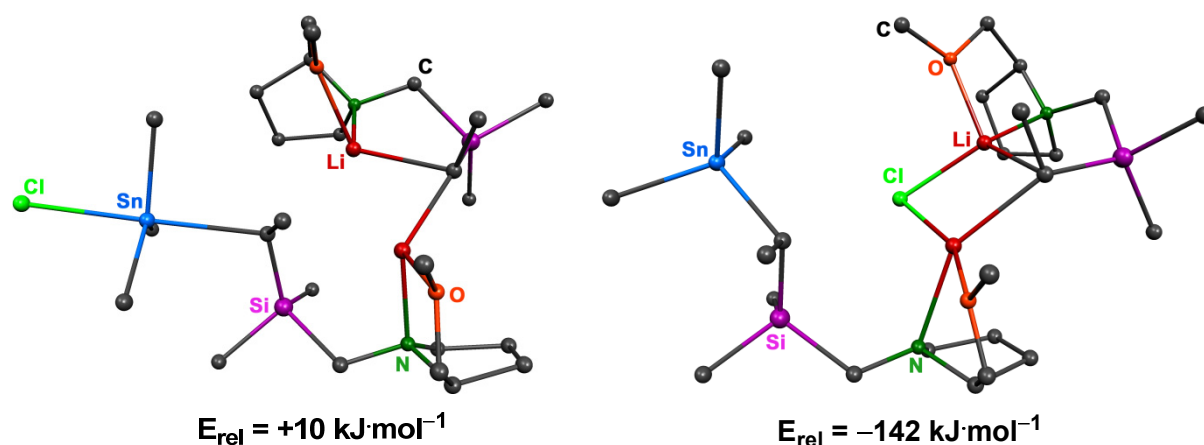
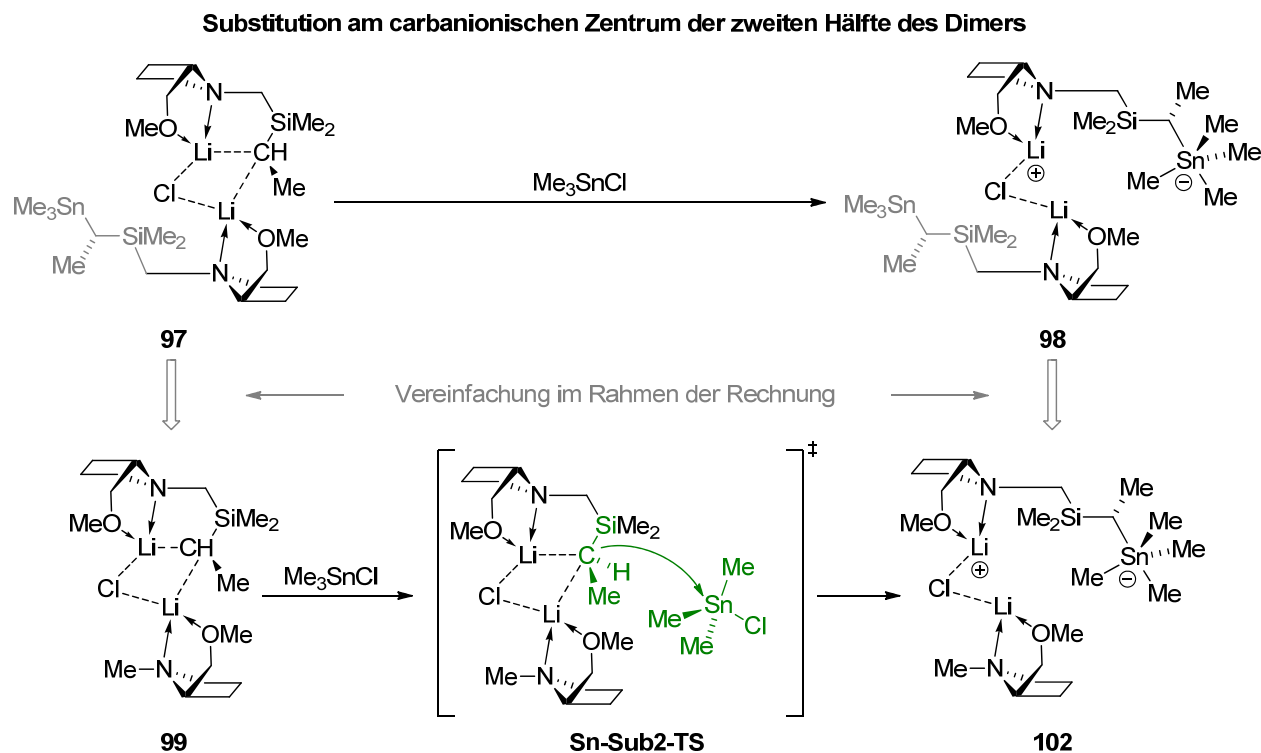


Abb. 4.14 Struktur und relative Energie der beiden Spezies **96** (links) und **97** (rechts) bezogen auf $[(R,S)\text{-95}]_2\cdot\text{Me}_3\text{SnCl}$ [die Wasserstoffe wurden aus Übersichtsgründen weggelassen; M052X/6-31G(d), Sn: ECP46MWB].

Ausgehend von Spezies **97** kann im Folgenden ein weiteres Molekül Trimethylzinnchlorid von dem zweiten carbanionischen Kohlenstoff angegriffen werden (vgl. Schema 4.30).



Schema 4.30 Berechneter Reaktionsweg für die Substitution am zweiten carbanionischen Zentrum des Dimers aus der Spezies **97** durch ein weiteres Äquivalent Me_3SnCl ; der (Triorganylsilylmethyl)-Rest am SMP-Substituenten der umgesetzten Hälfte des Dimers wurde im Rahmen der Rechnungen zu einer Methylgruppe vereinfacht.

Für diesen Substitutionsschritt wird wie in Abb. 4.15 dargestellt eine Barriere von nur noch $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet. Somit bestätigen die Rechnungen, dass selbst nach erfolgter Umsetzung des ersten carbanionischen Zentrums des Dimers mit Trimethylzinnchlorid auch dessen zweite Hälfte selektiv unter Inversion am Kohlenstoffzentrum mit einem weiteren Zinn-Elektrophil reagieren kann.

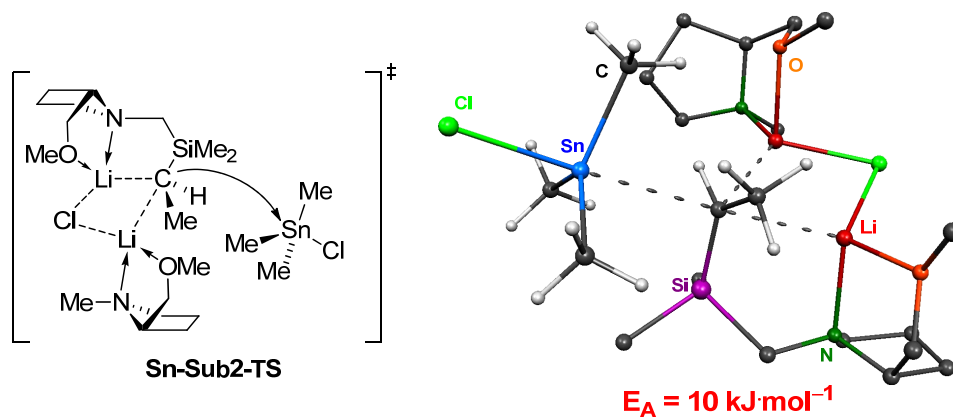
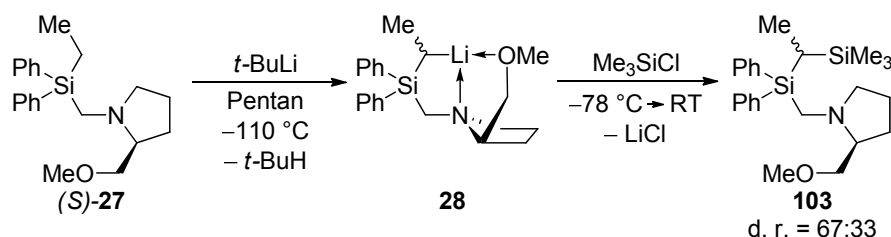


Abb. 4.15 Übergangszustand der Substitution von **97** mit Trimethylzinnchlorid unter Inversion am beteiligten Kohlenstoff-Zentrum [M052X/6-31G(d), Sn: ECP46MWB].

4.1.7.11 Verwendung eines Chlorsilans als Elektrophil

Wie bereits in Vorarbeiten in der eigenen Arbeitsgruppe festgestellt wurde, hat ein Wechsel des Elektrophils vom reaktiven Chlorstannan zur analogen, weniger reaktiven Chlorsilan-Spezies den Verlust von Stereoselektivität in der Abfangreaktion mit dem lithiierten Ethylsilan zur Folge (Schema 4.31). So verschlechtert sich das bestmögliche Diastereomerenverhältnis, welches durch kinetische Reaktionsführung, also Deprotonierung bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, möglich ist, bei Verwendung von Trimethylchlorsilan an Stelle von Trimethylzinnchlorid. Das silylierte Abfangprodukt **103** wird nur noch mit einer Anreicherung von 67:33 isoliert und nicht wie im analogen Fall von Trimethylzinnchlorid mit einer Anreicherung von 86:14.



Schema 4.31 Abfangen des lithiierten Ethylsilans mit Trimethylchlorsilan unter Abnahme der Stereoselektivität.

Auch zu dieser Reaktion wurde der entsprechende Übergangszustand ausgehend vom Modellsystem $[(R,S)\text{-95}]_2$ berechnet, um die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Wie sich herausstellt, ist die Barriere für den Rückseitenangriff des Chlorsilans über den Übergangszustand **Si-Sub-TS** mit $72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch deutlich höherliegend als bei der vergleichbaren Reaktion des dimeren lithiierten Ethylsilans mit Trimethylzinnchlorid (Abb. 4.16).

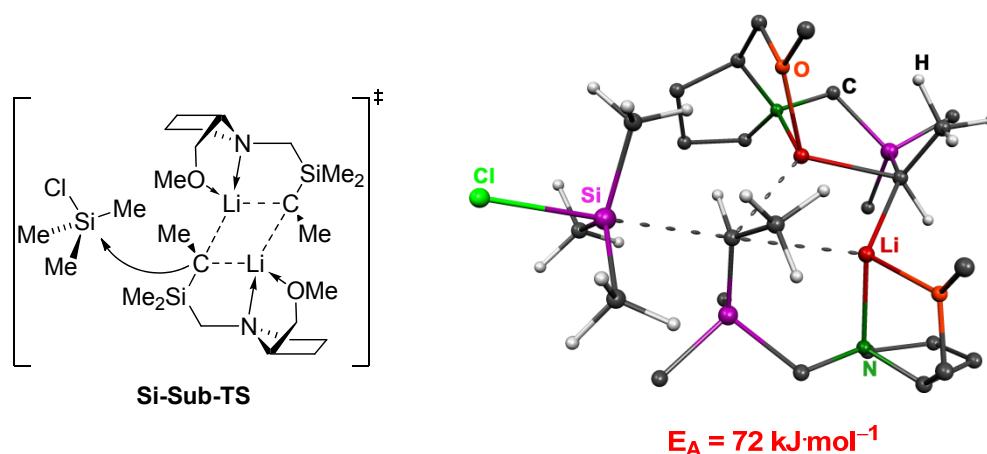
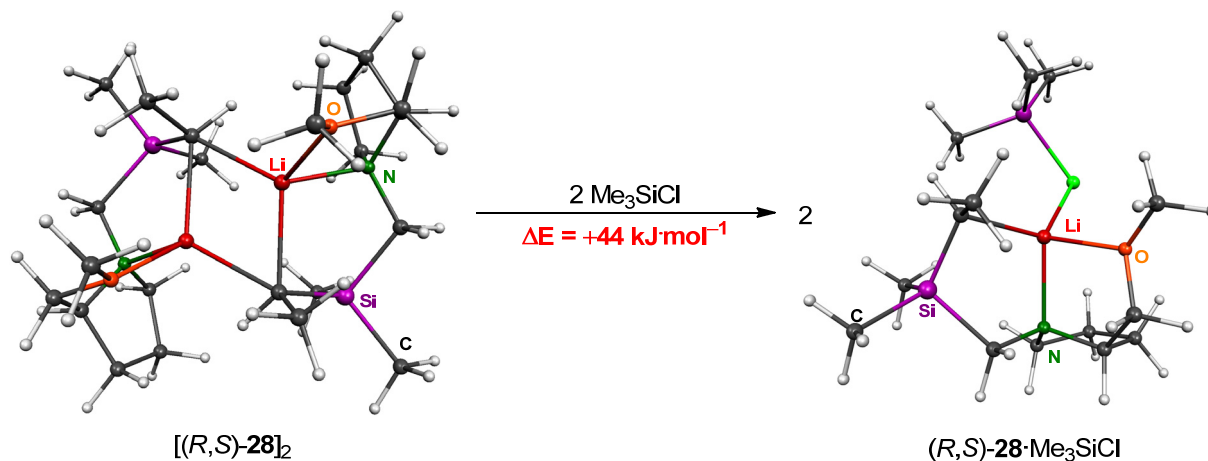


Abb. 4.16 Übergangszustand der Substitution von $[(R,S)\text{-28}]_2$ mit Trimethylchlorsilan unter Inversion am beteiligten Kohlenstoff-Zentrum; M052X/6-31+G(d).

Die Reaktion mit dem Chlorsilan läuft folglich also erst bei deutlich höheren Temperaturen ab, bei denen also auch schon mit Auftreten einer Epimerisierung oder Nebenreaktionen zu

rechnen ist, worin die verminderte Stereoselektivität der Abfangreaktion begründet ist. Ein möglicher konkurrierender Prozess ist in Schema 4.32 dargestellt: Statt als Elektrophil könnte Trimethylchlorsilan zunächst als Lewis-Base fungieren und die dimere Spezies aufbrechen; in diesem Fall findet eine Koordination des Lithiumzentrums des lithiierten Ethylsilans über den negativ polarisierten Chlorsubstituenten statt. Rechnungen ermitteln für die Spaltung des Modelldimers $[(R,S)\text{-95}]_2$ durch zwei Moleküle Trimethylchlorsilan zum monomeren Addukt $(R,S)\text{-95}\cdot\text{Me}_3\text{SiCl}$ einen Energieaufwand von $44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf eine Dimer-Einheit.



Schema 4.32 Aufspaltung des Dimers $[(R,S)\text{-95}]_2$ durch Trimethylchlorsilan zur monomeren Spezies $(R,S)\text{-95}\cdot\text{Me}_3\text{SiCl}$ als Vorstufe zur Reaktion im Monomer unter Retention am metallierten Kohlenstoff; M052X/6-31+G(d).

Für die anschließende Weiterreaktion des Addukts $(R,S)\text{-95}\cdot\text{Me}_3\text{SiCl}$ unter Substitution am Kohlenstoffzentrum unter Retention lässt sich gemäß Abb. 4.17 ebenfalls ein Übergangszustand bestimmen.

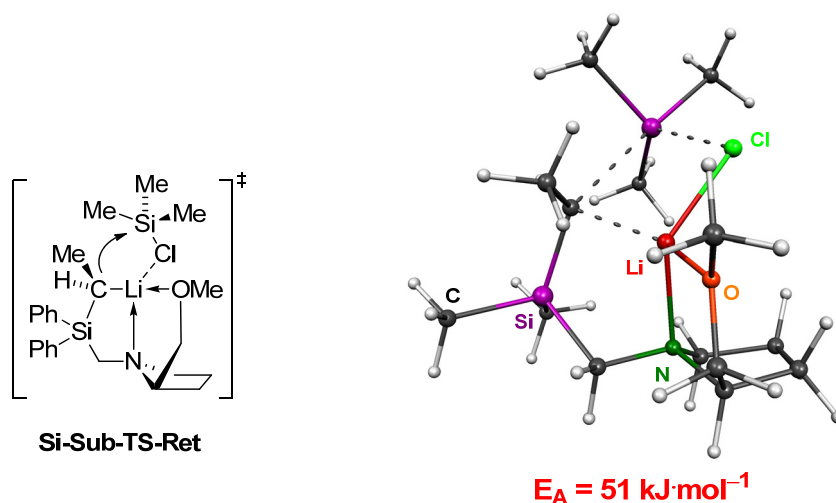
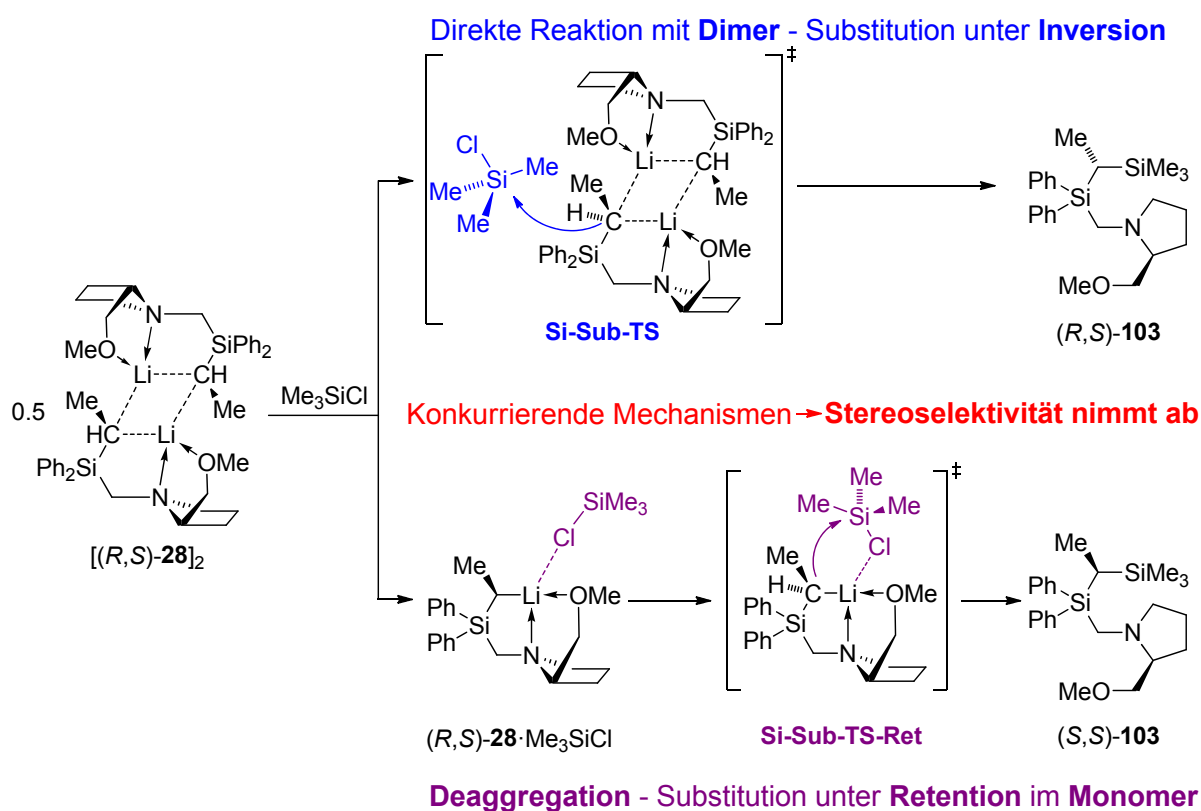


Abb. 4.17 Übergangszustand der Substitution von monomerem $(R,S)\text{-28}$ mit Trimethylchlorsilan unter Retention am beteiligten Kohlenstoff-Zentrum; M052X/6-31+G(d).

Die entsprechende Aktivierungsenergie von $51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist um ca. $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer als die der entsprechenden Substitution des Dimers – berücksichtigt man noch den vorgelagerten, endothermen Deaggregationschritt, der pro Ausbildung einer monomeren Einheit einen Energieaufwand von ca. $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ fordert, so hat man es mit zwei Prozessen zu tun, die insgesamt einen sehr ähnlichen Energieaufwand besitzen.

In der Reaktion des Chlorsilans mit dem lithiierten dimeren Ethylsilan konkurrieren somit der direkte elektrophile Rückseitenangriff unter Inversion mit der Deaggregation des Dimers und anschließender Substitution unter Retention – das gleichzeitige Ablaufen zweier Reaktionsmechanismen mit entgegengesetztem stereochemischen Verlauf sorgt somit insgesamt für eine Abnahme der Stereoselektivität der Abfangreaktion (vgl. Schema 4.33).

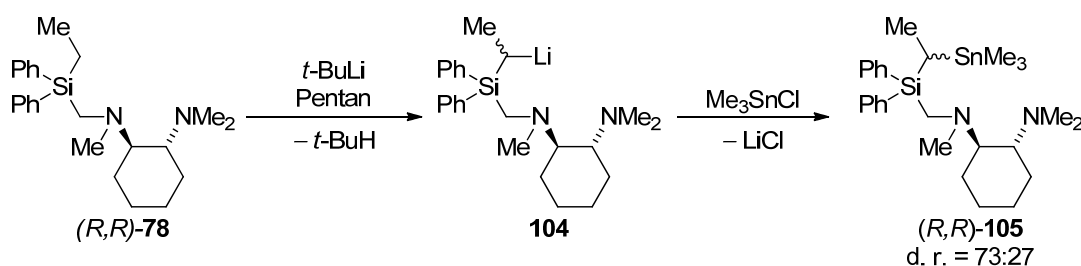


Schema 4.33 Darstellung der beiden möglichen, konkurrierenden Mechanismen zur Reaktion von $[(R,S)\text{-}28]_2$ mit Trimethylchlorsilan und die daraus resultierenden Folgen für die Stereoselektivität.

Vergleicht man hingegen die Energien des entsprechenden hypothetischen Deaggregations-Retentionsmechanismus unter Verwendung von Trimethylzinnchlorid, so zeigt sich, dass der vorgeschaltete Deaggregationschritt von $[(R,S)\text{-}95]_2$ durch das Elektrophil zur Spezies $(R,S)\text{-}95\cdot\text{Me}_3\text{SnCl}$ in Analogie zu dem in Schema 4.32 dargestellten mit einem Energieaufwand von $+128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich ungünstiger ist: Das gemäß HSAB-Prinzip weichere Trimethylzinnchlorid kann wesentlich schlechter als das entsprechende, härtere Chlorsilan eine dimere Alkyl-Lithiumspezies vom Typ $[(R,S)\text{-}95]_2$ aufbrechen und reagiert deswegen bevorzugt und selektiv mit dem Dimer – der Retentionsmechanismus läuft hingegen nicht ab.

4.1.8 Versuche zur α -Deprotonierung von (*R,R*)-**78**

(*R,R*)-TMCDAs hat sich bereits in vorangehenden Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis als chiraler Henkel beispielsweise bei der „Si-Asymmetrisierung“ von Dimethylsilanen vom durch diastereomerendifferenzierende Lithiierung der Methylgruppen bewährt.^[156] (*R,R*)-**78** wurde als verwandtes, chirales Ethylsilan dargestellt, um dessen Lithierungsverhalten zu untersuchen und somit das Induktionsvermögen des chiralen TMCDAs-Henkels in einer diastereotopen Deprotonierung einer Ethylgruppe am Silicium-Zentrum im Vergleich zum SMP-Analogon (*S*)-**27** abschätzen zu können. Hierzu wurde (*R,R*)-**78** mit *tert*-Butyllithium bei $-110\text{ }^\circ\text{C}$ in Pentan umgesetzt und im Anschluss mit Trimethylzinnchlorid umgesetzt. Es zeigte sich hierbei allerdings, dass (*R,R*)-**78** unter diesen Bedingungen nicht deprotoniert wurde. Selbst Erwärmen der Reaktionslösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hatte keine Metallierung zur Folge. Erst ab ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Einsetzen einer Reaktion von (*R,R*)-**78** mit dem Lithiumalkyl festgestellt. Nach Konversion zum entsprechenden Stannan konnte das Diastereomerenverhältnis zu 73:27 bestimmt werden (vgl. Schema 4.34).



Schema 4.34 α -Deprotonierung von (*R,R*)-**78** mit *t*-Buli in Analogie zu (*S*)-**27**.

Bei der wässrigen Aufarbeitung einer Reaktion des α -stannylierten Abfangprodukts (*R,R*)-**105** wurden beim Ansäuern der etherischen Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure Kristalle der Verbindung (*R,R*)-**106** erhalten. Es handelt sich hierbei um einfach protoniertes (*R,R*)-TMCDAs mit Dichloridotrimethylstannat als Gegenion. (*R,R*)-**106** kristallisiert aus Et_2O im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

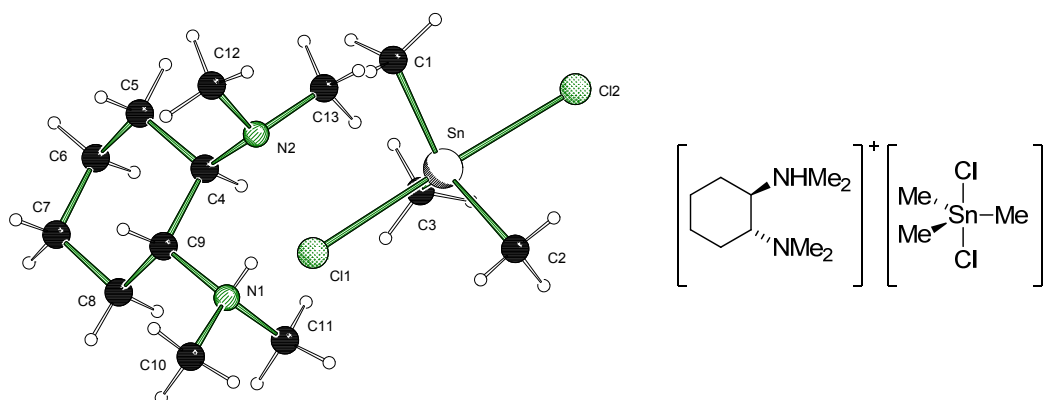
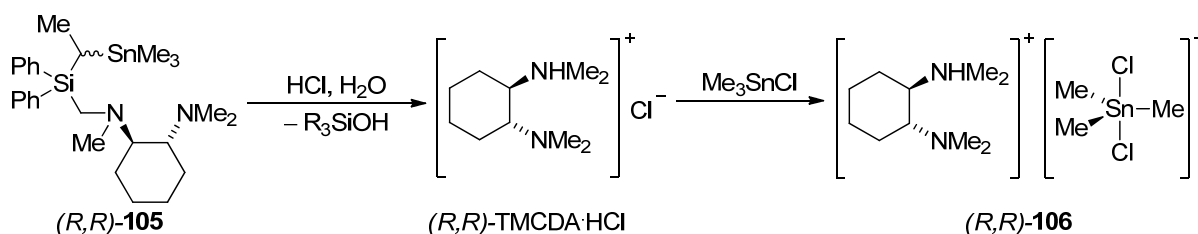


Abb. 4.18 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R,R*)-**106** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–Sn1 2.113(3), Cl1–Sn1 2.629(1).

Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständige Moleküle des Ionenpaares. Im $[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]$ -Anion ist das Zinnzentrum trigonal bipyramidal von den fünf Bindungspartnern umgeben, wobei die beiden sterisch weniger anspruchsvollen Chlorid-Substituenten erwartungsgemäß die axialen Positionen einnehmen. Der Wasserstoff am protonierten Stickstoff des TMCD A-Rests bildet in der Struktur keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Zwar sind die Abstände zu den nächsten potenziellen Donoren, dem zweiten Stickstoffzentrum mit 2.21 Å sowie zum nächsten Chlorid-Zentrum des $[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]$ -Anions mit 2.68 Å im denkbaren Bereich der Länge einer Wasserstoffbrückenbindung. Allerdings weichen die entsprechenden Winkel N1–H1–N2 bzw. N1–H1–Cl3 mit 120.3° und 128.7° zu stark von der linearen Anordnung ab, um von einer Wasserstoffbrückenbindung ausgehen zu können.

Das Entstehen der Verbindung (R,R) -**106** ist aufbauend auf den vorangegangenen Reaktionsweg zunächst unerwartet, da kein freies (R,R) -TMCD A in der Reaktionsmischung vorlag. Allerdings existieren im eigenen Arbeitskreis einige Beispiele für die Labilität der Si–C-Bindung von Aminomethylsilanen, insbesondere unter sauren Bedingungen.^[157] Demnach muss davon ausgegangen werden, dass unter den gewählten Aufarbeitungsbedingungen – also in wässriger saurem Milieu – eine solche hydrolytische Si–C-Bindungsspaltung des Stannans (R,R) -**105** eingetreten ist, bei der reines (R,R) -TMCD A aus dem optisch aktiven Ethylsilan freigesetzt wird, welches dann mit überschüssigem Trimethylzinnchlorid in salzsaurer Lösung zur Stannat-Spezies (R,R) -**106** reagieren kann (Schema 4.35). Eine ähnlich leicht ablaufende Si–C-Bindungsspaltung wird während der Aufarbeitung des Edukts (R,R) -**78** unter sauren Bedingungen allerdings nicht festgestellt.



Schema 4.35 Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von (R,R) -**106** ausgehend von Stannan (R,R) -**105**.

Im Vergleich zu (S) -**27** wird (R,R) -**78** weniger bereitwillig durch *tert*-Butyllithium deprotoniert: Erst bei ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ tritt eine Lithiierung der Ethyl-Seitenkette ein; auch die hieraus resultierende Diastereomerenanreicherung nach Konversion der lithiierten Spezies in das korrespondierende Stannan ist mit 73:27 etwas schlechter als in der analogen SMP-substituierten Spezies. Da weder die Abfangprodukte noch das lithiierte Intermediat strukturell aufgeklärt werden konnten, wurde im Rahmen der Arbeit auf weitere Untersuchungen zur Stereoselektivität der Metallierung von (R,R) -**78** verzichtet.

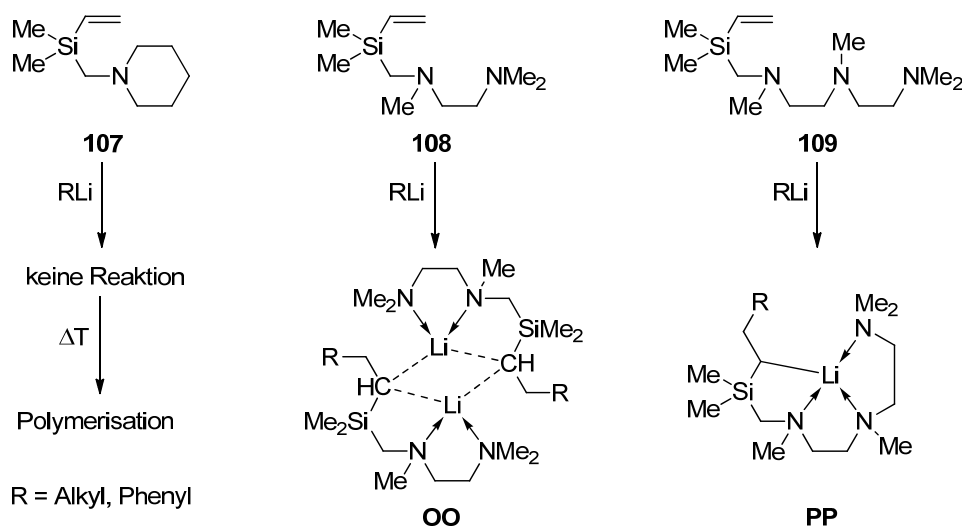
Tab. 4.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung (R,R)-106.

| Verbindung | (R,R)-106 |
|--|---|
| Empirische Formel | C ₁₃ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ Sn |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 406.00 |
| Temperatur [K] | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 11.8089(3) |
| b [Å] | 17.2488(5) |
| c [Å] | 19.0148(5) |
| Zellvolumen [Å ³] | 3873.11(18) |
| Z | 8 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.393 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 1.585 |
| F(000) | 1664 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.35 – 27.00 |
| Index-Breite | -15 ≤ h ≤ 15 -22 ≤ k ≤ 22 -22 ≤ l ≤ 24 |
| Gemessene Reflexe | 34473 |
| Unabhängige Reflexe | 8411 (R _{int} = 0.0347) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 8411 / 0 / 347 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.020 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0255, wR2 = 0.0446 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0351, wR2 = 0.0454 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.019(18) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.404 und -0.477 |

4.2 Carbolithierungsreaktionen an Vinylsilanen

4.2.1 Strukturelle Studien an achiralen Modellsystemen

In eigenen Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit konnten bereits einige Produkte der Carbolithierung achiraler Vinylsilane strukturell charakterisiert werden. Hierbei zeigte sich, dass die Reaktivität der entsprechenden Silane gegenüber Alkylolithiumreagenzien entscheidend von der Beschaffenheit des koordinierenden Henkels abhängig ist (vgl. Schema 4.36): **107**, ein Vinylsilan, welches nur mit einem koordinierenden, Lewis-basischen Stickstoffzentrum im Seitenarm ausgestattet ist, zeigt bei Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Reaktivität gegenüber Lithiumalkylen und geht bei höheren Temperaturen eine Alkylolithiumvermittelte anionische Polymerisation anstelle einer kontrollierten Carbolithierung ein. Im Gegensatz dazu zeigen analoge Versuche an der Verbindung **108**, dass schon die Einführung eines weiteren koordinierenden Zentrums ausreicht, um bei tiefen Temperaturen die Addition selbst extrem unreaktiver Alkylolithiumreagenzien wie Methyllithium an die Doppelbindung zu vermitteln. Die resultierenden silylierten Alkylolithiumverbindungen vom Typ **OO** liegen im Festkörper als Dimere vor. **109** hingegen, die analoge Verbindung mit drei Koordinationsstellen im Henkel, ist noch reaktiver als **108** und bildet monomere Strukturen der allgemeinen Struktur **PP** im Kristall aus.^[158]



Schema 4.36 Carbolithierung von (Aminomethyl)vinylsilanen: Steuerung von Reaktivität und Aggregationsgrad durch Einstellung des Koordinationsvermögens des Henkels.

Mit der Verbindung **108** konnte bereits in der Diplomarbeit eine vollständige Reihe der Strukturen der dimeren Carbolithierungsprodukte mit den gebräuchlichen und kommerziell erhältlichen Alkylolithiumreagenzien Methyllithium, *n*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, *tert*-Butyllithium und Phenyllithium erhalten werden (vgl. Abb. 4.19). Alle fünf Verbindungen bilden im Kristall symmetrische Dimere aus, deren zentrales Strukturmotiv jeweils ein Kohlenstoff-Lithium-Vierring ist. Auffallend ist jedoch, dass bei vier der Verbindungen Inversionssymmetrie vorliegt; beim *tert*-Butyllithiumaddukt liegt hingegen C_2 -Symmetrie vor.

Ein Vergleich der Kohlenstoff–Lithium-Abstände im zentralen Vierring zeigt, dass diese in der Reihe $\text{Me} < n\text{-Bu} < \text{Ph} < i\text{-Pr} < t\text{-Bu}$ ansteigen.

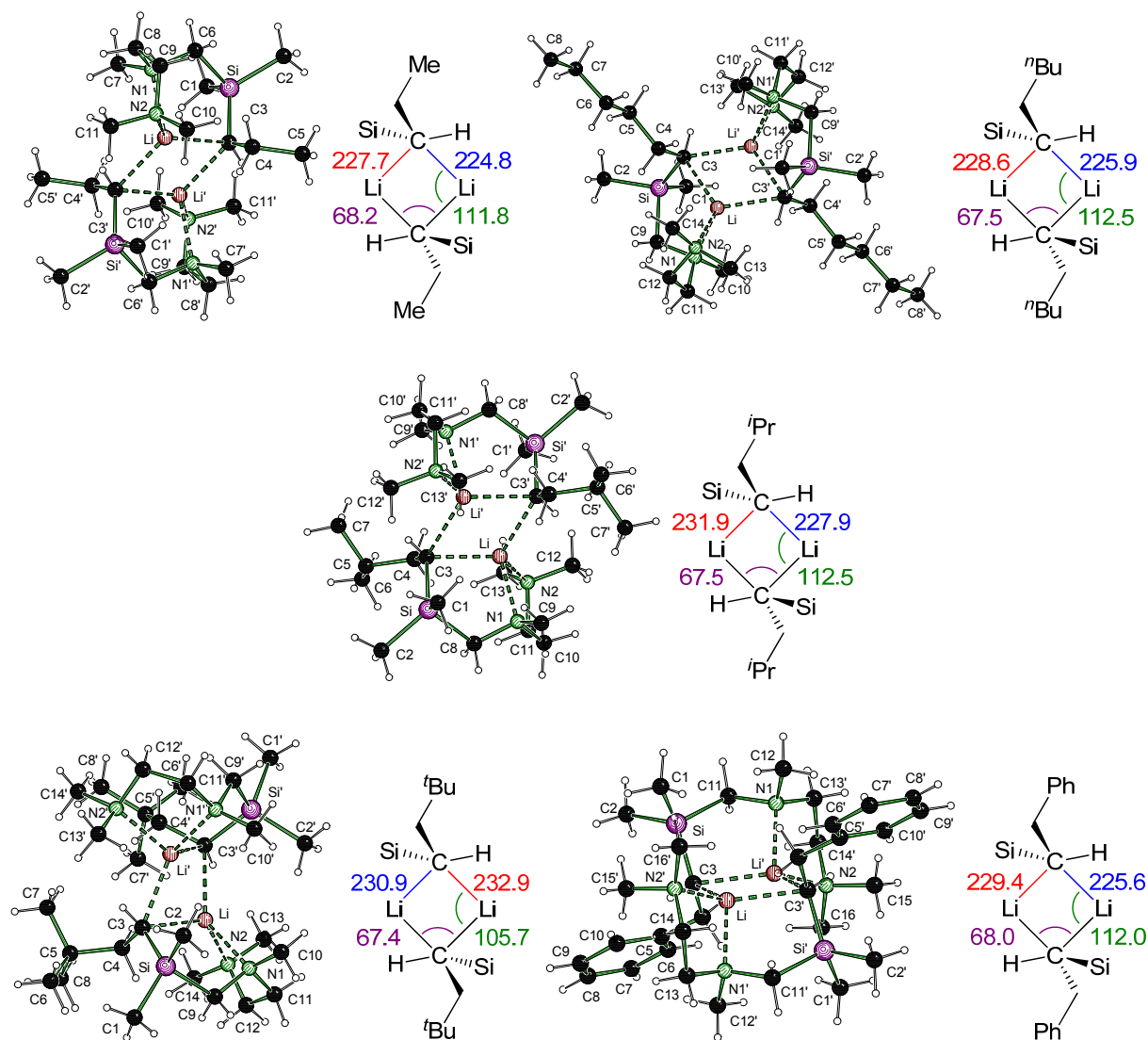


Abb. 4.19 Reihe der Molekülstrukturen der Carbolithierungsprodukte verschiedener Alkyllithiumreagenzien an **108** im Kristall. V. l. n. r.: Methylithium (**110**)₂, *n*-Butyllithium (**111**)₂, *iso*-Propyllithium (**112**)₂, *tert*-Butyllithium (**113**)₂ und Phenyllithium (**114**)₂. Jeweils daneben: Vergleich der im zentralen C–Li-Vierring vorliegenden Geometrien in den entsprechenden Strukturen (rot und blau Bindungslängen [pm], grün und violett Winkel [°]).

Basierend auf den strukturellen Studien wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um die unterschiedlichen Punktgruppen der Dimere zu untersuchen. Hierzu wurden sowohl die entsprechenden in den Festkörperstrukturen vorgefundenen Geometrien und Symmetrien als auch die ebenfalls theoretisch möglichen abweichenden Symmetrien modelliert und unter Symmetriebeschränkung optimiert (Abb. 4.20). Für das Carbolithierungsprodukt der Addition von Methylithium, dem kleinstmöglichen Alkyllithiumreagenz, zeigt sich eine deutliche Bevorzugung der inversionssymmetrischen Struktur gegenüber der gedachten C_2 -symmetrischen von $41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es zeigt sich im Verlauf der Reihe jedoch, dass mit zunehmender Größe des Alkylrests, der im Rahmen der

Carbolithierung eingeführt wird, der energetische Unterschied abnimmt und sich beispielsweise für einen Ethylrest schon auf nur noch auf $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einen *iso*-Propylrest sogar nur noch auf $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beläuft. Wie in den Kristallstrukturen beobachtet, ist die Trendwende mit dem *tert*-Butyllithium-Addukt erreicht, in dem nun die C_2 -Symmetrie um $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der möglichen inversionssymmetrischen Geometrie bevorzugt ist.

Wie in den Kristallstrukturen beobachtet, ist die Trendwende in der Symmetrie mit dem *tert*-Butyllithium-Addukt erreicht, in dem nun die C_2 -Symmetrie um $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der möglichen inversionssymmetrischen Geometrie bevorzugt ist.

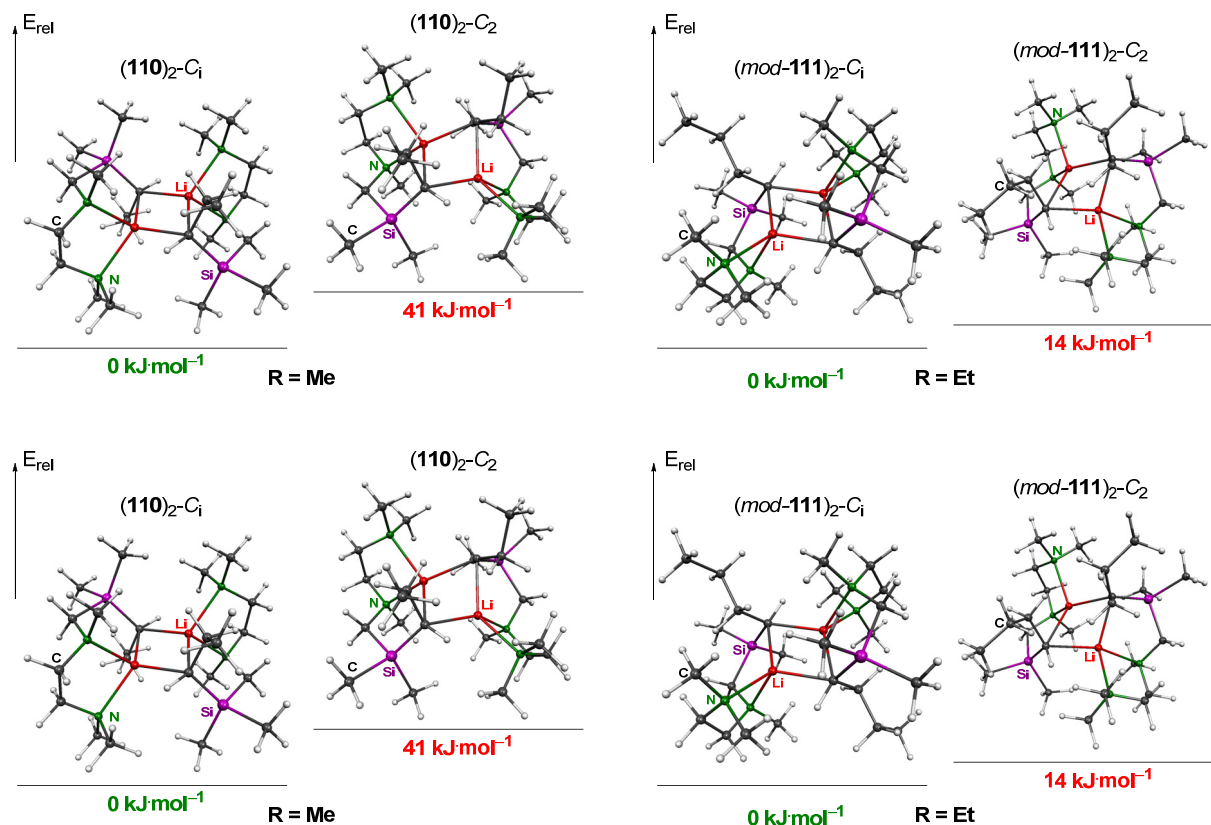


Abb. 4.20 Vergleich der relativen Energien der möglichen Dimere vom Typ **OO** in den Punktgruppen C_1 (Inversionssymmetrie) und C_2 (Drehachse); M052x/6-31+G(d), Symmetriebeschränkung. $(mod-111)_2$ dient im Rahmen der Rechnungen als Modellstruktur für das eigentlich strukturell charakterisierte *n*-Butyllithium-Additionsprodukt $(111)_2$.

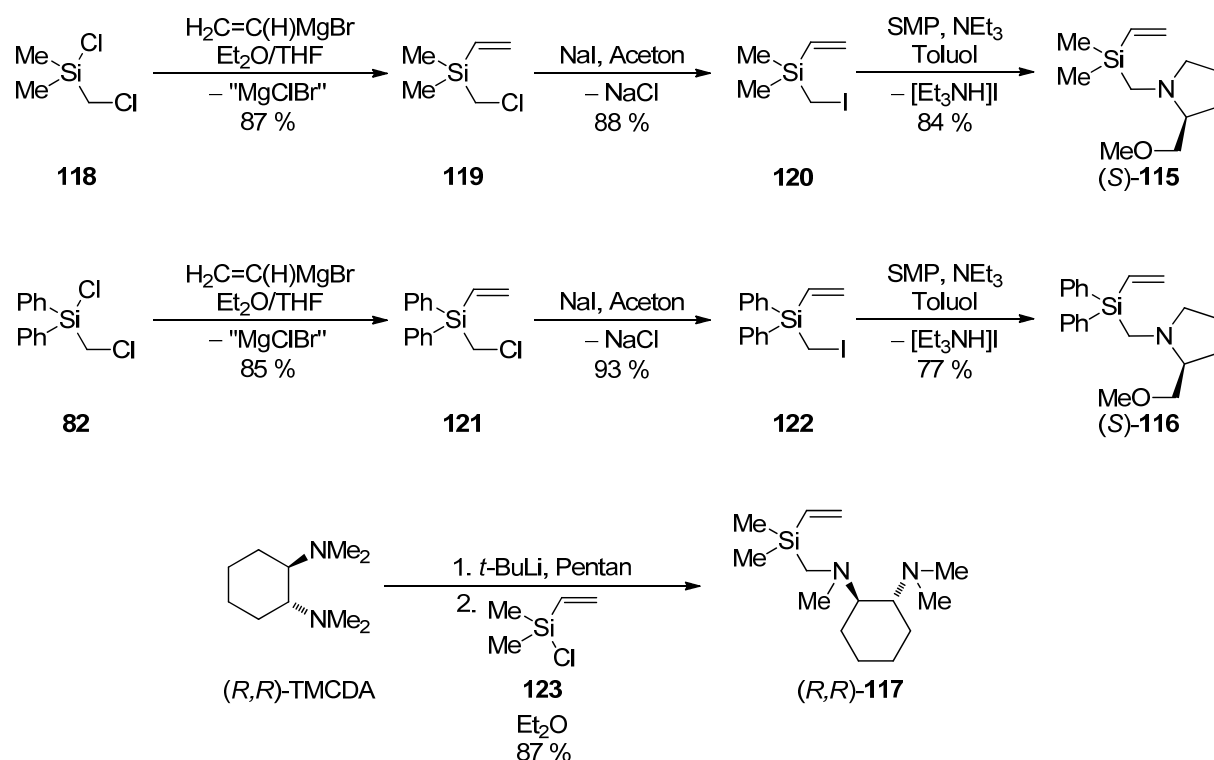
Während sich die „flachen“ Phenyl- und *iso*-Propyl-Gruppen jeweils innerhalb des C_1 -symmetrischen Dimers so drehen können, dass die sterische Abstoßung mit dem Henkel der gegenüberliegenden Dimerhälfte minimiert werden kann, ist dies der sterisch deutlich anspruchsvolleren *tert*-Butyleinheit nicht mehr möglich und es kommt zur Ausbildung eines C_2 -symmetrischen Dimers.

Die theoretischen Untersuchungen untermauern hiermit den in den Kristallstrukturen vorgefundenen Symmetrietrend.

4.2.2 Carbolithierung von chiralen Vinylsilanen

Aufbauend auf den erarbeiteten Ergebnissen zur stereoselektiven α -Deprotonierung von Alkylsilanen und der erfolgreichen Synthese achiraler sekundärer silylierter Alkylolithiumverbindungen durch Carbolithierung wurde im nächsten Schritt versucht, beide Strategien in der stereoselektiven Addition von Lithiumalkylen an chiral modifizierte Vinylsilane zu verbinden.

In Analogie zu den chiralen Ethylsilanen (*S*)-**27** und (*R,R*)-**78** wurden die nicht literaturbekannten optisch aktiven Vinylsilane (*S*)-**115**, (*S*)-**116** sowie (*R,R*)-**117** dargestellt und vollständig charakterisiert (vgl. Schema 4.37).

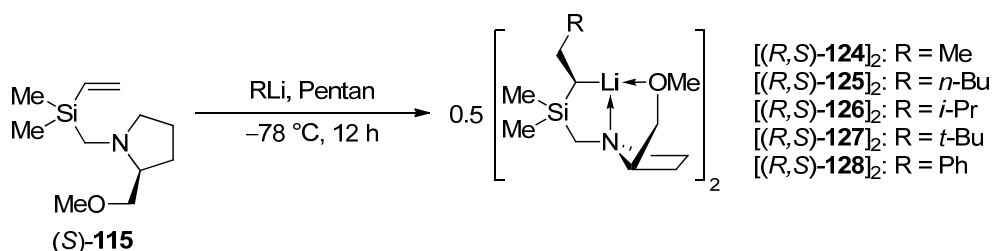


Schema 4.37 Synthese der optisch aktiven Vinylsilane (*S*)-**115**, (*S*)-**116** und (*R,R*)-**117**.

Die Synthese der SMP-substituierten Silane erfolgte ausgehend von den entsprechenden Chlor(chlormethyl)diorganylsilanen **116** und **82** in drei Stufen: Zunächst wurde die Chlorfunktion durch Umsetzung mit kommerziell erhältlicher Vinylmagnesiumbromid-Lösung vinyliert. Im Anschluss erfolgte der Chlor-Iod-Austausch an der Halogenmethylgruppe in einer Finkelstein-Reaktion. Die Aminierung mit dem optisch aktiven Amin SMP lieferte (*S*)-**115** und (*S*)-**116** in Gesamtausbeuten von 64 % bzw. 61 %. Die Darstellung von (*R,R*)-**117** wurde ausgehend von lithiiertem (*R,R*)-TMCD vorgenommen, welches mit kommerziell erhältlichem Chlordimethylvinylsilan umgesetzt wurde. Das TMCD-substituierte Vinylsilan wurde in einer Ausbeute von 87 % erhalten.

4.2.3 Carbolithiierung von (S)-115

Die Umsetzung von (S)-115 mit den Alkylolithiumreagenzien Methyllithium, *n*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, *tert*-Butyllithium sowie Phenyllithium wurde in Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgenommen. Im Fall von Methyllithium und Phenyllithium kamen herstellungsbedingt etherische Lösungen zum Einsatz (MeLi: Et₂O, PhLi: Bu₂O). Nach Aufbewahrung der Reaktionslösungen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 h konnten die entsprechenden Carbolithiierungsprodukte kristallin erhalten werden. Es handelt sich bei den erhaltenen Strukturen der fünf lithiierten Spezies ausnahmslos um dimere Verbindungen, deren Molekülstrukturen in Abb. 4.21 und Abb. 4.22 dargestellt sind.



Schema 4.38 Im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Addition verschiedener Lithiumorganyle an (S)-115 unter Bildung dimerer Carbolithiierungsprodukte.

Das Produkt der Addition von Methyllithium [(R,S)-124]₂ kristallisiert aus Pentan/Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2. Die asymmetrische Einheit enthält zwei monomere Moleküle der lithiierten Verbindung, die durch Symmetrieoperationen jedoch zu zwei jeweils C₂-symmetrischen Dimeren aufgebaut werden. Diese beiden Dimere besitzen leicht abweichende Bindungslängen und -winkel. Die Güte der Kristalle von Verbindung [(R,S)-124]₂ war nicht ausreichend, um eine freie Verfeinerung der Wasserstoffe an den metallierten Kohlenstoffzentren durchzuführen, weswegen auch der genaue Pyramidalisierungsgrad der carbanionischen Einheit in der Struktur von [(R,S)-124]₂ nicht diskutiert werden kann.

[(R,S)-125]₂, das Produkt der Addition von *n*-Butyllithium, kristallisiert aus Pentan/Hexan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁. Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständige Dimere, deren Bindungslängen und -winkel sowohl voneinander als auch untereinander innerhalb der beiden Dimerhälften voneinander abweichen.

Das lithiierte Intermediat der Addition von *iso*-Propyllithium [(R,S)-126]₂ kristallisiert aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Dimer.

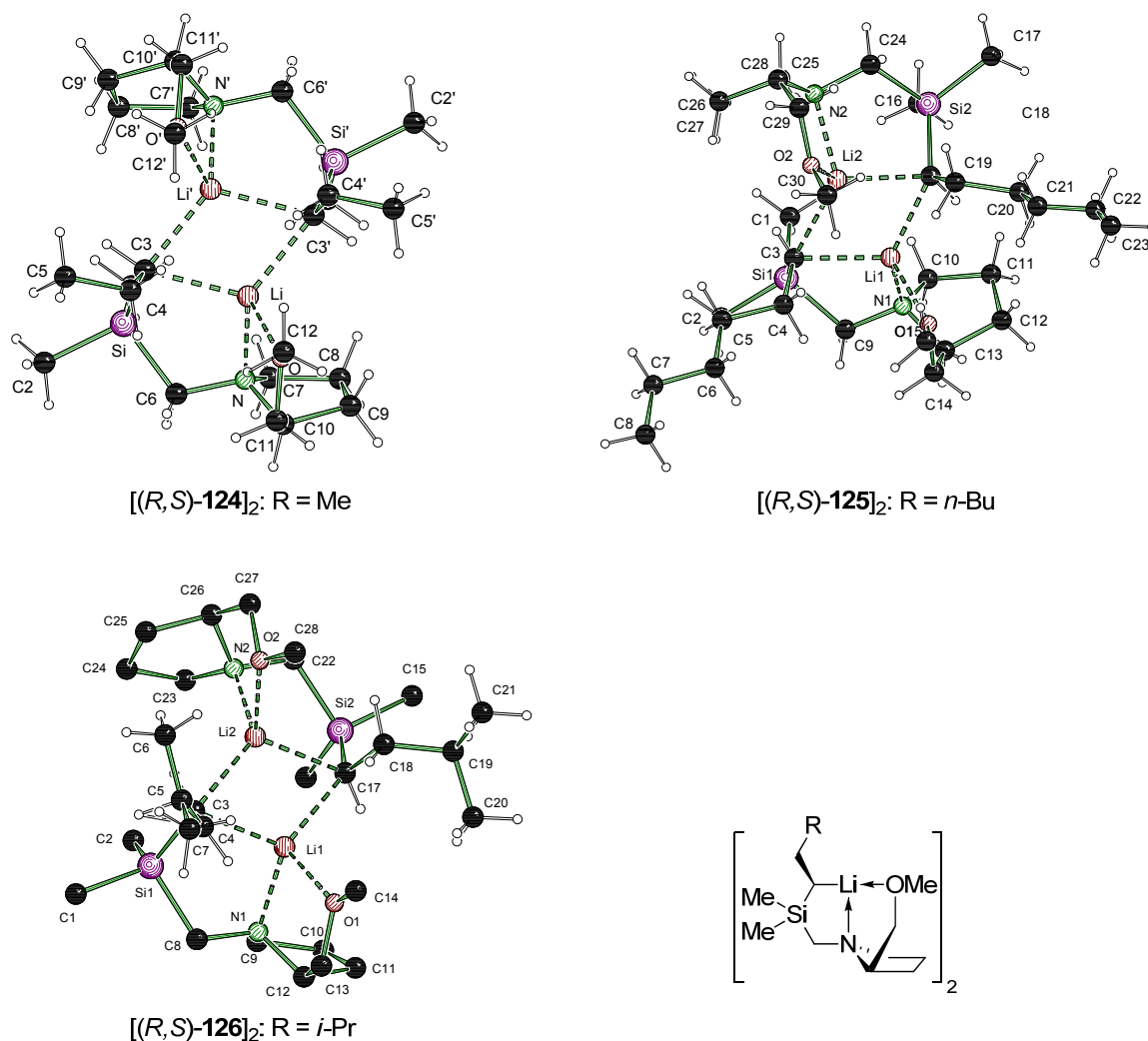


Abb. 4.21 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Carbolithierungsprodukte von Methyllithium, *n*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium an (*S*)-**115** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): $[(R,S)\text{-124}]_2$ (links): Erstes unabhängiges Dimer: C3–Li1 2.295(18), C3–Si1 1.849(9), Li1–N1 2.142(15), Li1–O1 2.069(16), Li2–N2 2.112(16), Li2–O2 2.070(16), Li1–C3 2.255(15), C3–Li1–C3' 114.1(3), Li1–C3–Li1' 65.9(3). Zweites unabhängiges Dimer: Li2–C15 2.240(14), C15–Li2 2.263(16), C15–Si2 1.815(8), C15–Li2–C15' 113.9(4), Li2–C15–Li2' 66.1(3). $[(R,S)\text{-125}]_2$ (rechts): Erstes unabhängiges Dimer: C3–Li1 2.250(7), C3–Li2 2.207(7), C3–Si1 1.816(4), C18–Li1 2.265(7), C18–Li2 2.287(7), C18–Si2 1.811(5), Li1–Li2 2.423(9), Li1–N1 2.109(7), Li1–O1 2.039(7), Li2–N2 2.085(7), Li2–O2 2.040(7). Zweites unabhängiges Dimer: C33–Li3 2.262(7), C33–Li4 2.245(7), C33–Si3 1.832(4), C48–Li3 2.208(7), C48–Li4 2.252(7), C48–Si4 1.817(4), Li3–Li4 2.412(8), Li3–N3 2.083(7), Li3–O3 2.070(7), Li4–N4 2.093(6), Li4–O4 2.071(7). $[(R,S)\text{-126}]_2$ (unten; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden einige Wasserstoffatome weggelassen): C3–Li1 2.265(1), C3–Li2 2.279(2), C3–Si1 1.805(2), C17–Li1 2.270(2), C17–Li2 2.270(1), C17–Si2 1.810(1), Li1–Li2 2.494(1), Li1–N1 2.107(1), Li1–O1 2.0880(1), Li2–N2 2.102(2), Li2–O2 2.064(1), Li1–C3–Li2 66.6(1), Li1–C17–Li2 66.6(1), C3–Li1–C17 113.7(1), C3–Li2–C17 113.1(1).

Das Carbolithierungsprodukt bei Verwendung von *tert*-Butyllithium, $[(R,S)\text{-127}]_2$ kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Dimer.

Das durch Phenyllithium-Addition erhaltene Dimer $[(R,S)\text{-128}]_2$ kristallisiert aus Pentan/ Bu_2O im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ebenfalls ein vollständiges Dimer.

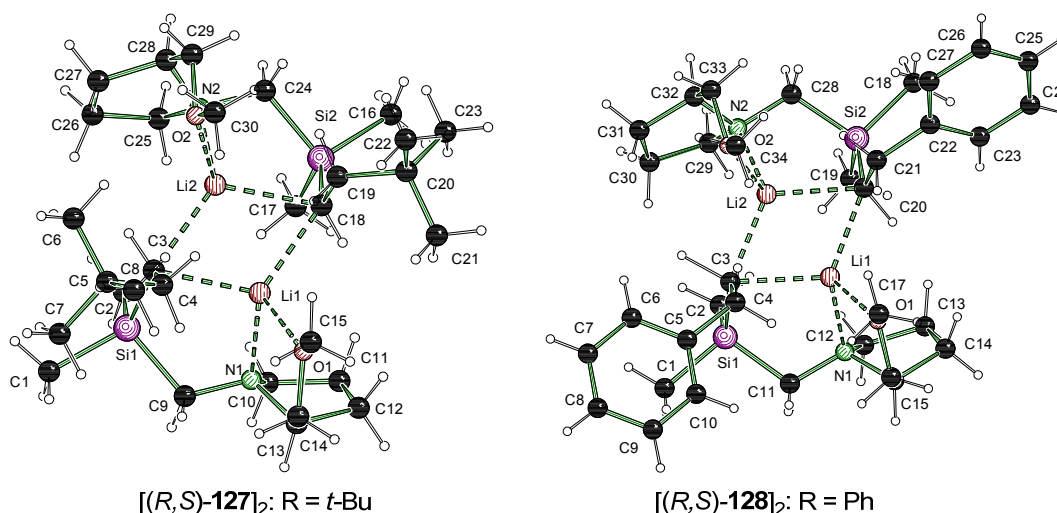


Abb. 4.22 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Carbolithierungsprodukte von *t*-Butyllithium und Phenyllithium an (*S*)-**115** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): $[(R,S)\text{-127}]_2$ (links): C3–Li1 2.272(4), C3–Li2 2.339(4), C3–Si1 1.813(3), C18–Li1 2.343(4), C18–Li2 2.313(4), C18–Si2 1.809(2), Li1–Li2 2.503(5), Li1–N2 2.087(3), Li1–O2 2.145(4), Li2–N1 2.124(5), Li2–O1 2.103(3). $[(R,S)\text{-128}]_2$ (rechts): C3–Li1 2.252(14), C3–Li2 2.309(15), C3–Si1 1.853(8), C20–Li1 2.349(17), C20–Li2 2.233(16), C20–Si2 1.792(9), Li1–Li2 2.455(20), Li1–N2 2.105(14), Li1–O2 2.083(16), Li2–N1 2.083(15), Li2–O1 2.080(16), Li1–C3–Li2 65.1(5), Li1–C20–Li2 64.8(5), C3–Li1–C20 113.7(6), C3–Li2–C20 116.0(6).

In allen fünf Verbindungen ist, wie für α -silylierte Alkylolithiumreagenzien zu erwarten, die Bindung zwischen Silicium und metalliertem Kohlenstoff mit Längen von 1.811(7) bis 1.818(5) Å stark im Vergleich zu den Bindungen zu den anderen Si-ständigen Substituenten verkürzt. Hierfür kann der stabilisierende Effekt von Silicium auf benachbarte carbanionische Zentren durch Polarisierungseffekte verantwortlich gemacht werden.^[159] Bis auf die Struktur von $[(R,S)\text{-124}]_2$ handelt es sich bei den Carbolithierungsprodukten nur um *pseudo*- C_2 -symmetrische Dimere, die nicht durch Symmetrieoperationen aus einer monomeren Einheit aufgebaut werden können (vgl. Abb. 4.23). Die Bindungslängen und -winkel beider Dimerhälften weichen also jeweils leicht voneinander ab.

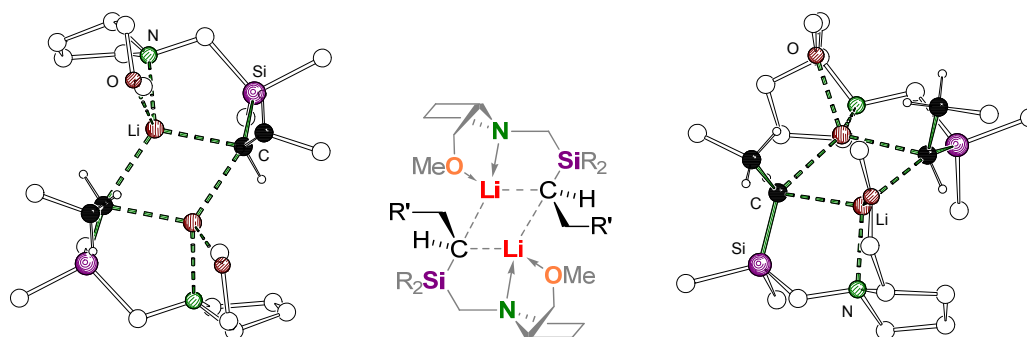


Abb. 4.23 Zusätzliche Ansichten für das zentrale Strukturmotiv der untersuchten sekundären silylierten Alkylolithiumdimere.

Allen fünf Strukturen ist jedoch die Konfiguration an den metallierten Kohlenstoffen sowie die Koordinationsumgebung der Lithiumzentren gemein: Wie schon bei der zuvor diskutierten Struktur von [(*R,S*)-**28**]₂ ist das zentrale Strukturmotiv ein Kohlenstoff-Lithium-Vierring, der jeweils leicht abgeknickt ist – die Torsionswinkel innerhalb des Vierrings reichen von 0.2° für die annähernd planare, sterisch am wenigsten anspruchsvoll substituierte Verbindung [(*R,S*)-**124**]₂ bis zu 10.2° für die am stärksten abgeknickte Verbindung [(*R,S*)-**126**]₂, die durch Einführung von *iso*-Propylgruppen an der Seitenkette gebildet wird. Eine Tendenz des Torsionswinkels des Vierrings in Abhängigkeit von der Größe des durch die Carbolithierung eingeführten Alkylrests kann anders als bei den analogen achiralen Verbindungen bei den chiralen Verbindungen nicht aufgestellt werden – der Grad der nimmt in der Reihe Me < *t*-Bu < Ph < *n*-Bu < *i*-Pr zu. Sämtlichen carbanionischen Kohlenstoffen kann eindeutig (*R*)-Konfiguration zugewiesen werden, die Alkylketten an beiden sekundären Carbanion zeigen demnach wie bei [(*R,S*)-**28**]₂ in dieselbe Richtung aus der Ebene des zentralen Vierrings.

Tab. 4.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*R,S*)-**124**]₂, [(*R,S*)-**125**]₂ und [(*R,S*)-**126**]₂.

| Verbindung | [(<i>R,S</i>)- 124] ₂ | [(<i>R,S</i>)- 125] ₂ | [(<i>R,S</i>)- 126] ₂ |
|---|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₂₄ H ₅₆ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ | C ₃₀ H ₆₄ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ | C ₂₈ H ₆₀ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 492.74 | 594.87 | 594.87 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 (3) | <i>P</i> 2 ₁ (4) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 9.414(8) | 10.4681(15) | 9.6735(10) |
| b [Å] | 8.843(7) | 9.2414(13) | 16.004(14) |
| c [Å] | 18.783(14) | 38.064(5) | 21.1788(17) |
| β [°] | 103.230(13) | 93.746(3) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 1522(2) | 3674.5(9) | 3279(3) |
| Z | 2 | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.027 | 1.002 | 1.067 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.136 | 0.121 | 0.133 |
| <i>F</i> (000) | 540 | 1230 | 1168 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.20 x 0.20 | 0.40 x 0.40 x 0.20 | 0.30 x 0.20 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 1.11 – 25.00 | 1.07 – 25.00 | 2.31 – 26.00 |
| Index-Breite | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45 | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 26 |
| Gemessene Reflexe | 12277 | 31407 | 11924 |
| Unabhängige Reflexe | 5206 (<i>R</i> _{int} = 0.1520) | 12862 (<i>R</i> _{int} = 0.0576) | 6427 (<i>R</i> _{int} = 0.0354) |
| Strukturverfeinerung | | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 5206 / 1 / 297 | 12862 / 1 / 717 | 6427 / 0 / 343 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.031 | 1.015 | 1.005 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.1443, <i>wR</i> 2 = 0.3902 | <i>R</i> 1 = 0.0626, <i>wR</i> 2 = 0.1328 | <i>R</i> 1 = 0.0482, <i>wR</i> 2 = 0.0522 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.1595, <i>wR</i> 2 = 0.4115 | <i>R</i> 1 = 0.0840, <i>wR</i> 2 = 0.1450 | <i>R</i> 1 = 0.0924, <i>wR</i> 2 = 0.0550 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.1(4) | -0.07(11) | -0.08(8) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 1.319 und -0.532 | 0.683 und -0.314 | 0.541 und -0.513 |

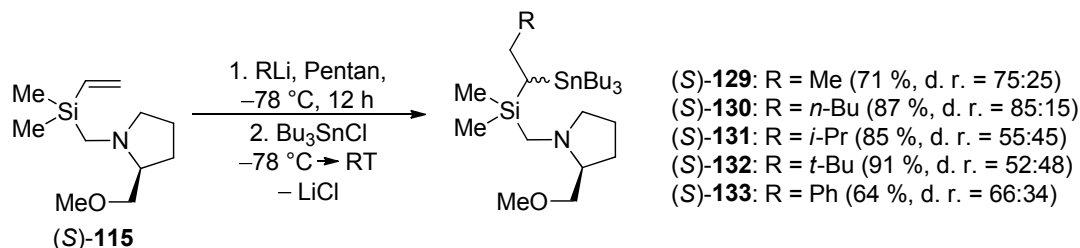
Die Carbolithierungsprodukte an (S)-**115** setzen hiermit den Trend der die durch Deprotonierung erhaltene, dimeren Struktur [(R,S)-**28**]₂ fort. Selbst die Einführung der sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe in die lithiierte Seitenkette durch die Addition von *tert*-Butyllithium resultiert in einem Dimer, da zwischen den metallierten Kohlenstoffzentren und den eingeführten Alkylresten die β -ständige Methylengruppe als „Spacer“ fungiert und hierdurch sterische Überfrachtung im Dimer vermeidet. Wie auch schon für [(R,S)-**28**]₂ konnten auch für die fünf oben diskutierten Carbolithierungsprodukte bei Umsetzung mit externen Additiven wie TMEDA oder DABCO kein Aufbrechen der im Festkörper vorliegenden dimeren Strukturen erreicht werden; auch hier ist das Dimer mit zentralem C–Li-Vierring selbst im Beisein von stark koordinierenden Lewis-Basen im Festkörper strukturbestimmend (vgl. Kap. 4.1.7.6).

Tab. 4.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(R,S)-**127**]₂ und [(R,S)-**128**]₂.

| Verbindung | [(R,S)- 127] ₂ | [(R,S)- 128] ₂ |
|--|---|---|
| Empirische Formel | C ₃₀ H ₆₄ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ | C ₃₄ H ₅₆ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 554.89 | 594.87 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | P2 ₁ (4) | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 9.7086(7) | 10.0044(9) |
| b [Å] | 18.6996(8) | 11.4497(13) |
| c [Å] | 10.7089(7) | 31.637(2) |
| β [°] | 113.427(8) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 1783.91(19) | 3624.0(6) |
| Z | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.033 | 1.090 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.125 | 0.127 |
| F(000) | 616 | 1296 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.30 x 0.20 x 0.20 | 0.50 x 0.30 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 2.18 – 25.00 | 2.41 – 25.00 |
| Index-Breite | -11 $\leq h \leq$ 11 -22 $\leq k \leq$ 22 -12 $\leq l \leq$ 12 | -11 $\leq h \leq$ 11 -8 $\leq k \leq$ 13 -37 $\leq l \leq$ 25 |
| Gemessene Reflexe | 17971 | 13481 |
| Unabhängige Reflexe | 6276 ($R_{\text{int}} = 0.0412$) | 6290 ($R_{\text{int}} = 0.0733$) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 6276 / 1 / 363 | 6290 / 0 / 393 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.021 | 1.019 |
| Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$] | R1 = 0.0360, wR2 = 0.0568 | R1 = 0.1040, wR2 = 0.2690 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0544, wR2 = 0.0586 | R1 = 0.1545, wR2 = 0.2844 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.01(7) | -0.1(3) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.255 und -0.217 | 0.965 und -0.629 |

4.2.3.1 Umsetzung der Carbolithierungsprodukte mit Zinnhalogeniden

Die Produkte der Carbolithierung von (*S*)-**115** mit den verschiedenen Lithiumorganyle unter streng kinetischen Bedingungen wurden mit Tributylzinnchlorid umgesetzt und die Diastereomerenverhältnisse der Umsetzung bestimmt. Hierzu wurde (*S*)-**115** jeweils mit dem entsprechenden Butyllithiumreagenz bei $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Pentan gemischt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 12 h gelagert. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit stöchiometrischen Mengen Tributylzinnchlorid umgesetzt und unter Rühren aufgetaut (Schema 4.39).

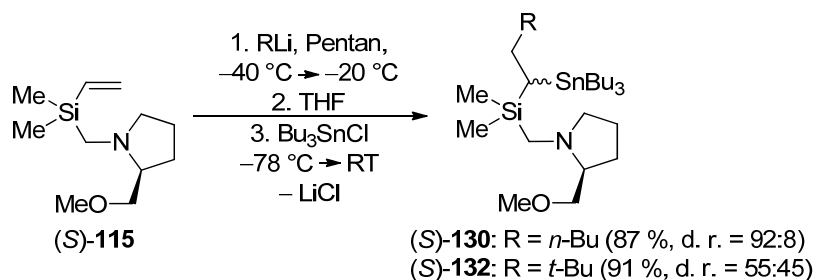


Schema 4.39 Carbolithierung von (*S*)-**115** mit verschiedenen Lithiumorganyle und anschließende Umsetzung mit Bu_3SnCl .

Das beste Diastereomerenverhältnis wurde mit 85:15 für die Umsetzung mit *n*-Butyllithium erzielt. Die Anreicherung ist für Methyllithium und Phenyllithium mit 75:25 bzw. 66:34 etwas geringer. Für *iso*-Propyllithium und *tert*-Butyllithium wird hingegen kaum eine Präferenz für eines der beiden möglichen Diastereomere vorgefunden; mit 55:45 bzw. 52:48 liegt fast keine Selektivität vor.

Unter kinetischen Bedingungen ist die Stereoselektivität der Carbolithierung also abhängig von der Wahl des verwendeten Lithiumorganyle: Mit den reaktivsten Lithiumalkyle, also *tert*-Butyllithium (d. e. = 4 %) und *iso*-Propyllithium (d. e. = 10 %), wird nahezu keine Selektivität beobachtet; hingegen wird beim primären und damit weniger reaktiven Lithiumalkyl *n*-Butyllithium (d. e. = 70 %) die beste Stereoselektivität beobachtet. Methyllithium (d. e. = 50 %) und Phenyllithium (d. e. = 32 %) fallen zunächst mit den in ihrem Fall erzielten Diastereomerenüberschüssen etwas aus dem Rahmen, da sie eigentlich im Vergleich zu *n*-Butyllithium als unreaktiver einzustufen sind; allerdings enthalten die kommerziell erhältlichen Lösungen beider Lithiumorganyle Et_2O bzw. Bu_2O . Es existiert also schon zu Beginn der Reaktion koordinierendes Lösungsmittel im Reaktionsgemisch, welches zu Epimerisierungsprozessen führen kann (vgl. Kap. 4.1.7.9). Allerdings ist die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln erforderlich, um die Löslichkeit von Methyllithium und Phenyllithium zu gewährleisten.

Mit den beiden Butyllithiumreagenzien *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium wurde im Folgenden die Möglichkeit der Epimerisierung der lithiierten Spezies unter thermodynamischen Bedingungen untersucht. Hierzu wurden die beiden in Pentan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Carbolithierung erhaltenen Verbindungen **125** bzw. **127** jeweils im Beisein von THF bis auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und im Anschluss wiederum bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Tributylzinnchlorid umgesetzt (Schema 4.40).



Schema 4.40 Carbolithierung von (S)-**115** mit *n*-Butyllithium bzw. *tert*-Butyllithium, anschließender Epimerisierung im Beisein von THF und Umsetzung mit Bu_3SnCl .

Hierbei zeigte sich, dass sich das Diastereomerenverhältnis im Fall von *n*-Butyllithium im Vergleich zu der Umsetzung unter rein kinetischen Bedingungen von 85:15 auf 92:8 verbessert hatte. Bei Verwendung von *tert*-Butyllithium verbesserte ein zwischengelagerter Epimerisierungsschritt das Diastereomerenverhältnis auf nur 55:45. Im Vergleich zur Umsetzung unter rein kinetischen Bedingungen (52:48) kam es also nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Stereoselektivität.

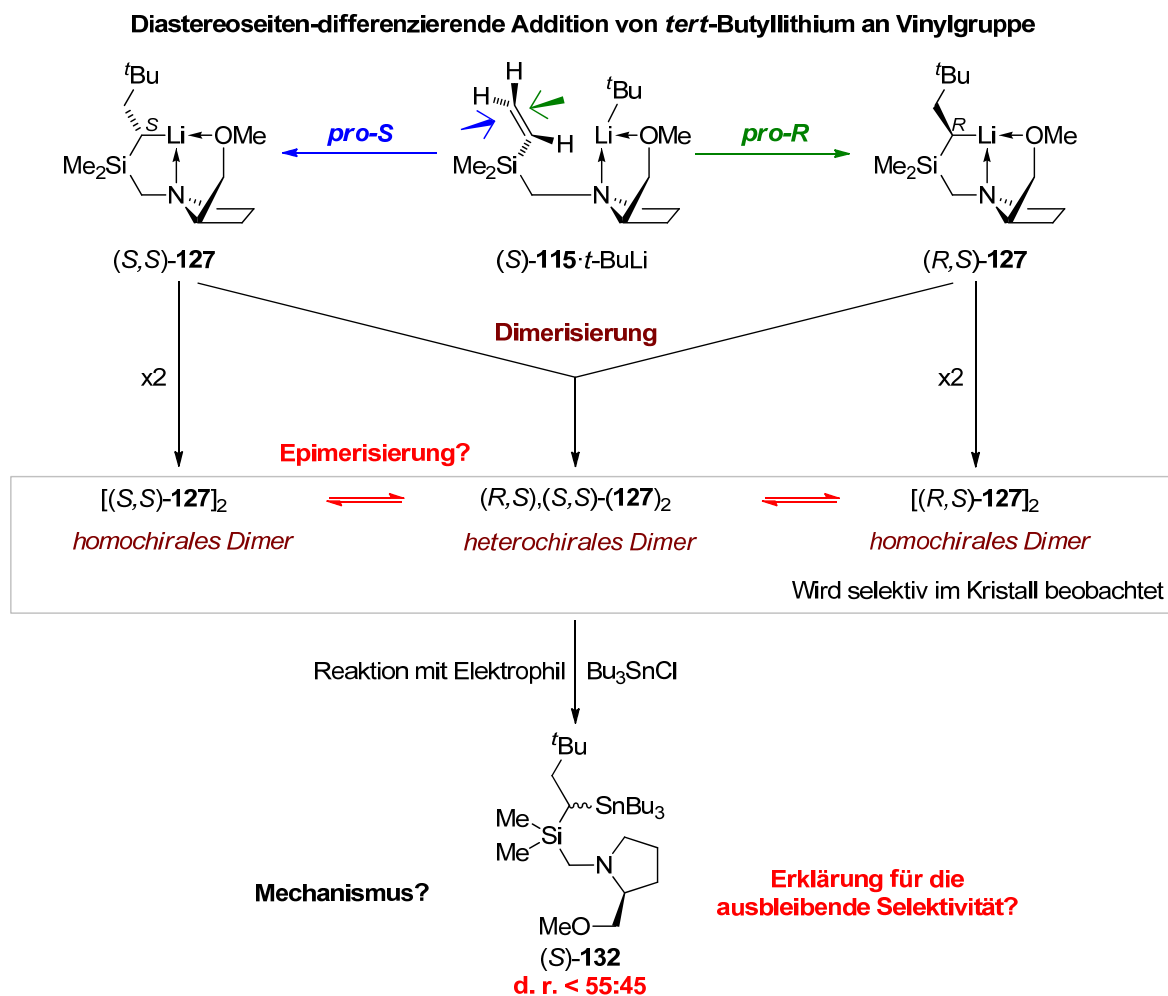
Basierend auf diesen Befunden wurde untersucht, wie kristallines $[(R,S)\text{-}\mathbf{127}]_2$ mit Tributylzinnchlorid reagiert. Hierzu wurde unter kinetischen Bedingungen bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (S)-**115** mit *tert*-Butyllithium umgesetzt und durch Lagerung der Reaktionsmischung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[(R,S)\text{-}\mathbf{127}]_2$ auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde bei tiefen Temperaturen von den entstandenen Kristallen separiert und diese mit auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühltem Pentan überdeckt. Sowohl die abgetrennte Lösung als auch die Kristalle wurden im Folgenden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Tributylzinnchlorid umgesetzt. Eine nennenswerte Anreicherung eines Diastereomers blieb jedoch bei beiden Versuchen aus, die Diastereomerenverhältnisse betragen in beiden Fällen wieder nur max. 55:45.

Aus diesem Experiment lässt sich folgern, dass auch kristallines, dimeres $[(R,S)\text{-}\mathbf{127}]_2$, in dem Kohlenstoffzentren definierter Konfiguration vorliegen, nicht selektiv mit Bu_3SnCl reagiert. Im Gegensatz dazu reagiert das Dimer $[(R,S)\text{-}\mathbf{125}]_2$ jedoch offenkundig unter identischen Bedingungen mit deutlich höherer Selektivität. Diese im Vergleich zu den sterisch weniger anspruchsvoll substituierten Dimeren geringe Stereoselektivität der Weiterreaktion von $[(R,S)\text{-}\mathbf{127}]_2$ war im Folgenden Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen.

4.2.3.2 Quantenchemische Studien zur Carbolithierung von (S)-**115**

Mit Hilfe theoretischer Methoden wurde sowohl der Carbolithierungsschritt als auch die Weiterreaktion der hierdurch erhaltenen Dimere untersucht. Hierzu wurde zunächst die Aktivierungsenergie für die Carbolithierung von (S)-**115** durch Ethyllithium bzw. durch *tert*-Butyllithium aus den entsprechenden monomeren Prälithierungskomplexen berechnet. Ethyllithium wurde hierbei als Modellverbindung für das im Experiment verwendete *n*-Butyllithium modelliert.

In Analogie zum diastereotopos-differenzierenden Deprotonierungsschritt der α -Methyleneinheit von (*S*)-**27** existieren auch für die Carbolithierung der Vinylgruppe von (*S*)-**115** aus einem monomeren Prälithierungskomplex [(*S*)-**115**·RLi] zwei mögliche diastereodifferenzierende Übergangszustände, die zu unterschiedlichen Konfigurationen am stereogenen metallierten Kohlenstoffzentrum führen. Die Vinylgruppe des chiralen Silans reagiert hierbei in einem diastereoseitendifferenzierenden Additionsschritt mit dem Lithiumalkyl – je nachdem, an welche Seite der Doppelbindung das Alkyl-Lithiumreagenz addiert (vgl. Schema 4.41).

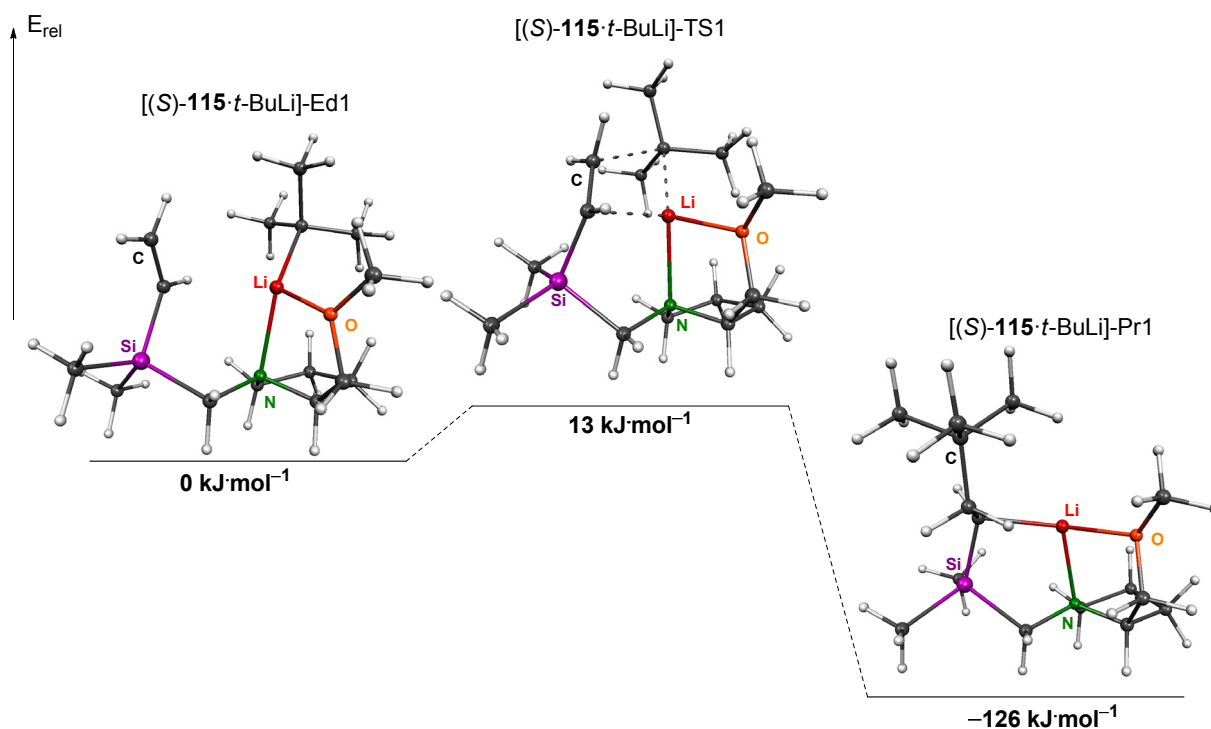


Schema 4.41 Diastereoseiten-differenzierende Carbolithierung von (*S*)-**115** durch *t*-Butyllithium aus dem monomeren Prälithierungskomplex (*S*)-**115**·*t*-BuLi, Bildung der dimeren Zwischenstufe und Umsetzung mit Bu_3SnCl .

Als reaktivstes experimentell eingesetztes Alkyl-Lithiumreagenz, bei dem in Abfangreaktionen nach der Carbolithierung an (*S*)-**115** die geringsten Selektivitäten resultierten, stand bei den quantenchemischen Studien *tert*-Butyllithium im Mittelpunkt der Untersuchungen.

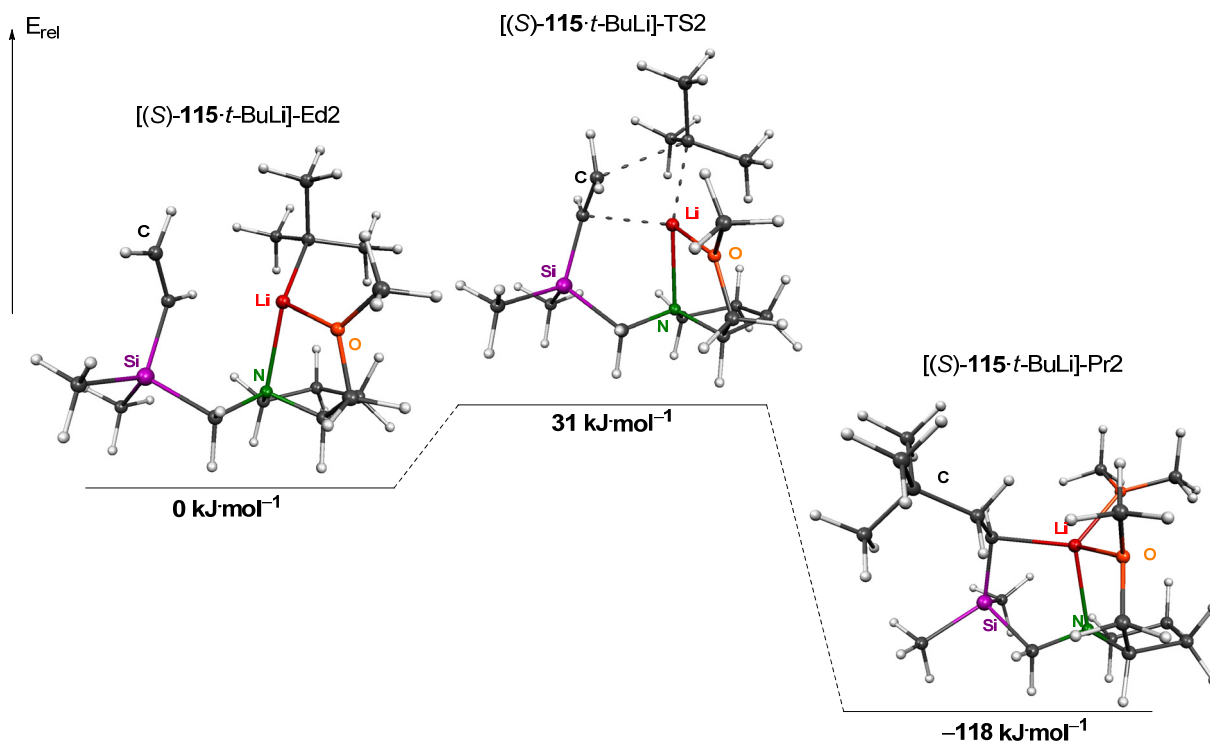
Zunächst wurden die beiden möglichen diastereoseiten-differenzierenden Übergangszustände für die Carbolithierung aus dem monomeren Aggregat [(*S*)-**115**·*t*-BuLi] berechnet. Für die Carbolithierung der *pro-S*-Seite der Vinylgruppe wird eine Barriere von

nur $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet, für das resultierende monomere Produkt (*S,S*)-**127** wird mit einer relativen Energie von $-126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ein deutlicher Energiegewinn berechnet (Schema 4.42). Diese quantenchemischen Befunde decken sich mit der im Experiment vorgefundenen rapiden Addition von *tert*-Butyllithium an (*S*)-**115** selbst bei $-110 \text{ }^\circ\text{C}$.



Schema 4.42 Stationäre Punkte für die Carbolithierung der *pro-S*-Seite der Vinylereinheit im System $[(S)\text{-}115\cdot t\text{-BuLi}]$; M052X/6-31+G(d).

Im Vergleich dazu liegen die relativen Energien der errechneten stationären Punkte für die Addition von *tert*-Butyllithium an die *pro-R*-Seite der Vinylgruppe höher. Während sich die beiden unterschiedlichen als „Edukte“ angenommenen Konformationen des Aggregats $[(S)\text{-}115\cdot t\text{-BuLi}]$ nur um $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zugunsten des *pro-S*-Pfades voneinander unterscheiden, ist die Energie des zu (*R,S*)-**127** führenden Übergangszustandes mit einer relativen Energie von $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich höher als der Übergangszustand des *pro-S*-Pfades ($13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Auch in den Produkten ist die Bildung von (*R,S*)-**127** im Vergleich zu (*S,S*)-**127** mit $-118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ etwas ungünstiger, allerdings immer noch deutlich exotherm (Schema 4.43).



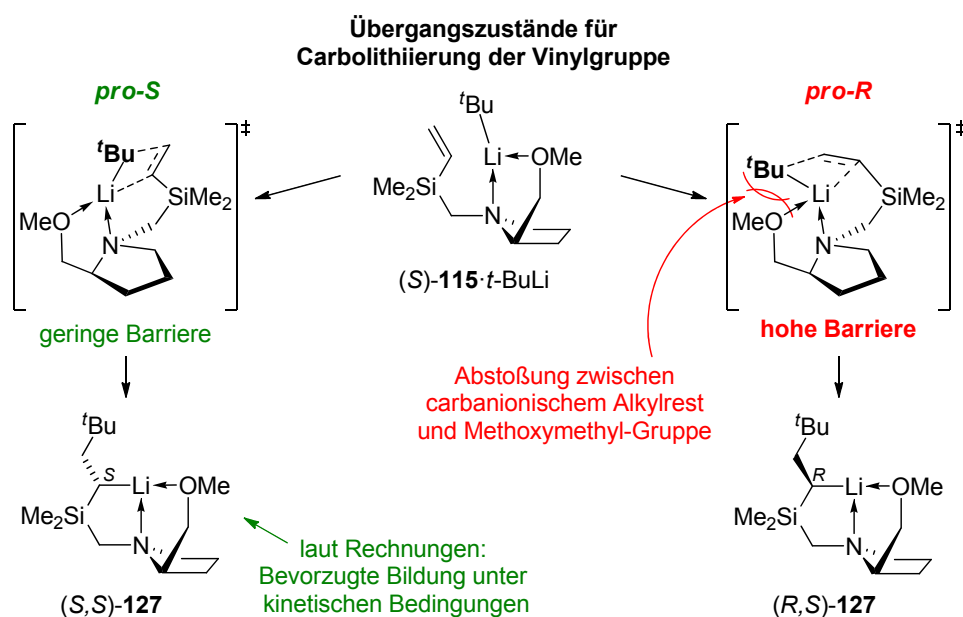
Schema 4.43 Stationäre Punkte für die Carbolithierung der *pro-R*-Seite der Vinylinheit im System [(S)-115-*t*-BuLi]; M052X/6-31+G(d); die relative Energie ist bezogen auf das Isomer Ed1 der Spezies [(S)-115-*t*-BuLi] (vgl. Schema 4.42).

Wird in den Rechnungen zur Carbolithierung an (*S*)-115 *tert*-Butyllithium durch das weniger reaktive Ethyllithium oder sogar das kleinste Lithiumalkyl Methyllithium ersetzt, so werden nur unwesentlich abweichende Energien für die ablaufende Addition errechnet, die auch den für *tert*-Butyllithium vorgefundenen Trend widerspiegeln. Die errechneten Ergebnisse sind in Tab. 4.6 kurz zusammengefasst.

Tab. 4.10 Berechnete Energien für die Carbolithierung von (*S*)-115 durch Ethyllithium [M052X/6-31+G(d)] sowie Methyllithium [B3LYP/6-31+G(d)].

| Spezies | Art | Relative Energie [kJ·mol ⁻¹] | Stereodifferenzierung |
|---------------------------|------------------|---|-----------------------|
| (<i>S</i>)-115-EtLi-Ed1 | Edukt | 0 | |
| (<i>S</i>)-115-EtLi-TS1 | Übergangszustand | 12 | <i>pro-S</i> |
| (<i>S</i>)-115-EtLi-Pr1 | Produkt | -114 | |
| (<i>S</i>)-115-EtLi-Ed2 | Edukt | 5 | |
| (<i>S</i>)-115-EtLi-TS2 | Übergangszustand | 30 | <i>pro-R</i> |
| (<i>S</i>)-115-EtLi-Pr2 | Produkt | -115 | |
| (<i>S</i>)-115-MeLi-Ed1 | Edukt | 0 | |
| (<i>S</i>)-115-MeLi-TS1 | Übergangszustand | 21 | <i>pro-S</i> |
| (<i>S</i>)-115-MeLi-Pr1 | Produkt | -85 | |
| (<i>S</i>)-115-MeLi-Ed2 | Edukt | 2 | |
| (<i>S</i>)-115-MeLi-TS2 | Übergangszustand | 37 | <i>pro-R</i> |
| (<i>S</i>)-115-MeLi-Pr2 | Produkt | -80 | |

Bei der Carbolithierung aus dem monomeren Addukt (*S*)-**115** sollte gemäß den Rechnungen die Bildung des Isomers, das am lithiierten Kohlenstoff (*S*)-Konfiguration aufweist, also unabhängig vom sterischen Anspruch des verwendeten Lithiumalkyls bevorzugt sein. Allerdings muss hierbei bemerkt werden, dass selbst die „ungünstigeren“ Übergangszustände mit Barrieren von nur etwa $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen, d. h. sehr niedrige Aktivierungsenergien besitzen und selbst bei tiefsten Temperaturen sehr leicht ablaufen sollten. Für diesen Befund lässt sich die sterische Überfrachtung in den *pro-R*-Übergangszuständen verantwortlich machen, da hier die Methoxymethylgruppe mit dem carbanionischen Alkylrest wechselwirkt und somit die Barriere erhöht. (Schema 4.44). Auch in den monomeren Produkten, die aus der Carbolithierung resultieren, ist die Energie der am metallierten Kohlenstoff (*R*)-konfigurierten Diastereomere etwas höher als die der entsprechenden (*S*)-konfigurierten Stereoisomere. Zur Erklärung kann hierbei derselbe Effekt wie für die Übergangszustände herangezogen werden, wobei die Energieunterschiede auf Grund der geringeren Ordnung der Produkte nicht so stark zur Geltung kommt – die viergliedrigen Übergangszustände der Addition sind vergleichsweise kompakt, weswegen sterische Effekte sehr stark zur Geltung kommen.



Schema 4.44 Ergebnisse der Rechnungen zur Carbolithierung von (*S*)-**115** am Beispiel der Addition von *tert*-Butyllithium.

In den Kristallstrukturen der dimeren Produkte der Carbolithierung wird hingegen selektiv die Ausbildung der (*R*)-Konfiguration beobachtet. Betrachtet man jedoch die relativen Energien der dimeren Spezies, so ergibt sich ein abweichendes Bild: Wie Abb. 4.24 verdeutlicht, ist das homochirale (*R,S*)₂-konfigurierte Dimer energetisch am günstigsten. Das heterochirale (*R,S*),(*S,S*)-Dimer ist um $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, das homochirale (*S,S*)₂-Dimer sogar um $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger. Der schon für das lithiierte Ethylsilan (vgl. Kap. 4.1.7.7) vorgegebene Stabilitätstrend der möglichen

Dimere wird somit auch für $(\mathbf{127})_2$ vorgefunden, wobei durch die sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylgruppe in der Seitenkette die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Diastereomeren im Dimer noch extremer ausfallen.

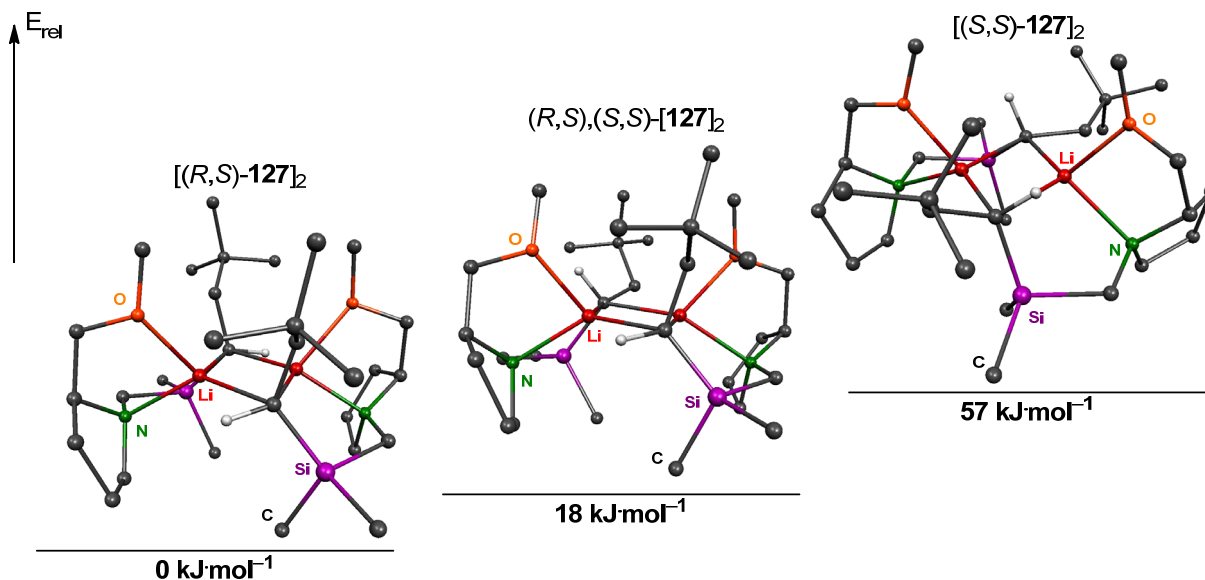
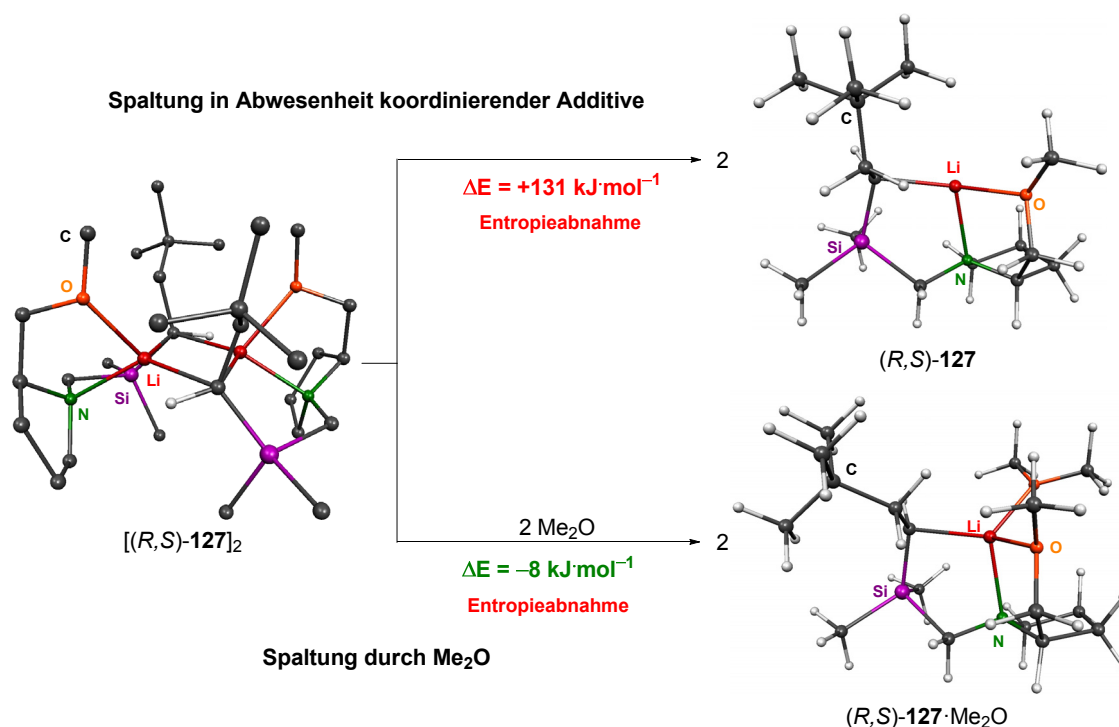


Abb. 4.24 Vergleich der relativen Energien der möglichen Diastereomere des Dimers $(\mathbf{127})_2$; M052X/6-31G(d), Symmetriebeschränkung (Punktgruppe C_2) im Fall der beiden homochiralen Verbindungen. Bis auf die Wasserstoffatome an den metallierten Zentren wurde aus Übersichtsgründen auf deren Darstellung in den berechneten Strukturen verzichtet.

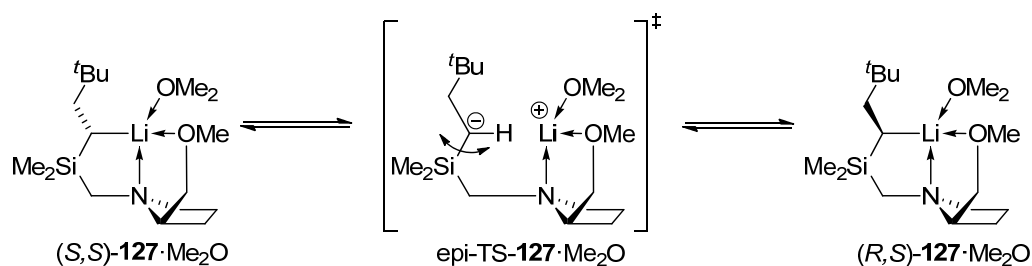
Die im Kristall vorgefundene einheitliche (R,S) -Konfiguration der beiden metallierten Kohlenstoffzentren ist somit auch bei den dimeren Carbolithierungsprodukten die günstigste mögliche und sollte somit unter thermodynamischen Bedingungen deutlich bevorzugt werden. Dies lässt sich beispielsweise durch Erwärmen der Reaktionslösung auf -20 °C und Zugabe von THF realisieren.

In Anwesenheit des koordinierenden Solvens lassen sich Deaggregationsprozesse in Analogie zum lithiierten Ethylsilan formulieren, in denen die Dimere durch das Lösungsmittel zu monomeren Lewis-Basen-Addukten aufgebrochen werden. Während die Spaltung des thermodynamisch günstigsten Dimers $[(R,S)\text{-}\mathbf{127}]_2$ in die isolierten Monomere einen Energieaufwand von $131\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt, ist die Spaltung im Beisein koordinierender Additive deutlich günstiger: Die Spaltung von $[(R,S)\text{-}\mathbf{127}]_2$ durch Dimethylether, welcher im Rahmen der Rechnungen an Stelle des experimentell verwendeten THF als Lewis-Base verwendet wurde, verläuft zwar unter Entropieverlust, allerdings auch mit einem Energiegewinn von $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf die Spaltung eines Dimers zu zwei Molekülen der Spezies $(R,S)\text{-}\mathbf{127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$ (Schema 4.45).



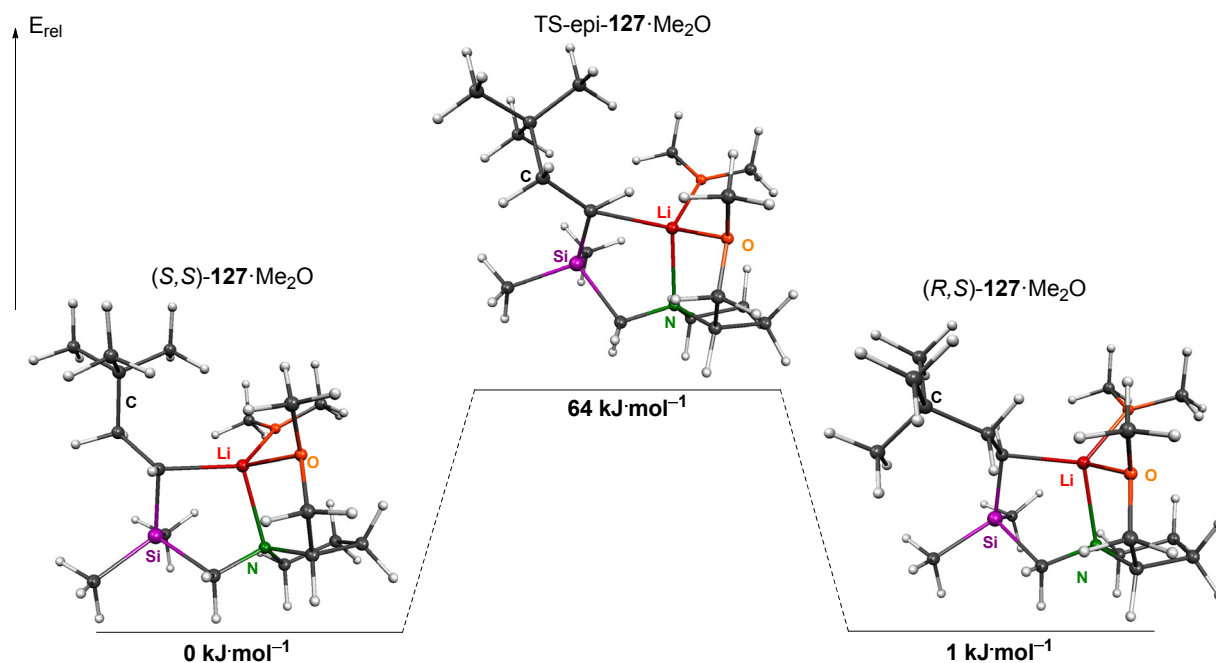
Schema 4.45 Energieumsatz für die Spaltung des Dimers $[(R,S)\text{-127}]_2$ in Abwesenheit koordinierender Additive in monomeres $(R,S)\text{-127}$ (oben) bzw. durch Zugabe von Dimethylether zum monomeren Lewis-Basen-Addukt $(R,S)\text{-127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$; M052X/6-31G(d).

Für die beiden anderen möglichen, thermodynamisch ungünstigeren diastereomeren Dimere $[(S,S)\text{-127}]_2$ und $(R,S),(S,S)\text{-127}_2$ resultieren bei der Spaltung durch Me_2O noch höhere Energiegewinne. So schlägt die Spaltung des heterochiralen Dimers in die beiden entsprechenden Me_2O -Addukte mit einem Energiegewinn von $27\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die des homochiralen $(S,S)_2$ -Dimers sogar mit einem Energiegewinn von $67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu Buche. Im Experiment wird im Festkörper im Beisein von koordinierenden Additiven wie THF, TMEDA oder Chinuclidin zwar kein Aufbrechen der homochiralen (R,S) -konfigurierten Dimere der lithiierten Alkylsilane zu den entsprechenden Lewis-Basen-Addukten festgestellt, allerdings weisen die Rechnungen darauf hin, dass die Spaltung der Dimere zumindest intermediär in Lösung ablaufen kann. Aus dem Lewis-Basen-Addukt $\mathbf{127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$ kann dann prinzipiell wieder eine Epimerisierungsreaktion stattfinden, wie Schema 4.46 verdeutlicht:



Schema 4.46 Mögliche Epimerisierung der Konfiguration des metallierten Kohlenstoffzentrums im monomeren Solvat $\mathbf{127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$.

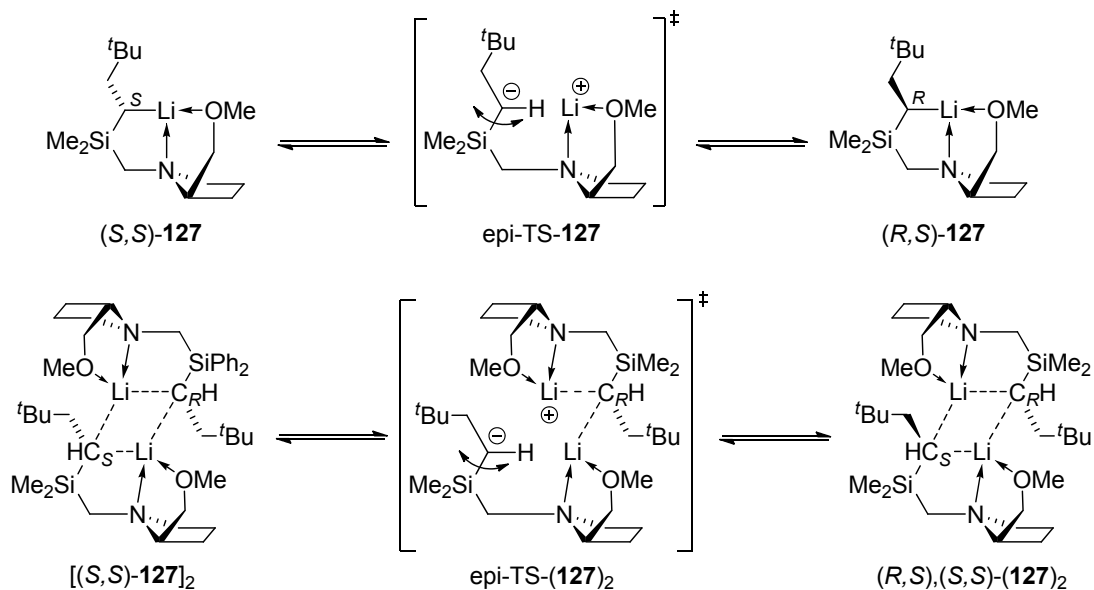
Zwischen den beiden diastereomeren Me_2O -Addukten $(S,S)\text{-127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$ und $(R,S)\text{-127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$ besteht nur ein geringer energetischer Unterschied von $1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu Gunsten des (S,S) -Isomers (Schema 4.47). Die Umwandlung zwischen beiden Spezies kann auch hier prinzipiell wieder über einen Epimerisierungsschritt mit einem planaren Carbanion formuliert werden. Für die Epimerisierung wird eine Aktivierungsbarriere von $64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet, was gut mit der schon berechneten Barriere für die Epimerisierung des lithiierten Ethylsilans übereinstimmt und dafür spricht, dass auch die sterisch anspruchsvoller substituierten, durch Carbolithierung erhaltenen sekundären silylierten Alkylolithiumverbindungen in Anwesenheit von THF Epimerisierungsprozessen unterliegen.



Schema 4.47 Stationäre Punkte für die Epimerisierung ausgehend vom Addukt $(S,S)\text{-127}\cdot\text{Me}_2\text{O}$; M052X/6-31+G(d).

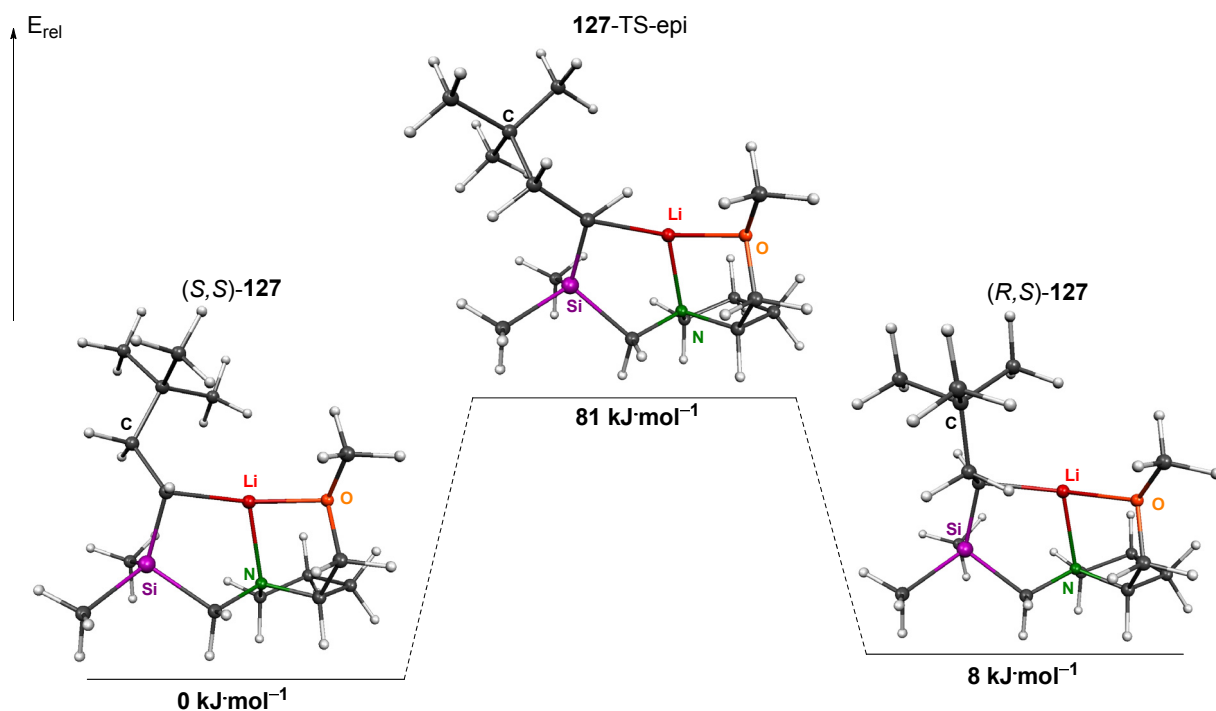
Die geringe energetische Differenzierung zwischen den beiden möglichen diastereomeren Me_2O -Addukten lässt einen Schluss darauf zu, warum die Reaktion von **127** mit Zinnhalogeniden in THF ohne Diastereomerenanreicherung verläuft: Da beide möglichen lithiierten Diastereomere annähernd ohne Präferenz gebildet werden, erfolgt auch die Stannylierung ohne Stereoselektivität.

In Abwesenheit von koordinierenden Additiven ist die Epimerisierung der Konfiguration an den metallierten Kohlenstoffen prinzipiell aus einer monomeren bzw. einer dimeren Spezies denkbar, wobei im ersten Fall jedoch eine freie Koordinationsstelle am Lithiumzentrum vorliegt und die Energie zur Spaltung des Dimers aufgewendet werden muss (vgl. Schema 4.48).



Schema 4.48 Mögliche Epimerisierung eines metallierten Kohlenstoffzentrums in **127** ausgehend von monomerem $(S,S)\text{-127}$ (oben) oder dimerem $[(S,S)\text{-127}]_2$ in Abwesenheit koordinierender Additive.

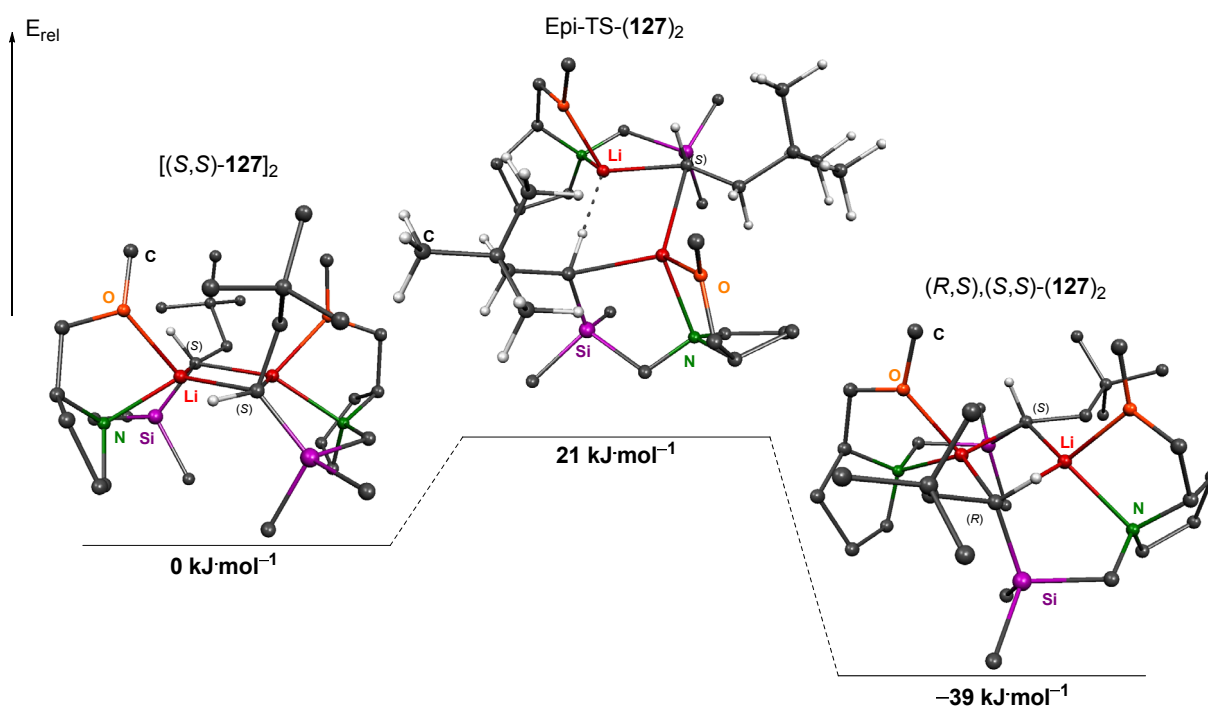
Für die Epimerisierung aus der monomeren Spezies $(S,S)\text{-127}$ wird eine Aktivierungsenergie von $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet (Schema 4.49).



Schema 4.49 Stationäre Punkte für die Epimerisierung ausgehend von monomerem $(S,S)\text{-127}$; M052X/6-31+G(d).

Die Barriere ist damit um ca. $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als die der entsprechenden Me_2O -stabilisierten Spezies. Dieser Unterschied lässt sich mit dem Wegfall der zusätzlichen Koordination des Metallzentrums durch die externe Lewis-Base erklären, wodurch das Ablösen des Lithiums vom carbanionischen Zentrum erschwert wird.

Für den Fall der Dimerisierung aus einer dimeren Spezies wurde die Barriere am Beispiel des homochiralen $[(S,S)\text{-127}]_2$ -Dimers berechnet, also des energetisch ungünstigsten der drei möglichen Dimere. Auf Grund der Größe des Moleküls wurde die Geometrie des Übergangszustandes zwar auf dem M052X/6-31+G(d)-Niveau optimiert, die Frequenzrechnung allerdings ohne Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen durchgeführt (Schema 4.50).



Schema 4.50 Stationäre Punkte für die Epimerisierung ausgehend vom Dimer $[(S,S)\text{-127}]_2$; M052X/6-31G(d).

Mit einer Barriere von nur $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sollte die Epimerisierung aus der dimeren Spezies $[(S,S)\text{-127}]_2$ sehr leicht ablaufen. Der Grund für diese sehr niedrige Aktivierungsbarriere liegt in der bereits sehr hohen relativen Energie des an den metallierten Kohlenstoffen (S)-konfigurierten Ausgangsisomers begründet (vgl. Abb. 4.7). Da dieses sterisch schon sehr überfrachtet ist, wird die Barriere für das intermediäre „Aufbrechen“ des zentralen C–Li-Vierlings verringert, das zum Durchlaufen des Übergangszustandes der Epimerisierung nötig ist.

Dieser Befund deutet darauf hin, dass selbst bei tiefsten Temperaturen die (S)-Konfiguration des ungünstigen $[(S,S)\text{-127}]_2$ nicht stabil ist, sondern sich über einen energetisch niedrig liegenden Übergangszustand in die günstigere (R)-Konfiguration umwandelt.

Wie auch im Fall des lithiierten Ethylsilans **28** stellt auch im Fall des Carbolithierungsprodukts **127** in unpolaren Lösungsmitteln das homochirale $[(R,S)\text{-127}]_2$ die thermodynamische Senke

dar und wird im Experiment selbst im Beisein von koordinierenden Additiven als Kristall aus Reaktionslösungen von **127** selektiv erhalten.

Wie kommt es also, dass im Gegensatz zur Abfangreaktion von $[(R,S)\text{-28}]_2$ mit Trimethylzinnchlorid, woraus hohe Diastereomerenverhältnisse resultieren, im Fall der Umsetzung selbst von kristallinem $[(R,S)\text{-127}]_2$ mit Me_3SnCl unter identischen Bedingungen keine signifikante Diastereomerenanreicherung beobachtet wird? Eine Visualisierung der sterischen und elektrostatischen Verhältnisse im Dimer $[(R,S)\text{-127}]_2$ liefert einen ersten Aufschluss über die Unterschiede zum lithiierten Ethylsilan (Abb. 4.25): Die Rückseiten der beiden carbanionischen Kohlenstoffe in $[(R,S)\text{-127}]_2$ sind auf Grund der benachbarten *tert*-Butylgruppen der Alkylseitenkette deutlich weniger zugänglich und besitzen auch weniger negative Ladungsdichte als im lithiierten Ethylsilan.

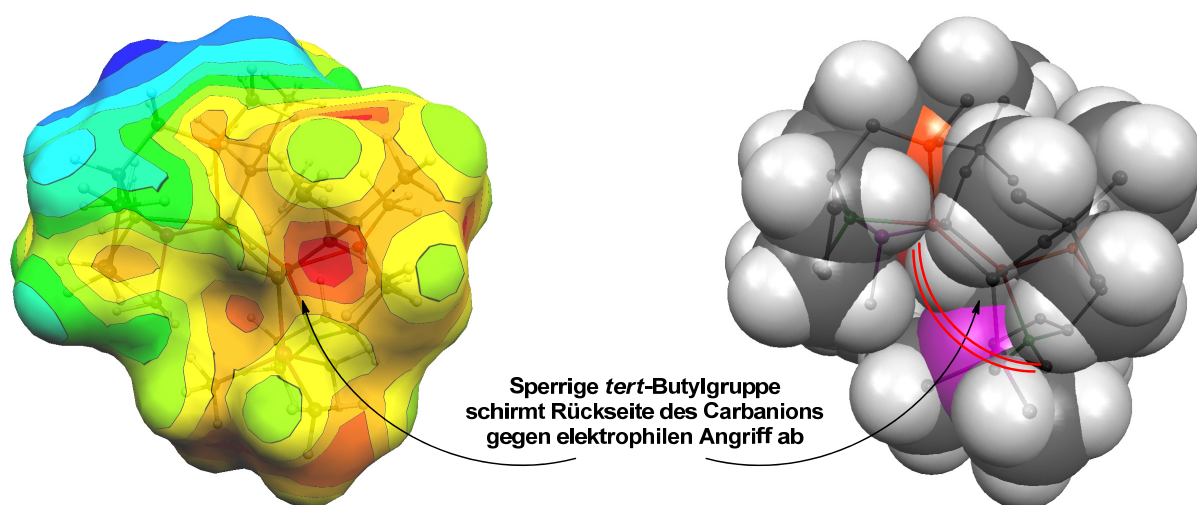


Abb. 4.25 Links: Visualisierung des elektrostatischen Potentials von $[(R,S)\text{-127}]_2$ [MEP (Conolly-Oberfläche, Sondenradius 1.6 Å); B3LYP/6-31+G(d); elektrostatisches Potential V [a. u.]: $V_{\max} = 0.0455$ $V_{\min} = -0.0427$]. Rechts: Visualisierung des sterischen Anspruchs in $[(R,S)\text{-127}]_2$ (Kalottenmodell).

Der Angriff des Elektrophils Trimethylzinnchlorid an der Rückseite unter Inversion der Konfiguration sollte also schwieriger ablaufen als beim sterisch weniger anspruchsvoll substituierten dimeren lithiierten Ethylsilan. Tatsächlich ergibt sich aus den Rechnungen eine Barriere für die Substitution aus dem Dimer mit Trimethylzinnchlorid unter Inversion eine Aktivierungsenergie von $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. Abb. 4.26). Dies ist ein deutlich höherer Energieaufwand als für die analoge Reaktion des sterisch besser zugänglichen lithiierten Ethylsilans $[(R,S)\text{-28}]_2$, bei dem die Barriere für die Substitution am carbanionischen Kohlenstoff nur $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt.

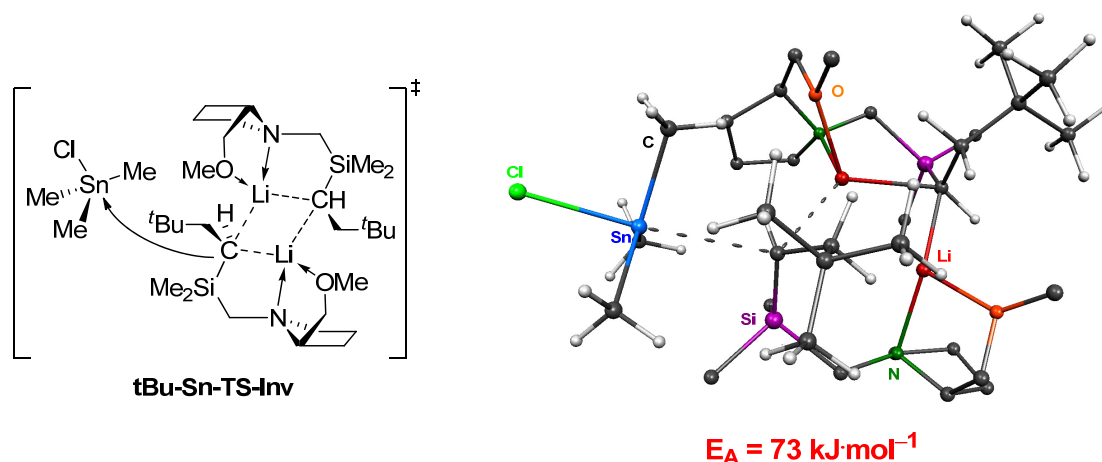
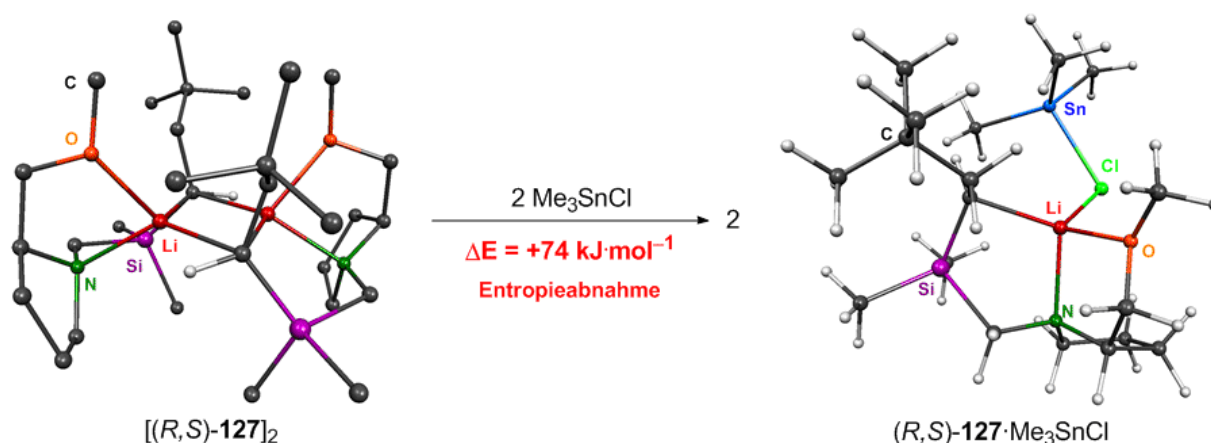


Abb. 4.26 Übergangszustand der Substitution von dimerem $[(R,S)\text{-127}]_2$ mit Trimethylzinnchlorid unter Inversion am metallierten Kohlenstoffzentrum; M052X/6-31G(d), Sn: ECP46MWB.

Die Spaltung des Dimers $[(R,S)\text{-127}]_2$ durch das zugesetzte Elektrophil Trimethylzinnchlorid zur Spezies $(R,S)\text{-127}\cdot\text{Me}_3\text{SnCl}$ läuft mit einem Energieaufwand von $74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro Dimer ab (Schema 4.51).



Schema 4.51 Spaltung des Dimers $[(R,S)\text{-127}]_2$ durch Trimethylzinnchlorid zum monomeren Lewis-Basen-Addukt $(R,S)\text{-127}\cdot\text{ClSnMe}_3$; M052X/6-31G(d), Sn: ECP46MWB.

Diese Reaktion ist damit zwar immer noch deutlich endotherm, allerdings deutlich günstiger als die Spaltung des lithiierten Ethylsilans $[(R,S)\text{-127}]_2$ unter identischen Bedingungen ($128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vgl. Kap. 4.1.7.6). Aus dem derart gebildeten monomeren Addukt $(R,S)\text{-127}\cdot\text{Me}_3\text{SnCl}$ beträgt die Barriere für die Substitution am metallierten Kohlenstoff unter Retention der Konfiguration nur $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abb. 4.27).

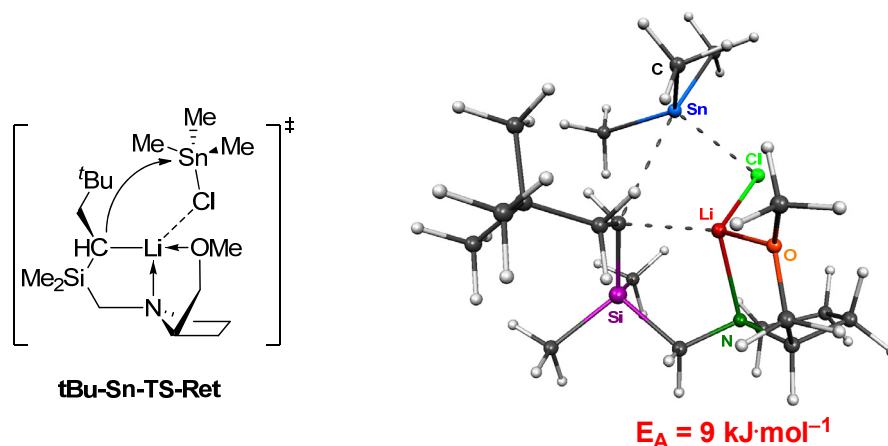
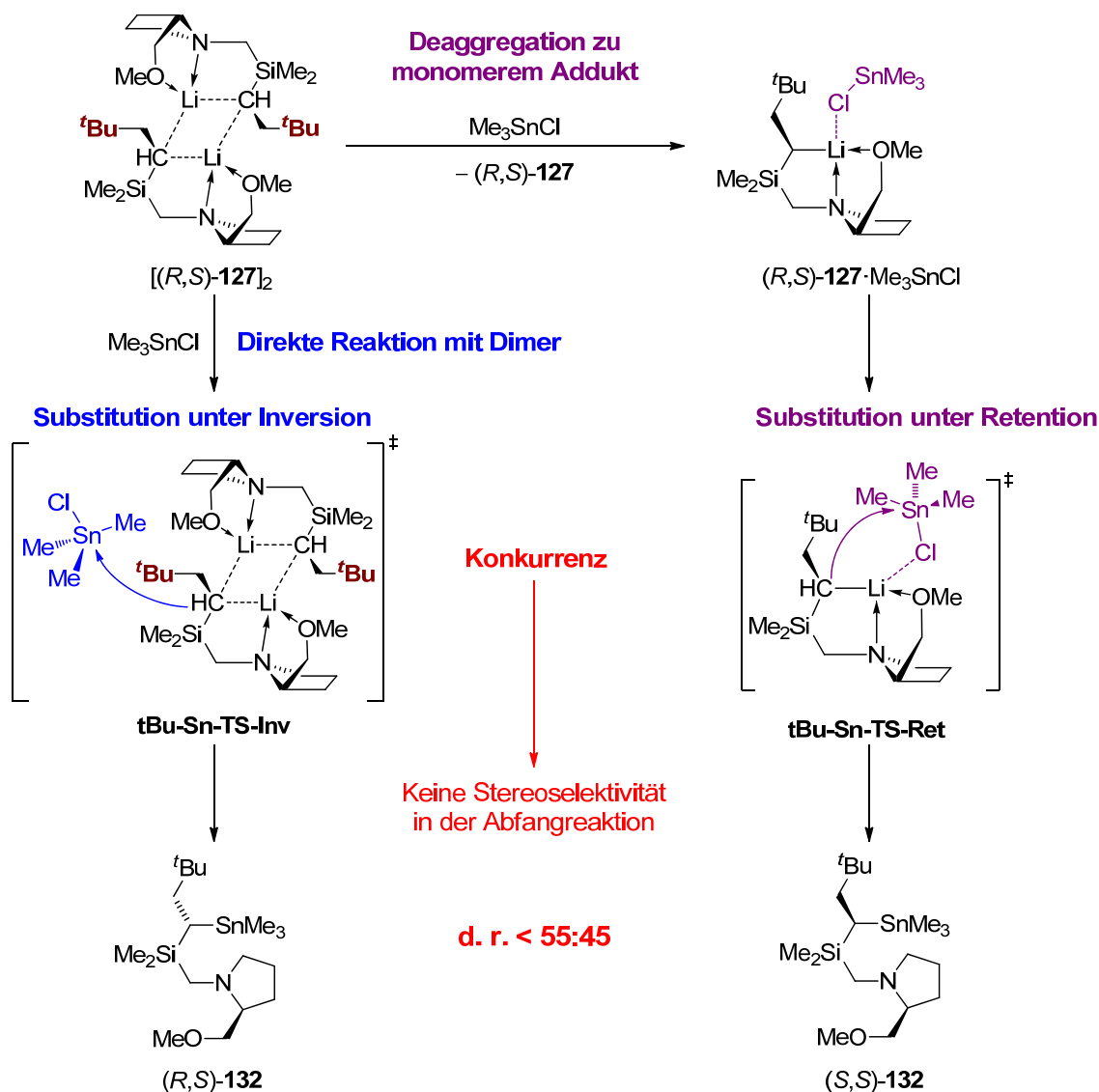


Abb. 4.27 Übergangszustand der Substitution am metallierten Kohlenstoffzentrum unter Retention der Konfiguration ausgehend vom monomeren Addukt (R,S) -**127**·Me₃SnCl; M052X/6-31G(d), Sn: ECP46MWB.

Bezieht man neben dem homochiralen $[(R,S)\text{-127}]_2$ zusätzlich noch die beiden möglichen diastereomeren Dimere $[(S,S)\text{-127}]_2$ und $(R,S),(S,S)\text{-[127]}_2$, die vor allem unter streng kinetischen Bedingungen entstehen sollten, in die Betrachtung der Stereoselektivität der Abfangreaktion, so verkompliziert sich diese natürlich beträchtlich, da eine Reihe weiterer diastereomerer und diastereo-differenzierender Übergangszustände mit berücksichtigt werden müssen. Hierauf wurde allerdings im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen verzichtet.

Es wird allerdings klar, dass die Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Alkylkette neben dem metallierten Kohlenstoffzentrum in dimeren silylierten Alkylolithiumverbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die weitere Transformation der Verbindung mit Elektrophilen hat.

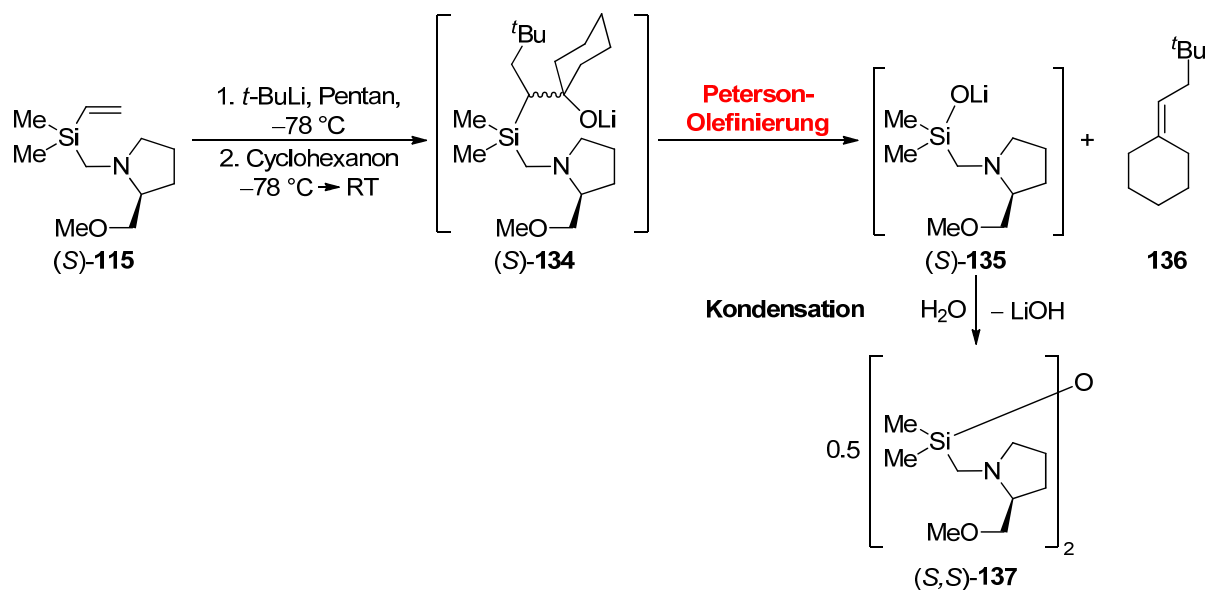
Zwar ist selbst beim sterisch am anspruchsvollsten substituierten $[(R,S)\text{-127}]_2$ die im Kristall vorgefundene (R) -Konfiguration am metallierten Kohlenstoffzentrum die thermodynamisch günstigste, allerdings wird durch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe die Stereoselektivität der Abfangreaktion vermindert: Einerseits kommt es im Dimer durch die Gruppen zu einer Abschirmung der Rückseite der carbanionischen Zentren, so dass der Rückseitenangriff des Elektrophils unter Inversion nicht mehr so leicht ablaufen kann. Andererseits wird durch die sterisch anspruchsvolle Seitenkette der Energieaufwand für die Spaltung des Dimers geringer und damit auch die anschließende Reaktion mit dem Elektrophil unter Retention günstiger. Es kommt somit zu einer Konkurrenz beider möglicher Mechanismen ohne dass einer der Pfade bevorzugt wird. Hieraus resultiert insgesamt selbst bei Umsetzung des diastereomerenreinen, kristallinen $[(R,S)\text{-127}]_2$ mit Me₃SnCl keine Diastereomerenanreicherung im Abfangprodukt (Schema 4.52).



Schema 4.52 Umsetzung des Dimers $[(R,S)\text{-127}]_2$ mit Me_3SnCl unter Ausbleiben von Stereoselektivität auf Grund zweier konkurrierender Mechanismen.

4.2.3.3 Umsetzung eines Carbolithierungsprodukts mit Cyclohexanon

Beispielhaft wurde in einem Fall die Reaktion eines Carbolithierungsprodukts mit einer Carbonylverbindung untersucht: Hierzu wurde das Produkt der Carbolithierung von *tert*-Butyllithium an $(S)\text{-115}$, die lithiierte Verbindung **127** mit Cyclohexanon umgesetzt. Das Ziel war hierbei zunächst, das intermediär entstehende β -silylierte Lithiumalkoholat $(S)\text{-134}$ zu erhalten, also das primäre Produkt der Reaktion der Lithiospezies **127** mit dem Keton. Allerdings zeigte schon die Untersuchung des Rohprodukts mittels GC-gekoppelter Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie, dass bereits eine *Peterson*-Olefinierung eingetreten war, also die β -Eliminierung einer Silanolatkomponente $(S)\text{-135}$ unter Freisetzung der organischen Seitenkette in Form des Alkens **136** (Schema 4.53).^[94]



Schema 4.53 Carbolithierung von (S)-115 mit *tert*-Butyllithium und anschließende Umsetzung des lithiierten Intermediats mit Cyclohexanon: Peterson-Olefinierung aus dem gebildeten β -Silylalkoholat (S)-134.

Das zum Lithiumsilanolat (S)-135 korrespondierende Silanol erwies sich im wässrigen Milieu erwartungsgemäß als nicht stabil und kondensierte zum Disiloxan (S,S)-137 – das Siliciumzentrum ist sterisch zu wenig anspruchsvoll substituiert, um eine Kondensation zu unterbinden.

4.2.3.4 Carbolithierung von (S)-116

Durch Umsetzen von (S)-116 in Toluol mit etherischer Methyllithiumlösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender Lagerung des Reaktionsgemischs bei dieser Temperatur über mehrere Tage konnte das Additionsprodukt [(R,S)-138]₂ in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. [(R,S)-138]₂ kristallisiert aus Toluol/Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C₂. Die asymmetrische Einheit enthält neben einer Hälfte der dimeren Verbindung auch jeweils eineinhalb Moleküle Toluol. Pro Dimer [(R,S)-138]₂ kokristallisieren somit drei Lösungsmittelmoleküle. Die C₂-symmetrische dimere Verbindung selbst ist streng analog zum lithiierten Ethylsilan [(R,S)-28]₂ aufgebaut: Der zentrale Kohlenstoff-Lithium-Vierring in [(R,S)-138]₂ weicht mit einem Torsionswinkel von 7.0° ähnlich stark von der Planarität ab wie in der verwandten Verbindung [(R,S)-28]₂. Die C–Li-Abstände unterscheiden sich mit 2.256 und 2.516 Å geringfügig von denen in [(R,S)-28]₂ mit 2.281(3) und 2.305(4) Å. Ansonsten sind auch wie bei allen zuvor besprochenen optisch aktiven Dimeren dieser Arbeit die metallierten Kohlenstoffzentren in [(R,S)-138]₂ (R)-konfiguriert.

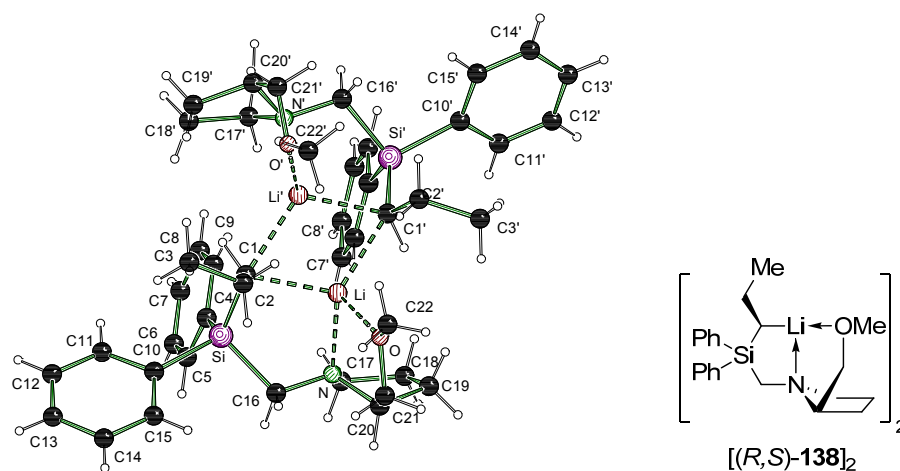
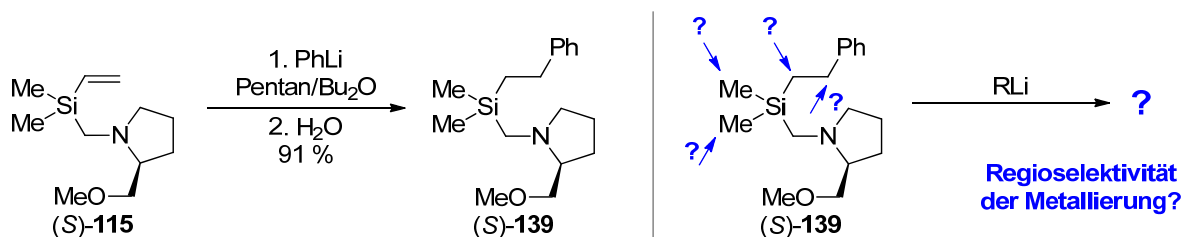


Abb. 4.28 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,S)\text{-138}]_2$ im Kristall (Symmetrieoperation: $-x, y, -z+1$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–Li 2.256(2) C1–Si 1.819(1), Li–N 2.123(1), Li–O 2.0690(1), Li–Li' 2.517(2), C1–Li' 2.296(3), C1–Li–C1' 112.5(1), Li–C1–Li' 67.1(1).

Für die Carbolithierungsprodukte der längerkettigen Alkylolithiumverbindungen an (S)-**116** konnten in verschiedenen Versuchsreihen keine Kristalle erhalten werden. Die Produkte der Umsetzung fielen stets amorph aus und ließen sich nicht erfolgreich umkristallisieren. Deshalb kann keine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern die Kombination von sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten am Silicium-Zentrum und sterisch anspruchsvollen eingeführten Alkylgruppen an der lithiierten Seitenkette eine vom bisher diskutierten Motiv des Dimers abweichende Struktur zur Folge haben.

4.2.3.5 Untersuchungen zur Deprotonierung von (S)-**139**

Auf Grund der sehr geringen Barriere für die Addition von Lithiumalkylen an die Doppelbindung von Donorbasen-funktionalisierten Vinylsilanen^[160] eignet sich die Carbolithierung als effiziente Methode zur Darstellung von sekundären silylierten Alkylolithiumverbindungen selbst bei Vorliegen von Methylgruppen am Silicium. Was für eine Spezies würde allerdings bei der erneuten Umsetzung der reprotonierten Carbolithierungsprodukte mit Lithiumalkylen gebildet werden, sobald die reaktive Doppelbindung in eine substituierte Ethylenbrücke umgewandelt wurde? Um diese Frage zu beantworten, wurde zunächst das optisch aktive Phenethylsilan (S)-**139** durch die Carbolithierung von (S)-**115** mit Phenyllithium und anschließender Hydrolyse der lithiierten Spezies in einer Ausbeute von 91 % dargestellt und vollständig charakterisiert (Schema 4.54).



Schema 4.54 Links: Darstellung von (S)-139 ausgehend von (S)-115. Rechts: Mögliche deprotonierbare Gruppen in (S)-139 bei Umsetzung mit einem Lithiumalkyl.

Wie reagiert (S)-139 nun mit Alkylolithiumreagenzien? Vier C–H-Funktionalitäten um das Silicium-Zentrum stehen als potenziell für eine Deprotonierung zur Verfügung: Neben den beiden diastereotopen Methylgruppen am Siliciumzentrum sind auch die beiden Methyleneinheiten der Phenethyl-Seiten als mögliche reaktive Gruppen denkbar: Vor allem die Deprotonierung der β-ständigen Methyleneinheit neben dem Aromaten würde in der Ausbildung einer konjugationsstabilisierten Benzyllithiumspezies resultieren, während die α-Positionen nur durch den Polarisierungseffekt des Siliciums stabilisiert würden.

Die Umsetzung von (S)-139 wurde mit *n*-Butyllithium in Pentan/Et₂O bei –78 °C durchgeführt. Nach Aufbewahrung der Reaktionslösung bei dieser Temperatur für 3 d bildeten sich farblose Kristalle der Verbindung [(R_{Si},S)-140]₂.

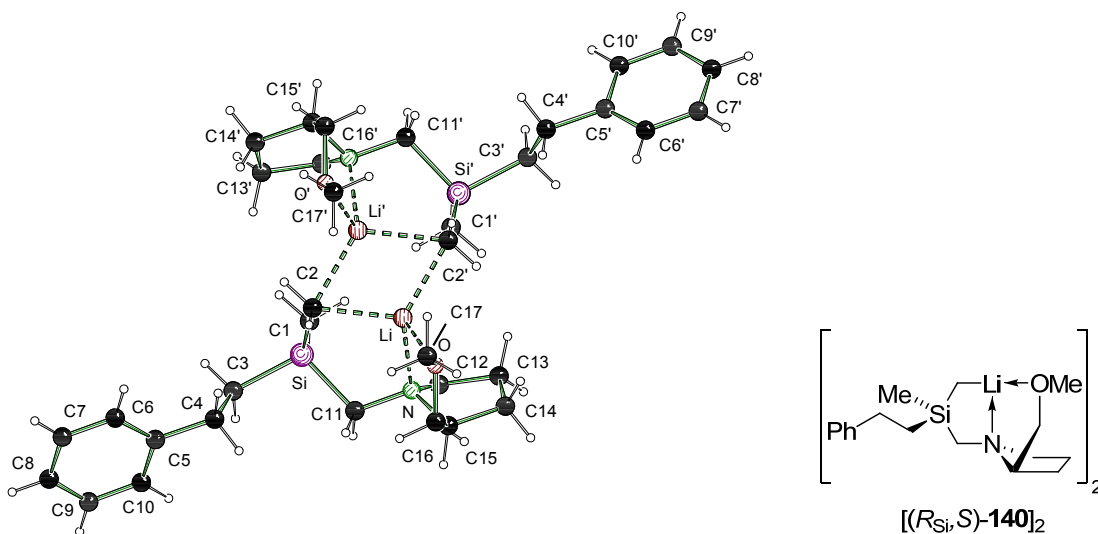


Abb. 4.29 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [(R_{Si},S)-140]₂ im Kristall (Symmetrieoperation: –x+1, y, –z). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–Li 2.256(2), C1–Si 1.819(1), Li–N 2.123(1), Li–O 2.0690(1), Li–Li' 2.517(2), C1–Li' 2.296(3), C1–Li–C1' 112.5(1), Li–C1–Li' 67.1(1).

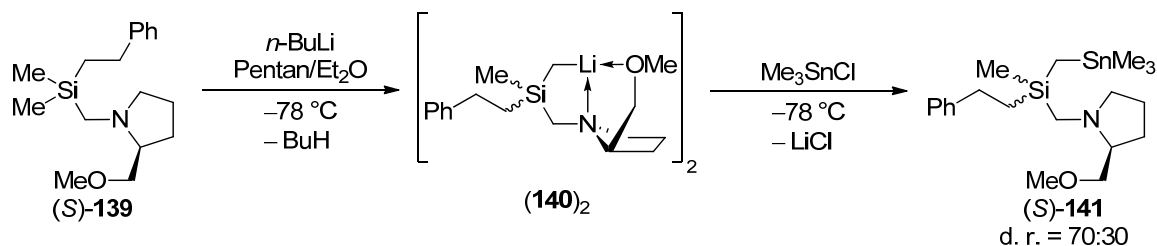
[(R_{Si},S)-140]₂ kristallisiert aus Pentan/Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C₂. Die asymmetrische Einheit enthält neben einer Hälfte des C₂-symmetrischen Dimers ein Molekül Et₂O. Es handelt sich bei [(R_{Si},S)-140]₂ um das dimere Produkt der Lithierung von (S)-139 an der *pro-R*-Methylgruppe am Siliciumzentrum. Daraus resultiert an diesem (*R*)-Konfiguration. Wie bei den zuvor diskutierten Carbolithierungsprodukten an Vinylsilanen bildet in [(R_{Si},S)-140]₂ ein Kohlenstoff-Lithium-Vierling das zentrale Strukturmotiv, in dem die

Sauerstoff- und Stickstoffzentren der SMP-Seitenarme jeweils die verbleibenden Koordinationsstellen der Lithiumatome besetzen. Der Vierring ist mit 5.5° schwach abgeknickt. Die Silicium-ständigen Phenethylsubstituenten nehmen in den durch die Koordination des Lithiumzentren durch der Aminomethyl-Seitenarm aufgespannten Fünfringen die energetisch günstigere *pseudo*-äquatoriale Position ein.

Tab. 4.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[(R,S)\text{-138}]_2 \cdot 3$ Toluol und $[(R_{Si},S)\text{-140}]_2 \cdot 2$ Et₂O.

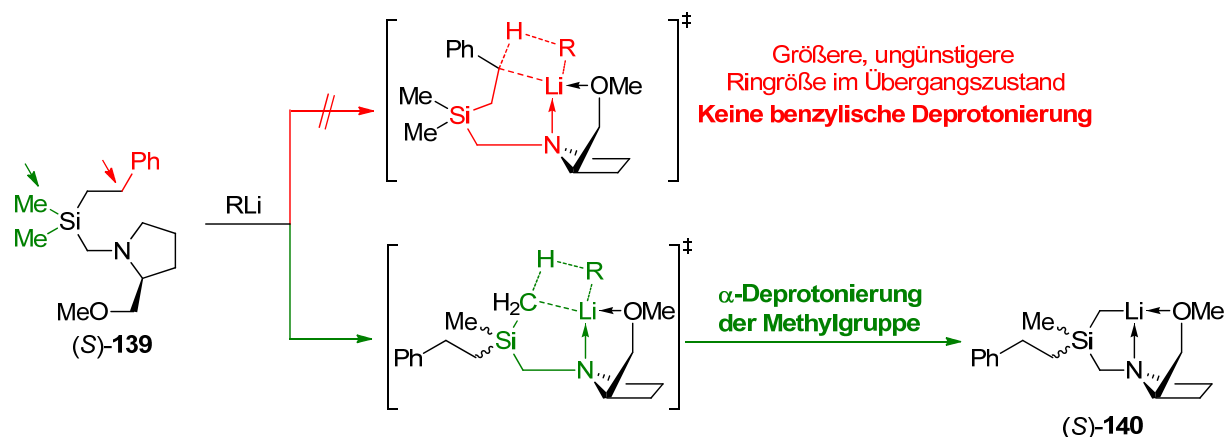
| Verbindung | $[(R,S)\text{-138}]_2 \cdot 3$ Toluol | $[(R_{Si},S)\text{-140}]_2 \cdot 2$ Et ₂ O |
|--|---|---|
| Empirische Formel | C ₆₅ H ₈₄ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ | C ₃₄ H ₇₆ Li ₂ N ₂ O ₄ Si ₂ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 995.40 | 743.11 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | C ₂ (5) | C ₂ (5) |
| a [Å] | 20.2026(14) | 26.952(8) |
| b [Å] | 11.1052(6) | 8.7127(16) |
| c [Å] | 13.5229(10) | 10.354(2) |
| β [°] | 99.454(7) | 110.10(3) |
| Zellvolumen [Å ³] | 2992.7(3) | 3624.0(6) |
| Z | 2 | 2 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.105 | 1.081 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.102 | 0.116 |
| F(000) | 1076 | 816 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.30 x 0.20 x 0.20 | 0.50 x 0.30 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 2.04 – 25.00 | 2.47 – 25.00 |
| Index-Breite | -24 ≤ h ≤ 23 -13 ≤ k ≤ 13 -16 ≤ l ≤ 16 | -32 ≤ h ≤ 33 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12 |
| Gemessene Reflexe | 28903 | 12340 |
| Unabhängige Reflexe | 5267 (R _{int} = 0.0394) | 6290 (R _{int} = 0.0733) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 5267 / 1 / 339 | 4485 / 1 / 247 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.005 | 1.004 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0519, wR2 = 0.1406 | R1 = 0.0501, wR2 = 0.1109 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0591, wR2 = 0.1444 | R1 = 0.0774, wR2 = 0.1168 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.03(14) | -0.09(16) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.531 und -0.392 | 0.348 und -0.198 |

Um die Stereoselektivität der Reaktion zu untersuchen, wurde die Lithierung von (S)-**139** unter kinetischen Bedingungen wiederholt und die lithiierte Spezies mit Trimethylzinnchlorid umgesetzt. Das entsprechende Stannan (S)-**141** wurde in einer Ausbeute von 79 % und einem Diastereomerenverhältnis von 70:30 erhalten.



Schema 4.55 Deprotonierung der diastereotopen Methylgruppen in (S)-139 und Umsetzung mit Me_3SnCl zum entsprechenden Abfangprodukt (S)-141.

Es zeigt sich, dass die Deprotonierung der Silicium-ständigen Methylgruppen offenkundig gegenüber der Deprotonierung der Phenethyleinheit bevorzugt ist. Die Bevorzugung der Methylgruppen gegenüber der α -ständigen Methylengruppe der Phenethylseitenkette kann mit dem geringeren Substitutionsgrad der entstehenden Alkylolithiumspezies begründet werden: Bei Deprotonierung der Methylgruppen resultiert ein primäres, bei Deprotonierung der Phenethylgruppe in α -Position jedoch ein sekundäres Lithiumalkyl. Im Fall des Vergleichs mit der β -ständigen Methylengruppe gilt es allerdings, nicht nur die Stabilität der entstehenden lithiierten Spezies zu vergleichen – eine (Triorganylsilyl)methylolithium auf der einen und eine Methylbenzylolithiumspezies auf der anderen Seite. Eine mögliche Erklärung liegt in der Koordinationsgeometrie der Übergangszustände zur Bildung der lithiierten Spezies (Schema 4.56).



Schema 4.56 Vergleich der Ringrößen im Übergangszustand für die Deprotonierung von (S)-139 in Benzyl- bzw. Methylposition.

Im Fall der Deprotonierung der β -ständigen Methylengruppe müsste im Übergangszustand ein größerer achtgliedriger Ring ausgebildet werden, im Fall der α -Methylgruppen allerdings ein günstigerer, siebengliedriger Ring. Hieraus resultiert die bevorzugte Deprotonierung der Methylgruppen.

4.2.4 Umsetzung von (*R,R*)-117 mit Metallalkylen

Neben dem *N,O*-Chelator SMP wurde auch das Diamin (*R,R*)-TMEDA als funktionaler, chiraler Seitenhenkel in ein Vinylsilan eingebaut. Bei den Studien an der hieraus resultierenden TMEDA-substituierten Verbindung (*R,R*)-117 stand die Untersuchung der Reaktion mit verschiedenen Metallalkylen im Vordergrund, um zu untersuchen, inwiefern die Carbometallierungs-Reaktivität vom eingesetzten Metall abhängt.

4.2.4.1 Carbolithiierung von (*R,R*)-117 durch Lithiumalkyle

Die Umsetzung des Vinylsilans (*R,R*)-117 mit Alkyllithiumreagenzien führte in zwei Fällen zur erfolgreichen Kristallisation von Carbolithiierungsprodukten: Im Fall der Zugabe von einem Überschuss *n*-Butyllithium und anschließender Lagerung der Reaktionsmischung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte die Bildung der Spezies $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ in Form von farblosen Kristallen beobachtet werden (Abb. 4.30).

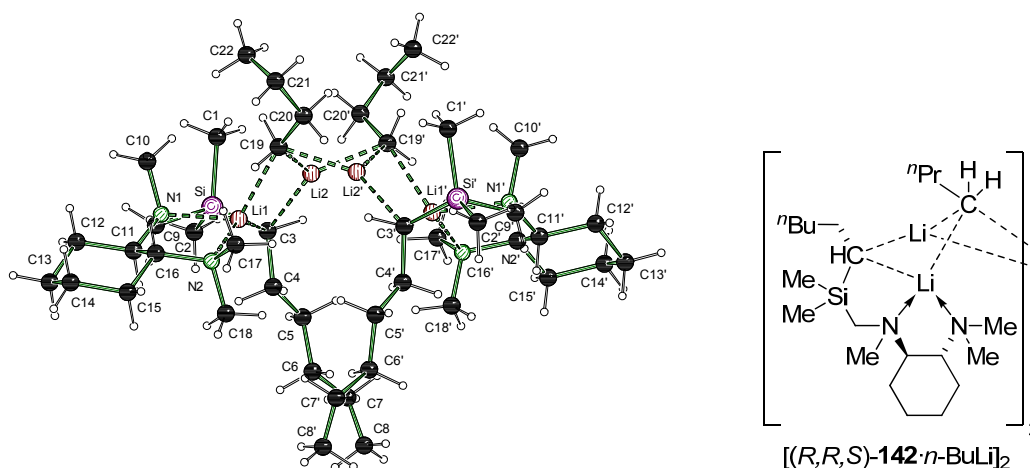


Abb. 4.30 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): Li2–N1 2.121(8), Li2–N2 2.157(9), Li2–C3 2.314(10), Li2–Li1 2.542(13), Li2–C4 2.610(13), Si–C3 1.806(5), C3–Li1 2.174(12), C16–Li1 2.227(12), C21–Li1 2.297(14), Li2–C3–Li1 68.9(4), C3–Li1–C16 141.5(5), C3–Li1–C21 124.7(6), C16–Li1–C21 40.2(3).

$[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $C222_1$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte des C_2 -symmetrischen Aggregats. Es handelt sich um eine Leiterstruktur, die das Produkt der Carbolithiierung von *n*-Butyllithium an (*R,R*)-117 mit überschüssigem Lithiumalkyl bildet. Hierbei ist das potenziell dimere Carbolithiierungsprodukt durch den Einschub zweier Butyllithiumeinheiten aufgeweitet, so dass eine dreisprossige C_4Li_4 -Leiter entsteht, die insgesamt auf Grund der C_2 -Symmetrie stark abgeknickt ist (vgl. Abb. 4.31). Die äußeren Lithiumzentren weisen die Koordinationszahl vier auf und werden neben dem Chelat durch den TMEDA-Seitenarm sowohl durch den carbanionischen Kohlenstoff der Si-ständigen Hexylgruppe als auch durch den einer Butylgruppe koordiniert. Die stereogenen Stickstoffe der TMEDA-Henkel nehmen (*S*)-

Konfiguration ein, der (Triorganosilyl)methylsubstituent nimmt somit im durch die Lithiumkoordination aufgespannten Fünfring die günstigere *pseudo*-äquatoriale Position ein.

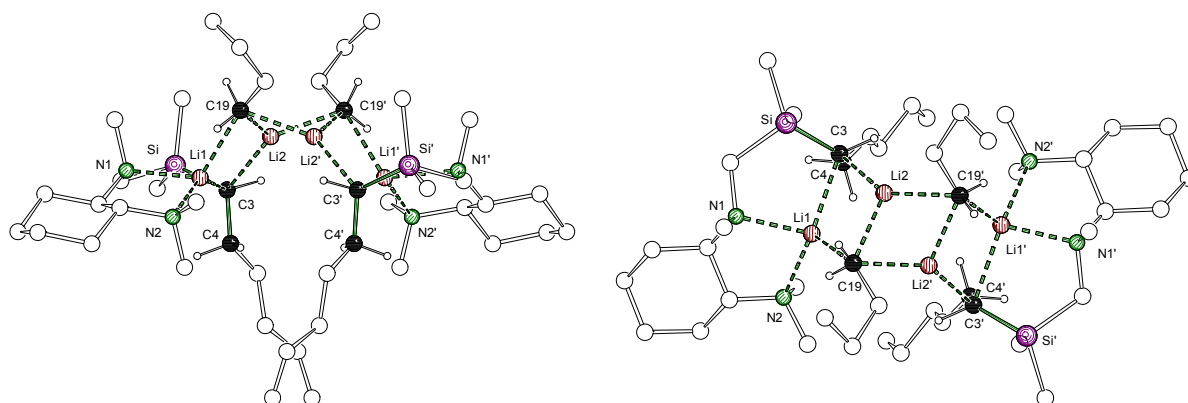


Abb. 4.31 Zusätzliche Ansichten des Leitermotivs in $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$.

Die beiden mittleren Lithiumzentren bilden dahingegen drei Kontakte aus: Sie werden durch die carbanionischen Kohlenstoffe der Hexyl- und zweier Butylgruppen koordiniert. Die Butylgruppen überkappen somit eine Li_3 -Dreiecksfläche, während die Hexylgruppe eine Li_2 -Kante überbrückt. Die stereogenen Kohlenstoffe der Hexylgruppen nehmen selektiv (*S*)-Konfiguration ein. Die β -Kohlenstoffe der Butylketten kommen den zentralen benachbarten Lithiumatomen mit einem $\text{C20-Li1}'$ -Abstand von $2.318(5) \text{ \AA}$ vergleichsweise nahe: Die Abstände sind nur um ca. 2-3 pm größer als der Abstand der β -Butylkohlenstoffe zu den Lithiumzentren im lösungsmittelfreien hexameren *n*-Butyllithiumoktaeder [$2.280(3)$ - $2.295(3) \text{ \AA}$], für dessen Struktur auch schwache agostische $\text{C}_\beta\text{-Li}$ -Wechselwirkungen diskutiert werden.^[43] Ein Vergleich mit der analogen Leiterstruktur, die freies (*R,R*)-TMCDCA mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium bildet, liegt in diesem Fall nahe.^[27d] In $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ ist der entsprechende Abstand zwischen β -Butylkohlenstoff und Lithiumzentren mit $2.506(3) \text{ \AA}$ deutlich vergrößert. Die Bindung zwischen Silicium und carbanionischem Kohlenstoff ist erwartungsgemäß mit $1.806(5) \text{ \AA}$ auf Grund des stabilisierenden α -Effekts deutlich verkürzt.

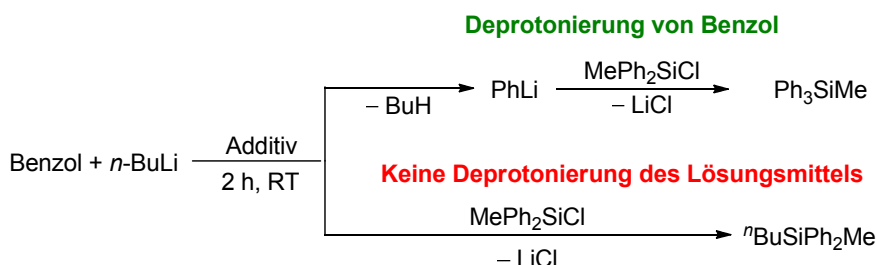
4.2.4.2 Versuche zur Deprotonierung von Benzol mit $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$

(*R,R*)-TMCDCA kann als Additiv in *n*-Butyllithiumlösungen die Deprotonierung von Benzol bei RT vermitteln. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit von $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ mit $[(R,R)\text{-TMCDCA}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ wurde untersucht, ob mit (*R,R*)-**117** eine ähnliche Reaktivitätssteigerung von *n*-Butyllithium gegenüber der Lithiierung von Benzol beobachtet werden kann. Hierzu wurde (*R,R*)-**117** mit 2 Äq. *n*-Butyllithium unter Kühlung in Benzol gelöst und 2 h bei RT gerührt.

Tab. 4.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ und $[(R,R,R)\text{-143}]_2$.

| Verbindung | $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ | $[(R,R,R)\text{-143}]_2$ |
|--|--|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{44}\text{H}_{96}\text{Li}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ | $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 765.19 | 637.08 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | $C222_1$ (20) | $P2_12_12_1$ (19) |
| a [Å] | 15.5355(8) | 11.753(4) |
| b [Å] | 18.0561(8) | 12.888(4) |
| c [Å] | 18.4835(7) | 27.504(8) |
| Zellvolumen [Å ³] | 5184.8(4) | 4166(2) |
| Z | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 0.980 | 1.016 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.098 | 0.112 |
| $F(000)$ | 1712 | 1414 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.20 x 0.10 | 0.40 x 0.40 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.20 – 26.00 | 1.48 – 25.00 |
| Index-Breite | $-19 \leq h \leq 19$ $-22 \leq k \leq 22$ $-22 \leq l \leq 22$ | $-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-32 \leq l \leq 32$ |
| Gemessene Reflexe | 43172 | 33747 |
| Unabhängige Reflexe | 5102 ($R_{\text{int}} = 0.0379$) | 7334 ($R_{\text{int}} = 0.0722$) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Daten / Restraints / Parameter | 5102 / 0 / 263 | 7334 / 0 / 437 |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.036 | 1.082 |
| Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0725$, $wR2 = 0.2063$ | $R1 = 0.0624$, $wR2 = 0.1568$ |
| R -Werte (sämtliche Daten) | $R1 = 0.1065$, $wR2 = 0.2190$ | $R1 = 0.0716$, $wR2 = 0.1622$ |
| Absoluter Strukturparameter | -0.1(2) | 0.04(15) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.611 und -0.307 | 0.599 und -0.214 |

Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 2 Äq. Methylidiphenylchlorsilan umgesetzt und die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Sollte die Deprotonierung von Benzol durch das n -Butyllithium/Additiv-Gemisch erfolgreich sein, würde intermediär Phenyllithium gebildet, welches sich im Produktverhältnis der gebildeten Silane widerspiegeln würde (Schema 4.57).



Schema 4.57 Mögliche Pfade für die Reaktion von n -Butyllithium mit Benzol in Anwesenheit von koordinierenden Additiven $[(R,R)\text{-TMCD}A$ oder $(R,R)\text{-117}]$ und anschließender Umsetzung mit Chlorsilanen.

Das Experiment zeigte jedoch, dass (R,R) -**117** weder bei 20 mol-% noch als äquimolar zugesetztes Additiv die Deprotonierung von Benzol durch n -Butyllithium vermittelt – es wird exklusiv das Kupplungsprodukt des Chlorsilans mit Butyllithium detektiert (Tab. 4.13).

Tab. 4.13 Produktverhältnis der Umsetzung von n -Butyllithium mit Benzol in Gegenwart von (R,R) -TMCDA bzw. (R,R) -**117** nach Abfangen mit MePh_2SiCl .

| Additiv | Äq. | $\text{Ph}_3\text{SiMe} : \text{Ph}_2\text{MeSi}(n\text{-Bu})$ |
|----------------------|-----|--|
| (R,R) -TMCDA | 1 | 93 : 7 |
| | 0.5 | 50 : 50 |
| (R,R) - 117 | 0.5 | 0 : 100 |
| | 0.1 | 0 : 100 |

Anders als das freie Amin (R,R) -TMCDA lässt sich (R,R) -**117** also nicht zur Katalyse der Deprotonierung von Benzol verwenden. Trotz der Ähnlichkeit der durch Zugabe von 2 Äq. n -Butyllithium von beiden Diaminen gebildeten Leiterstrukturen sind die äußeren carbanionischen Kohlenstoffen in $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ silylsubstituiert und damit deutlich weniger basisch als die entsprechenden Butylgruppen in $[(R,R)\text{-TMCDA}\cdot n\text{-BuLi}]_2$. Dies setzt offenkundig die Reaktivität gegenüber Benzol derart herab, dass keine Deprotonierung mehr stattfinden kann, weder katalytisch unter Beteiligung der freien Butylgruppen in $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ noch stöchiometrisch unter Re protonierung des Silylalkyllithium-Fragments.

Mit *tert*-Butyllithium bildet (R,R) -**117** unter identischen Reaktionsbedingungen das definierte dimere Carbolithiierungsprodukt $[(R,R,R)\text{-143}]_2$.

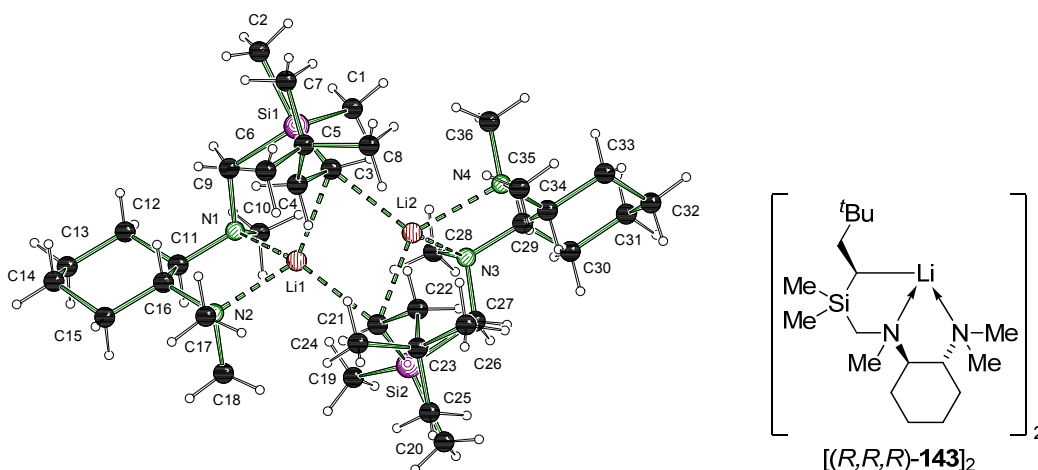


Abb. 4.32 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,R,R)\text{-143}]_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C3–Li1 2.315(7), C3–Li2 2.405(7), C3–Si1 1.803(4), C21–Li1 2.416(7), C21–Li2 2.281(7), C21–Si2 1.801(4), Li1–Li2 2.685(9), Li1–N1 2.257(7), Li1–N2 2.250(7), Li2–N3 2.170(7), Li2–N4 2.345(7), Li1–C3–Li2 69.3(2), Li1–C21–Li2 69.7(2), C3–Li1–C21 101.0(3), C3–Li2–C21 102.4(2).

$[(R,R,R)\text{-143}]_2$ kristallisiert aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül der dimeren Verbindung. Das Dimer besitzt nur *pseudo*- C_2 -Symmetrie, beide Molekülhälften weisen leicht unterschiedliche Bindungslängen und -winkel auf. Wie bei den Carbolithierungsprodukten des entsprechenden SMP-substituierten Silans (*S*)-**115** ist auch bei $[(R,R,R)\text{-143}]_2$ das zentrale Strukturmotiv ein Kohlenstoff-Lithium-Vierring, der allerdings mit 32.6° im Vergleich deutlich stärker geknickt ist. Die beiden metallierten Kohlenstoffzentren nehmen selektiv (*R*)-Konfiguration ein; die stereogenen Stickstoffzentren nehmen hingegen (*S*)-Konfiguration ein – damit sind die im Verlauf der Carbolithierung gebildeten stereogenen Zentren in $[(R,R,R)\text{-143}]_2$ genau entgegengesetzt konfiguriert wie in $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$. Wie in den zuvor diskutierten silylierten Alkylolithiumverbindungen ist die Bindung des Siliciums zum carbanionischen Kohlenstoff in α -Position in beiden Hälften des Dimers im Vergleich zu den anderen Substituenten mit 1.803(4) und 1.801(4) Å deutlich verkürzt.

4.2.4.3 Umsetzung von (*R,R*)-**117** mit Dibutylmagnesium

Magnesiumalkyle erfreuen sich in der Organometallchemie wie Lithiumalkyle großer Beliebtheit als Basen oder Nukleophile. Im Gegensatz zu den entsprechenden Lithiumverbindungen zeichnen sich Alkylmagnesiumverbindungen allerdings durch deutlich geringere Reaktivität aus. Dementsprechend sollte bei Umsetzungen mit Vinylsilanen auch eine deutlich geringere Carbometallierungsaktivität im Vergleich zu den analogen Lithiumalkylen beobachtet werden. Um dies zu überprüfen, wurde Dibutylmagnesium mit (*R,R*)-**117** bei -78°C in Pentan umgesetzt und bis auf -30°C aufgetaut. Nach Aufbewahrung bei dieser Temperatur über mehrere Tage konnten Kristalle der Verbindung $[(R,R)\text{-117}\cdot\text{MgBu}_2]$ erhalten werden.

$[(R,R)\text{-117}\cdot\text{MgBu}_2]$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle des monomeren Aggregats, die sich in Bindungslängen und -winkeln voneinander unterscheiden. Auf Grund der starken Fehlordnung einer Butylgruppe im zweiten Monomer ist die Güte der Struktur von eher geringer Qualität. Es besteht allerdings ebenfalls die Möglichkeit, dass die vergrößerten Ellipsoide dieser Alkylgruppe von einer Fehlbesetzung der Position im Kristall durch Anteile einer *sec*-Butylgruppe herrühren: Zwar ist die Hauptkomponente von kommerziell erhältlichen Dibutylmagnesiumlösungen in der Tat Di-*n*-butylmagnesium, allerdings sind auch *sec*-Butylgruppen sowie zu einem geringen Anteil auch *n*-Octylgruppen vorhanden, die die Löslichkeit des Reagenz in unpolaren Lösungsmitteln erhöhen.^[161] Ein Einbau von geringen Mengen von *sec*-Butyl- anstelle von *n*-Butylgruppen ist deshalb auf Grund der stark vergrößerten Ellipsoide nicht auszuschließen.

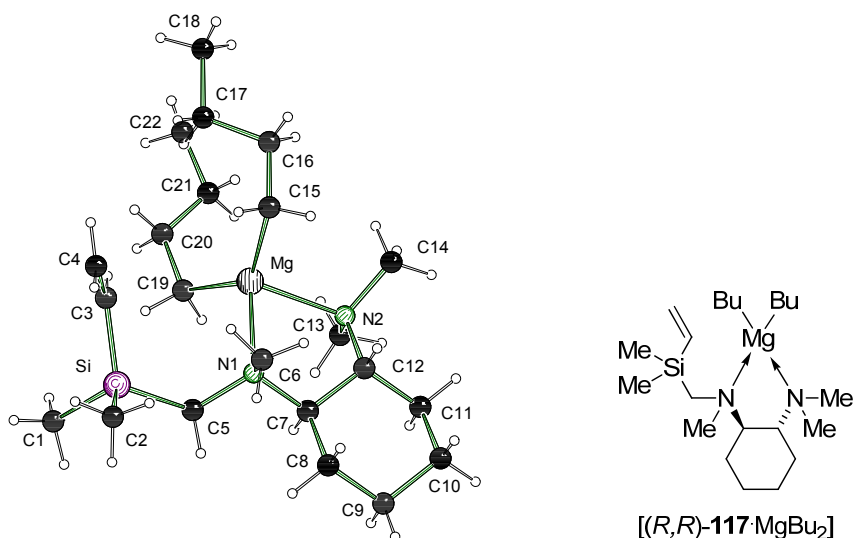


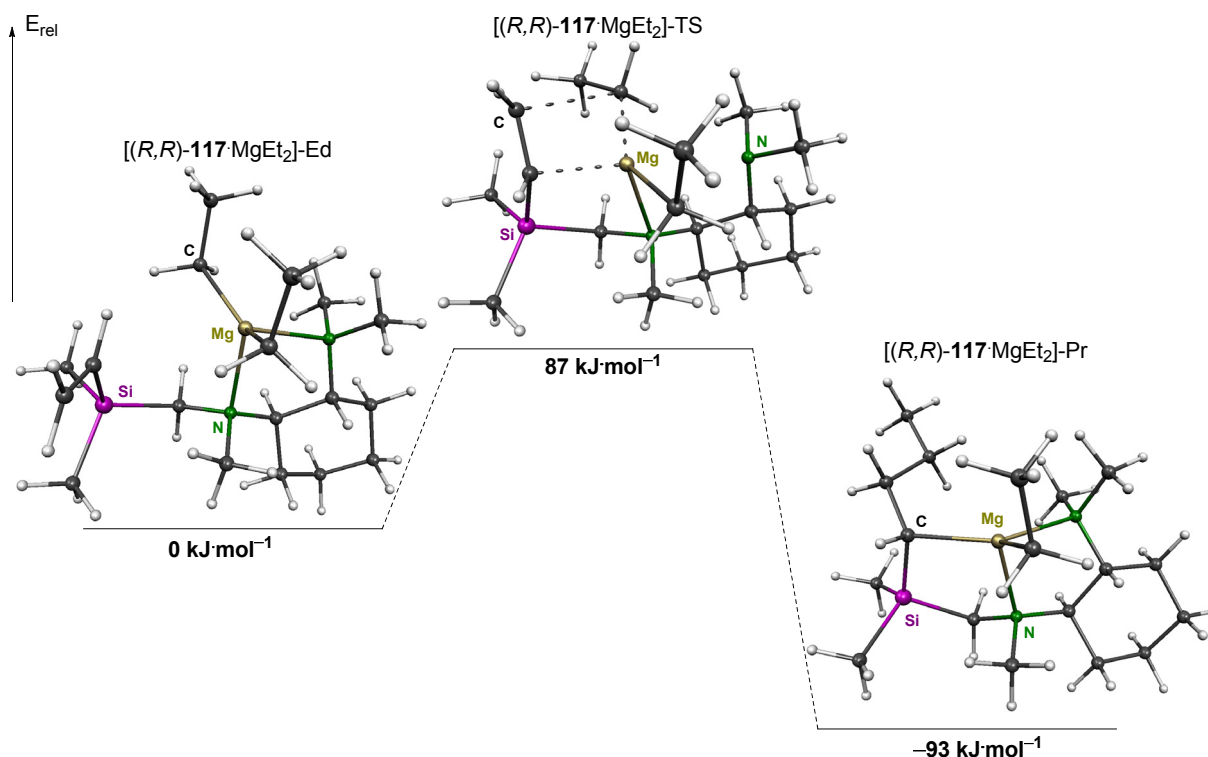
Abb. 4.33 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,R)\text{-117}\cdot\text{MgBu}_2]$ im Kristall (Es ist nur eines der beiden unabhängigen Monomere der asymmetrischen Einheit abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–Si1 1.871(3), C3–Si1 1.849(3), C15–Mg1 2.194(3), C19–Mg1 2.178(4), C37–Mg1 2.164(4), Mg1–N1 2.213(3), Mg1–N2 2.245(4), Mg2–N3 2.233(3), Mg2–N4 2.236(4), Mg2–C41 2.154(3), C15–Mg1–C19 133.8(1), C15–Mg1–N1 108.3(1), C15–Mg1–N2 107.8(2), C19–Mg1–N1 107.1(1), C19–Mg1–N2 106.3(1), N1–Mg1–N2 81.0(1), C37–Mg2–N3 111.2(1), C37–Mg2–N4 106.0(1), C37–Mg2–C41 127.8(1), N3–Mg2–N4 81.5(1), N3–Mg2–C41 109.9(1), N4–Mg2–C41 110.7(2).

Im Gegensatz zu den entsprechenden Produkten der Umsetzung von Lithiumalkylen mit Vinylsilanen bei deutlich tieferen Temperaturen handelt es sich bei der Verbindung nicht um das Resultat einer bereits abgelaufenen Carbometallierung, sondern um die Vorstufe, das Aggregat aus Vinylsilan und Metallalkyl. Neben Kontakten zu den beiden Butylgruppen ist das Magnesium ebenfalls von den beiden Stickstoffzentren des TMEDA-Henkels chelatisiert. Die Mg–N-Abstände sind hierbei im erwarteten Bereich für Stickstoffbasen-kordinierte Magnesiumalkyle.^[162] In beiden monomeren Einheiten nimmt der stereogene Stickstoff hierbei die (*R*)-Konfiguration ein, bei welcher der sterisch anspruchsvolle (Triorganylsilyl)methylrest im durch die Koordination des Metalls aufgespannten Fünfring die energetisch günstigere Position eines *pseudo*-äquatorialen Substituenten einnimmt. Die Orientierung der Vinylgruppe und des Metallzentrums lässt keine Wechselwirkung zwischen den beiden potenziell reaktiven Gruppen zu – der Abstand des Magnesiums zum α -Kohlenstoff der Vinylgruppe beträgt im ersten Monomer der asymmetrischen Einheit 3.5 Å, im zweiten Monomer sogar 5.1 Å. Der kürzeste Abstand eines β -Vinylkohlenstoffes zu einem carbanionischen Kohlenstoff der Butylgruppen am Magnesium beträgt 4.1 Å. Es existiert somit zwar eine Vorkoordination des Metallalkyls durch das chelatisierende Vinylsilan, allerdings ist in der Struktur des resultierenden Aggregats keine Orientierung der reaktiven Gruppen zueinander zu erkennen, da das Magnesiumzentrum durch die beiden Alkylgruppen und die beiden Stickstoffzentren des TMEDA-Seitenarms koordinativ bereits abgesättigt ist. Die tetraedrische Koordinationssphäre der Magnesiumzentren erweist sich als relativ stark verzerrt: Während die N–Mg–N-Winkel zum TMEDA-Chelat in beiden unabhängigen Molekülen mit 81.0° bzw. 81.5° deutlich geringer als der ideale Tetraederwinkel von 109.5°

ausfallen, sind die C–Mg–C-Winkel mit den Butylgruppen mit 127.8° bzw. sogar 133.8° stark aufgeweitet. Die Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre in chelatisierten Diorganylmagnesiumverbindungen wird generell beobachtet und lässt sich z. B. auch schon im kleinsten Grundkörper dieser Verbindungsklasse, dem Addukt [TMEDA·MgMe₂] beobachten.^[163]

4.2.4.4 Quantenchemische Studien zur Carbomagnesierung von (R,R)-117

Das Aggregat [(R,R)-117·MgBu₂] stellt die Vorstufe der Reaktion eines koordinierenden reaktiven Substrates mit einem Metallalkyl gemäß des CIPE-Konzepts dar: Dementsprechend sollte sich die ausbleibende Carbomagnesierung bei -30°C in einer deutlich erhöhten errechneten Barriere für die Addition aus dem kristallisierten Aggregat niederschlagen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde die Barriere für die Carbomagnesierung aus dem Aggregat [(R,R)-117·MgBu₂] berechnet. Als Vereinfachung wurden hierbei die Butylgruppen am Magnesiumzentrum durch Ethylgruppen dargestellt (Schema 4.58).



Schema 4.58 Stationäre Punkte für die Carbomagnesierung im System [(R,R)-117·MgEt₂]; M052X/6-31+G(d).

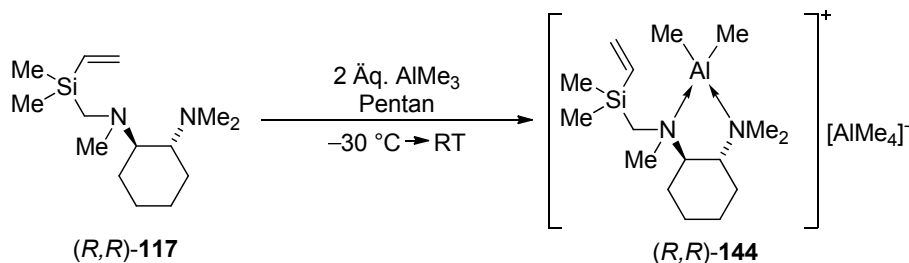
Zwar ergeben sich in den Rechnungen für die Carbomagnesierung in der Spezies [(R,R)-117·MgEt₂] ein deutlicher Energiegewinn von $93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tatsächlich ergibt sich allerdings auch eine Aktivierungsenergie von $87\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unter Verwendung der M052X-Methode und des 6-31+G(d)-Basissatzes. Diese ist damit deutlich höher als die der entsprechenden Addition eines Lithiumalkyls. Die Aktivierungsbarriere ist somit hoch genug,

um dafür zu sorgen, dass bei tiefen Temperaturen keine Addition des Magnesiumalkyls an die Doppelbindung des Vinylsilans erfolgt, was im Experiment auch durch die Aufwärmung der Reaktionsmischung auf maximal -30 °C bestätigt wird.

Somit zeigt sich, dass eine Metallierungsreaktion bei Verwendung eines weniger reaktiven Metallalkyls auf der Stufe des Aggregates „eingefroren“ werden kann. Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich im eigenen Arbeitskreis durch *V. P. Colquhoun* für Deprotonierungsreaktionen von (Aminomethyl)silazanen mit Metallalkylen gemacht: Während die reaktiveren Lithium- und Magnesiumalkyle die acide N–H-Funktion des Silazans selbst bei niedrigen Temperaturen angreifen und das Proton abstrahieren, kann mit den weniger reaktiven Zinkalkylen die Reaktion bei -78 °C auf der Stufe des Addukts angehalten werden; erst bei Auftauen auf Raumtemperatur tritt eine Deprotonierung ein.^[164]

4.2.4.5 Umsetzung von (*R,R*)-117 mit Trimethylaluminium

Aluminiumorganische Verbindungen lassen sich ebenfalls in Carbometallierungsreaktionen einsetzen, wie das Beispiel der Übergangsmetall-vermittelten Carboaluminierung demonstriert.^[165] Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls untersucht, ob sich eine entsprechende Reaktion an einem zur Vorkoordination befähigten Vinylsilan beobachten lässt. Hierzu wurde (*R,R*)-117 in Pentan bei -30 °C mit Trimethylaluminium zur Reaktion gebracht, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete.



Schema 4.59 Umsetzung von (*R,R*)-117 mit Trimethylaluminium in Pentan zu (*R,R*)-144.

Beim Auftauen der Reaktionsmischung auf RT löste sich der Niederschlag wieder auf. Nach Aufbewahrung bei RT über 10 d konnten farblose Kristalle der Verbindung (*R,R*)-144 erhalten werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich formell um die Koordinationsverbindung des Vinylsilans an ein Dimethylaluminiumkation mit dem Tetramethylaluminat-Gegenion.

(*R,R*)-144 kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der salzartigen Verbindung, die sich leicht in ihren Bindungslängen und -winkeln voneinander unterscheiden. Das erste, kationische Aluminiumzentrum trägt noch zwei Methylgruppen und vervollständigt seine Koordinationssphäre durch die Kontakte zu den Stickstoffen des Vinylsilanliganden. Die Al–C-Abstände sind mit 1.935(2)-1.945(2) Å kürzer als die Al–C-Abstände um das anionische Aluminiumzentrum.

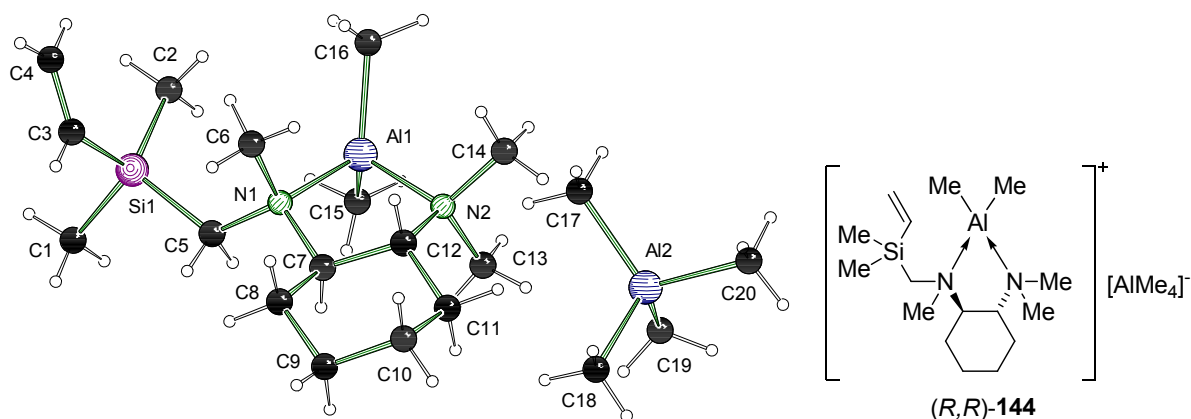
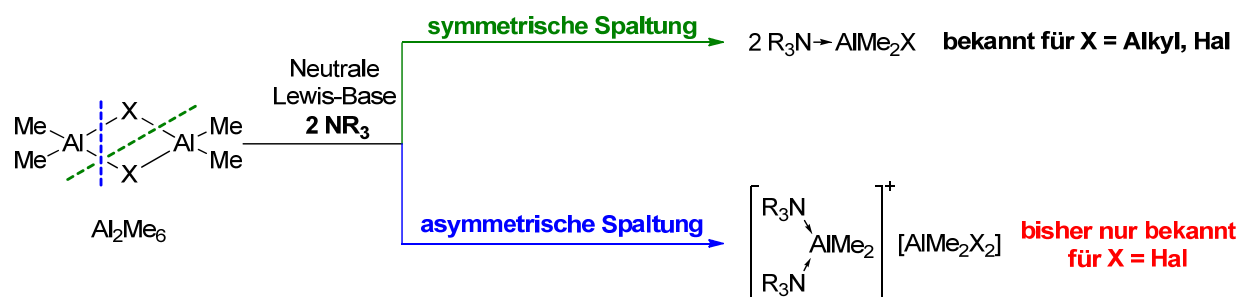


Abb. 4.34 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *(R,R)*-**144** im Kristall (Es ist nur eines der beiden unabhängigen Monomere der asymmetrischen Einheit abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Al1–C16 1.935(2), Al1–C15 1.946(2), Al1–N1 2.006(1), Al1–N2 2.008(1), Al2–C19 1.988(3), Al2–C20 1.996(2), Al2–C(17) 2.006(3), Al2–C18 2.014(2), Al3–C(36) 1.938(2), Al3–C35 1.945(2), Al3–N3 1.994(2), Al3–N4 2.005(2), Al4–C40 1.991(3), Al4–C38 1.998(3), Al4–C37 1.999(2), Al4–C39 2.005(3), C16–Al1–C15 119.9(1), C16–Al1–N1 110.8(1), C15–Al1–N1 112.5(1), C16–Al1–N2 109.5(1), C15–Al1–N2 110.9(1), N1–Al1–N2 89.1(1), C36–Al3–C35 118.8(1), C36–Al3–N3 112.5(1), C35–Al3–N3 111.8(1), C36–Al3–N4 110.2(1), C35–Al3–N4 110.3(1), N3–Al3–N4 89.6(1).

Die Bindungslängen der Tetraaluminat-Gegenionen liegen mit 2.006(3)–2.014(2) Å im Bereich literaturbekannter Verbindungen, die dieses Anion enthalten.^[166] Die tetraedrische Koordinationssphäre der chelatisierten, kationischen Aluminiumzentren sind deutlich weniger verzerrt als in der oben diskutierten Verbindung [(*R,R*)-**117**·MgBu₂].^[167] Die C–Al–C-Winkel sind mit 119.9(1)° bzw. 118.8(1)° geringer als in der entsprechenden Magnesiumverbindung, während die N–Al–N-Winkel mit 89.1(1)° und 89.6(1)° vergrößert sind. Wie schon in [(*R,R*)-**117**·MgBu₂] nimmt auch in *(R,R)*-**144** der stereogene Stickstoff (*R*)-Konfiguration ein; eine Wechselwirkung der Vinylgruppe mit dem koordinierten Metallzentrum wird nicht beobachtet.

Wie kommt es nun jedoch zur unerwarteten Bildung der salzartigen Verbindung *(R,R)*-**144**? Zunächst muss festgehalten werden, dass eine mögliche Carboaluminierung der Doppelbindung des Vinylsilans in Analogie zur Umsetzung mit Lithiumalkylen ausgeblieben ist. Dieser Befund ist auf Grund der deutlich geringeren Nucleophilie von aluminiumorganischen Verbindungen wie AlMe₃ nicht verwunderlich. Stattdessen ist die Tatsache bemerkenswert, dass es offensichtlich zu einer „asymmetrischen Spaltung“ des in unpolaren Lösungsmitteln vorliegenden Trimethylaluminium-Dimers^[168] durch das zugesetzte Diamin gekommen war (Schema 4.60).



Schema 4.60 Symmetrische bzw. asymmetrische Spaltung von Organoaluminium-Dimeren durch Lewis-Basen.

Ähnliche Spaltungen wurden in der Literatur für Dimethylaluminiumchlorid sowie Dimethylaluminiumbromid^[169] durch Zugabe von Lewis-Basen sowie für Diboran in THF^[170] beobachtet und diskutiert.

Allerdings existieren bisher keine Beispiele in der Literatur für die asymmetrische Spaltung einer Triorganylaluminium-Spezies durch einen neutralen Diaminliganden. Offenkettige Diamine wie TMEDA und TMMDA bilden mit Trimethylaluminium beispielsweise die entsprechenden 1:2-Addukte, in denen beide Stickstoffzentren jeweils eine AlMe_3 -Einheit koordinieren.^[171] Mit Aluminiumhalogeniden bilden bidentate Diamin-Liganden wie TMEDA oder 1,2-Ethylendiamin hingegen ionische Strukturen mit chelatisierten Dihalogenidoaluminium-Kationen und Tetrahalogenidoaluminat-Gegenionen.^[172] Ein Beispiel für die asymmetrische Spaltung von $(\text{AlMe}_3)_2$ durch ein Alkoholat wurde von *Mulvey* publiziert: Die Umsetzung von $(\text{AlMe}_3)_2$ in Toluol mit *t*-BuOK im Beisein von PMDTA resultiert in der Bildung der ionischen Spezies $[\text{K}(\text{PMDTA})_2][\text{AlMe}_4]$ sowie *t*-BuOAlMe₂.^[173]

Bei (*R,R*)-TMEDA, dem Grundkörper von (*R,R*)-**117**, handelt es sich um ein cyclisches Diamin, dessen zwei Stickstoffzentren so fixiert sind, dass sie für die Chelatisierung eines einzelnen Metallzentrums prädestiniert sind: Während für diesen Koordinationsmodus zahlreiche Strukturen in der Literatur bekannt sind, existiert jedoch kein Beispiel für ein nicht chelatisierendes TMEDA-Derivat, in dem die beiden Stickstoffe jeweils ein Metallzentrum koordinieren. Dieser Umstand ist wahrscheinlich ausschlaggebend für die abweichende Reaktivität des cyclischenamins gegenüber einer Triorganylaluminiumspezies im Vergleich zu Monoaminen oder nicht-cyclischen, flexibleren Diaminen wie TMEDA oder TMMDA. Aus diesem Grund wurden im Folgenden quantenchemische Untersuchungen zur Bildung von ionischen Strukturen wie (*R,R*)-**144** durch die Reaktion von $(\text{AlMe}_3)_2$ mit cyclischen Diaminen angestellt.

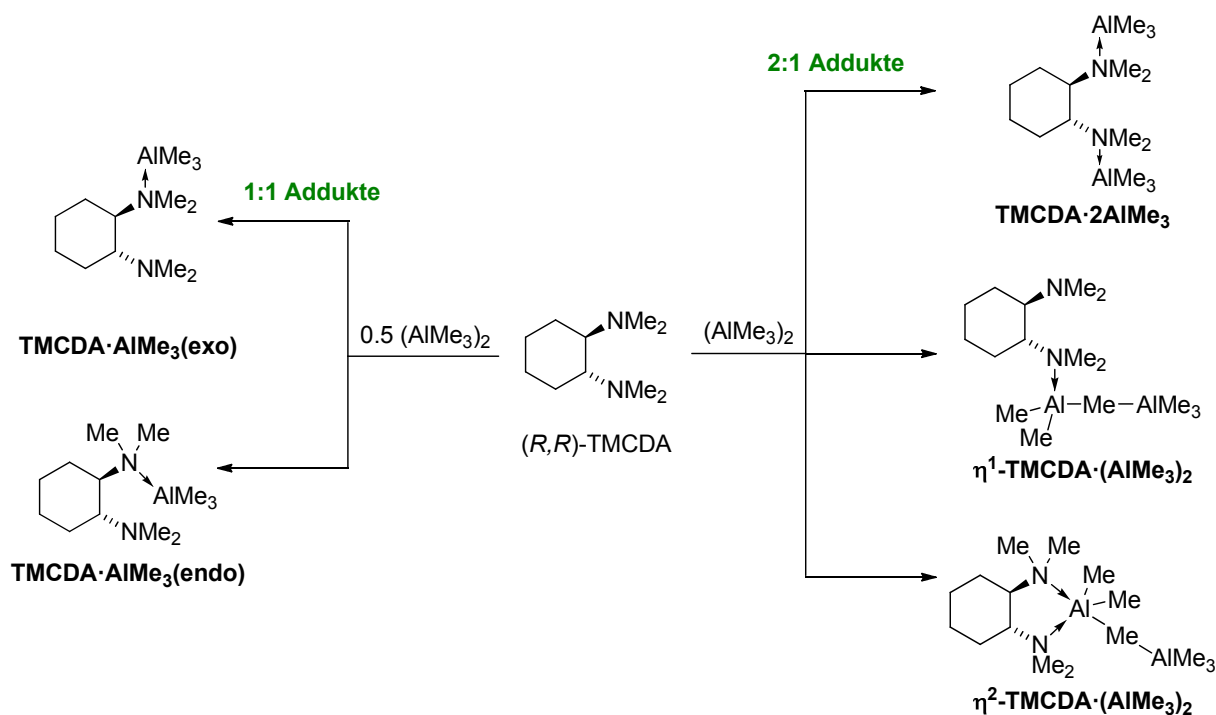
Tab. 4.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*R,R*)-117·MgBu₂] und (*R,R*)-144.

| Verbindung | [(<i>R,R</i>)-117·MgBu ₂] | (<i>R,R</i>)-144 |
|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₂₂ H ₄₈ Mg ₂ N ₂ Si | C ₂₀ H ₄₈ Al ₂ N ₂ Si |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 393.02 | 398.65 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 1 (1) | <i>P</i> 2 ₁ (4) |
| a [Å] | 10.6012(16) | 11.1384(6) |
| b [Å] | 11.5367(14) | 11.8004(5) |
| c [Å] | 11.8353(15) | 20.2503(11) |
| α [°] | 111.068(12) | |
| β [°] | 93.841(12) | 98.423(5) |
| γ [°] | 103.529(12) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 1294.9(3) | 2632.9(2) |
| Z | 2 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.008 | 1.006 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.123 | 0.162 |
| <i>F</i> (000) | 584 | 1160 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.30 | 0.30 x 0.30 x 0.30 |
| Messbereich θ [°] | 2.36 – 27.00 | 2.36 – 27.00 |
| Index-Breite | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24 |
| Gemessene Reflexe | 7358 | 80430 |
| Unabhängige Reflexe | 6039 (<i>R</i> _{int} = 0.0338) | 10336 (<i>R</i> _{int} = 0.0476) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 6039 / 3 / 483 | 10336 / 1 / 621 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.002 | 1.008 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0735, <i>wR</i> 2 = 0.1598 | <i>R</i> 1 = 0.0335, <i>wR</i> 2 = 0.0725 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.1186, <i>wR</i> 2 = 0.1738 | <i>R</i> 1 = 0.0414, <i>wR</i> 2 = 0.0739 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.3(2) | -0.01(7) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.358 und -0.219 | 0.343 und -0.162 |

4.2.4.6 Quantenchemische Studien zur asymmetrischen Spaltung von Trimethylaluminium

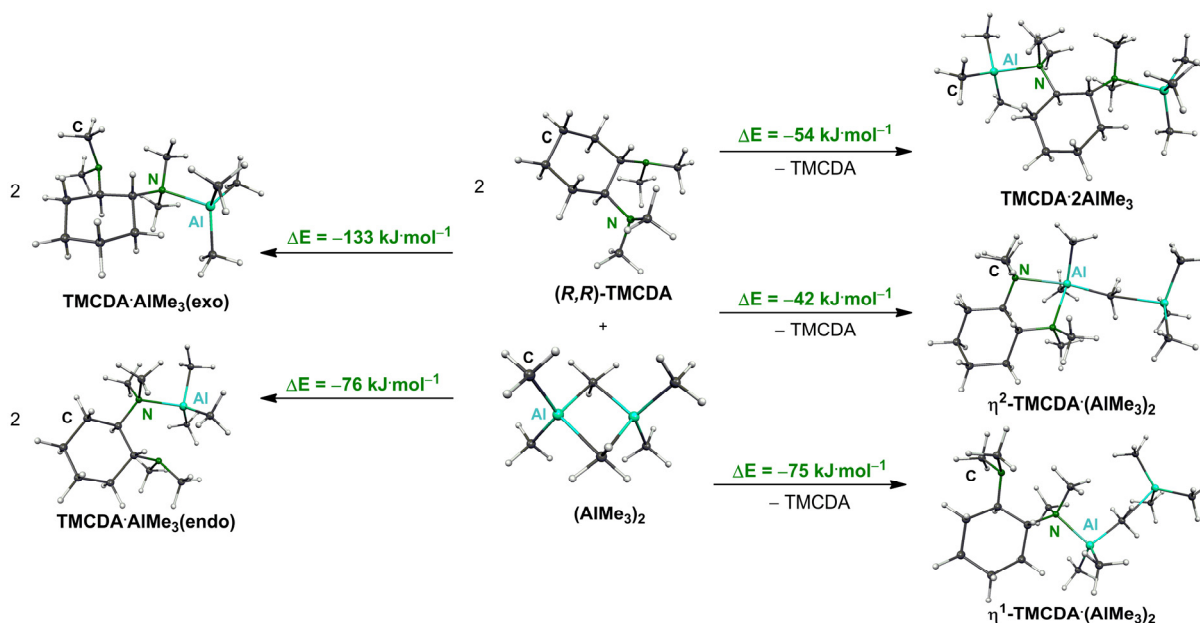
Die Bildung von (*R,R*)-**144** wurde modellhaft in quantenchemischen Studien für die Reaktion des Grundkörpers (*R,R*)-TMCDa mit $(\text{AlMe}_3)_2$ untersucht, also dem Trimethylaluminium-Dimer, welches in unpolaren Lösungsmitteln vorliegt.^[168]

Es wurden deshalb die Energiegewinne für die Bildung einer Reihe von Spezies ausgehend von $(\text{AlMe}_3)_2$ und (*R,R*)-TMCDa berechnet (Schema 4.61).



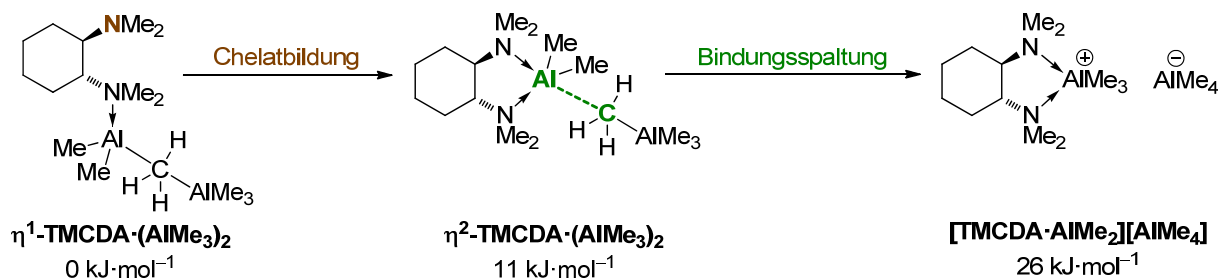
Schema 4.61 Mögliche Addukte der Reaktion von (*R,R*)-TMCDa mit $(\text{AlMe}_3)_2$.

Für die beiden möglichen Mono-Addukte **TMCDA·AlMe₃(exo)** und **TMCDA·AlMe₃(endo)** werden sehr hohe Bildungsenergien von $-133 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $-76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet. Für das 2:1-Addukt **TMCDA·2AlMe₃** ist der Energiegewinn mit $-54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer. Die Ausbildung einer einzähnigen Koordination eines TMCDa-Liganden an ein „geöffnetes AlMe₃-Dimer“ in der Spezies **η¹-TMCDA·(AlMe₃)₂** verläuft mit einem Energiegewinn von $-75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Reaktion zum „offenen Dimer“ **η²-TMCDA·(AlMe₃)₂**, in dem unter Auflösung einer Methyl-Verbrückung ein TMCDa-Chelat an ein fünffach koordiniertes Aluminiumzentrum eingeführt wird, wird hingegen nur ein Energiegewinn von mit $-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt. Allerdings trennt das Aggregat **η²-TMCDA·(AlMe₃)₂** nur ein Al-C-Bindungsbruch unter Abspaltung eines Tetramethylaluminat-Fragments von der ionischen Struktur **[TMCDA·AlMe₂][AlMe₄]**, die der oben diskutierten Verbindung (*R,R*)-**144** entspricht.



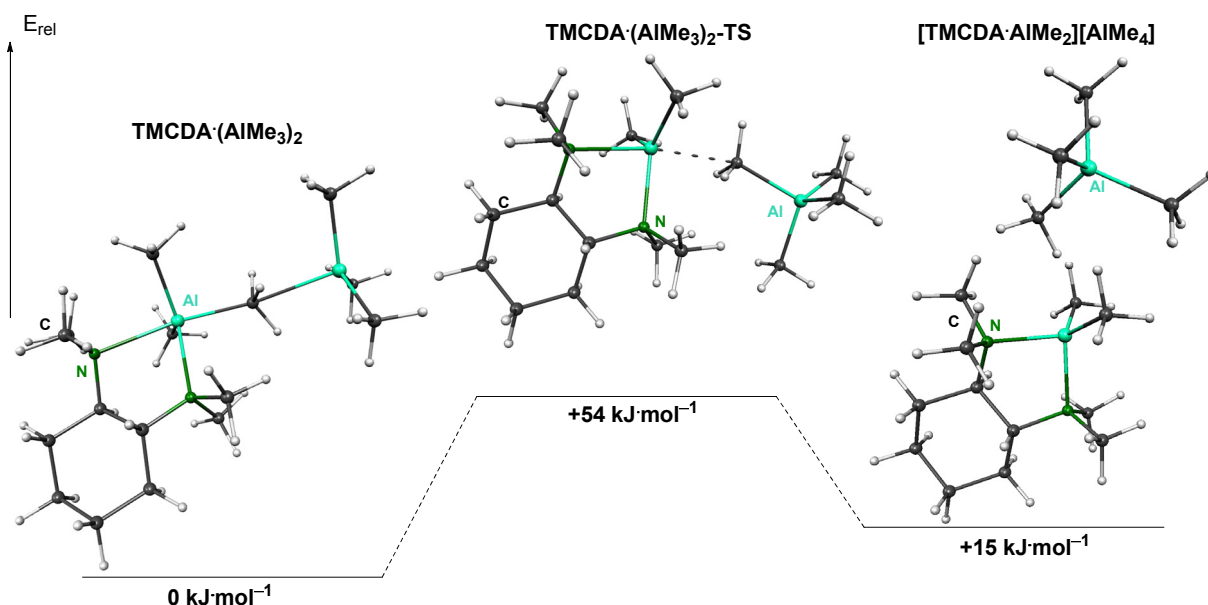
Schema 4.62 Energiebilanzen für die Bildung unterschiedlicher Aggregate aus (R,R) -TMCDA und $(\text{AlMe}_3)_2$; M052X/6-31+G(d).

Für die beiden möglichen Mono-Addukte $\text{TMCDA}\cdot\text{AlMe}_3(\text{exo})$ und $\text{TMCDA}\cdot\text{AlMe}_3(\text{endo})$ werden sehr hohe Bildungsenergien von $-133 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $-76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet. Für das 2:1-Addukt $\text{TMCDA}\cdot 2\text{AlMe}_3$ ist der Energiegewinn mit $-54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer. Die Ausbildung einer einzähnigen Koordination eines TMCDA-Liganden an ein „geöffnetes AlMe_3 -Dimer“ in der Spezies $\eta^1\text{-TMCDA}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ verläuft mit einem Energiegewinn von $-75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Reaktion zum „offenen Dimer“ $\eta^2\text{-TMCDA}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$, in dem unter Auflösung einer Methyl-Verbrückung ein TMCDA-Chelat an ein fünffach koordiniertes Aluminiumzentrum eingeführt wird, wird hingegen nur ein Energiegewinn von mit $-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt. Allerdings trennt das Aggregat $\eta^2\text{-TMCDA}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ nur ein Al-C-Bindungsbruch unter Abspaltung eines Tetramethylaluminat-Fragments von der ionischen Struktur $[\text{TMCDA}\cdot\text{AlMe}_2][\text{AlMe}_4]$, die der oben diskutierten Verbindung (R,R) -**144** entspricht.



Schema 4.63 Umwandlung von $\eta^1\text{-TMCDA}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ in $[\text{TMCDA}\cdot\text{AlMe}_2][\text{AlMe}_4]$ durch Chelatisierung zu $\eta^2\text{-TMCDA}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ und anschließende Al-C-Bindungsspaltung sowie errechnete relative Energien der beteiligten Spezies in der Gasphase; M052X/6-31+G(d).

Tatsächlich wird ausgehend von $\eta^2\text{-TMCD}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ eine Aktivierungsbarriere von nur $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Bildung von $[\text{TMCD}\cdot\text{AlMe}_2][\text{AlMe}_4]$ errechnet (Schema 4.64).



Schema 4.64 Stationäre Punkte für die asymmetrische Spaltung von $(\text{AlMe}_3)_2$ aus dem System $\text{TMCD}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ unter Bildung von $[\text{TMCD}\cdot\text{AlMe}_2][\text{AlMe}_4]$; M052X/6-31+G(d).

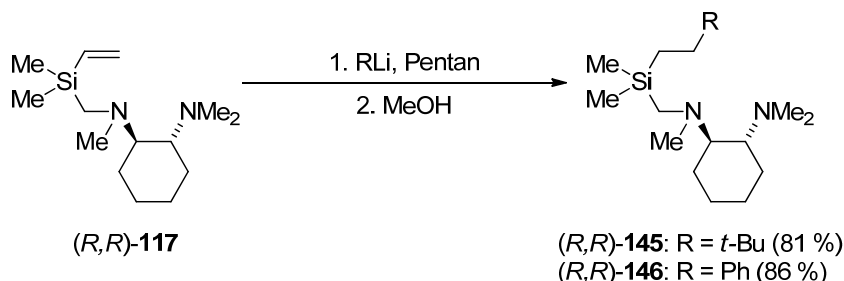
Für die Bildung von $[\text{TMCD}\cdot\text{AlMe}_2][\text{AlMe}_4]$ wird ein Energieverlust von $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf das Edukt $\text{TMCD}\cdot(\text{AlMe}_3)_2$ ermittelt; dieser Befund ist allerdings für eine ionische Verbindung in einer Gasphasen-Rechnung zu erwarten, in der diese Spezies keine weitere Stabilisierung erfährt bzw. von der Gitterenergie einer salzartigen Verbindung profitiert. Interessanterweise ist die Bildung von $[\text{TMCD}\cdot\text{AlMe}_2][\text{AlMe}_4]$ allerdings bezogen auf die Bildung aus den reinen Edukten TMCD und $(\text{AlMe}_3)_2$ mit $-29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ selbst in der Gasphase laut Rechnungen eine exotherme Reaktion.

Die Berechnungen am Modellsystem deuten darauf hin, dass die asymmetrische Spaltung des Trimethylaluminiumdimers durch einen zweizähligen Liganden wie das chirale Silan $(R,R)\text{-117}$ in Abwesenheit weiterer koordinierender Additive sehr leicht vonstatten gehen sollte. Dies zeigt sich im Experiment durch die Bildung des salzartigen Spaltungsprodukt $(R,R)\text{-144}$ im unpolaren Lösungsmittel Pentan.

4.2.4.7 Umsetzung von silylierten TMCD-Derivaten mit Zinkbromiden

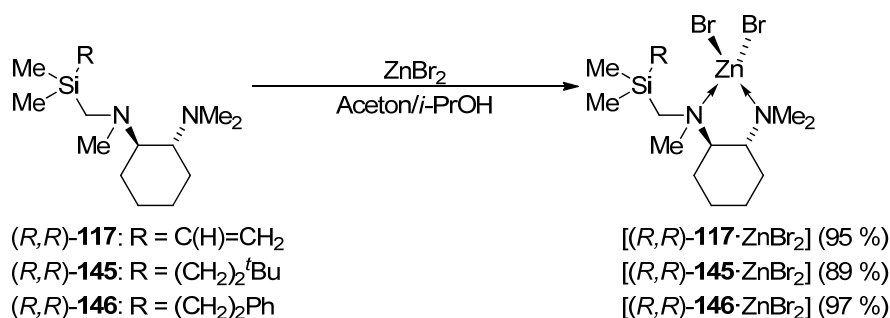
Zinkhalogenid-Addukte mit TMCD-basierten Diaminliganden haben sich in Vorarbeiten im eigenen Arbeitskreis durch *P. K. Eckert* und *V. H. Gessner* in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *S. Herres-Pawlis* als robuste und effiziente Zinn-freie Katalysatoren für die Lactid-Polymerisation herausgestellt. Aus diesem Grund wurden auch die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten unsymmetrischen silyl-substituierten TMCD-Derivate auf ihre Reaktion mit Zinkbromid untersucht. Neben dem schon vorgestellten $(R,R)\text{-117}$ wurden auch dessen

Derivate (*R,R*)-**145** und (*R,R*)-**146** auf ihre Reaktion mit Zinkbromid untersucht. (*R,R*)-**145** und (*R,R*)-**146** ließen sich durch Carbolithierung von (*R,R*)-**117** mit *tert*-Butyllithium bzw. Phenyllithium und anschließende Methanolyse der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten von 81 % bzw. 86 % erhalten (Schema 4.65).



Schema 4.65 Darstellung der silylierten TMCDA-Derivate (*R,R*)-**145** und (*R,R*)-**146** ausgehend von (*R,R*)-**117**.

Zur Reaktion mit Zinkbromid wurden bei Raumtemperatur jeweils Lösungen der entsprechenden Silane (*R,R*)-**117**, (*R,R*)-**145** und (*R,R*)-**146** in Aceton mit äquimolaren Mengen von Zink(II)bromid in *iso*-Propanol gemischt. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels konnten die entsprechenden Koordinationsverbindungen in Form von farblosen Kristallen in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden (Schema 4.66).



Schema 4.66 Umsetzung von TMCDA-substituierten Vinylsilanderivaten mit Zink(II)bromid.

Die monomeren Zinkbromidaddukte der umgesetzten Silane kristallisieren aus *iso*-Propanol/Aceton. $[(R,R)\text{-117}\cdot\text{ZnBr}_2]$ und $[(R,R)\text{-145}\cdot\text{ZnBr}_2]$ kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, $[(R,R)\text{-146}\cdot\text{ZnBr}_2]$ dagegen kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrischen Einheiten aller drei Verbindungen enthalten jeweils ein vollständiges Molekül des Zinkbromidaddukts. In allen drei Verbindungen ist das Zinkzentrum tetraedrisch von den vier Bindungspartnern – den beiden Bromiden und dem chelatisierenden TMCDA-Derivat – umgeben. Der Tetraeder weist erwartungsgemäß eine Verzerrung auf; der kleinste Bindungswinkel von ca. 88° ist zwischen Zink und den beiden Stickstoffzentren zu finden; entsprechend ist der Winkel zwischen den sterisch anspruchsvolleren Bromidosubstituenten und Zink mit $116.4\text{-}117.6^\circ$ im Vergleich zur idealen Tetraederumgebung aufgeweitet. Allen

drei Verbindungen ist weiterhin gemein, dass das N1-Stickstoffzentrum auf Grund des Substitutionsmusters und der Koordination des Metallzentrums stereogen wird.

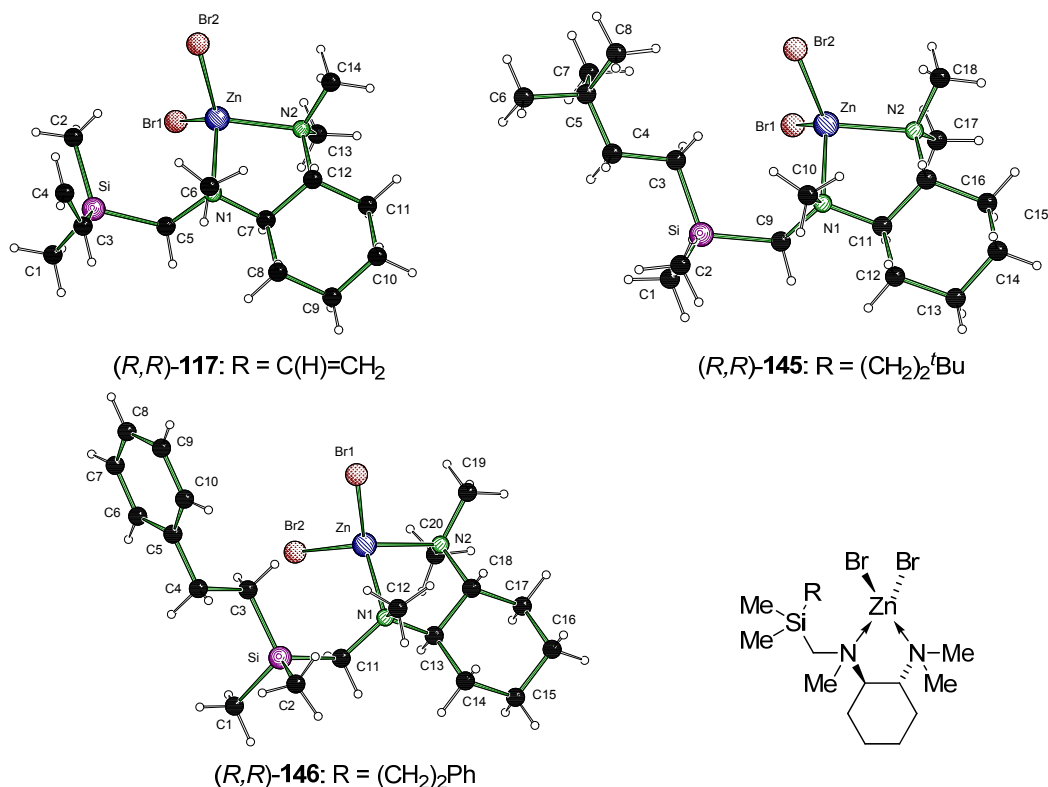
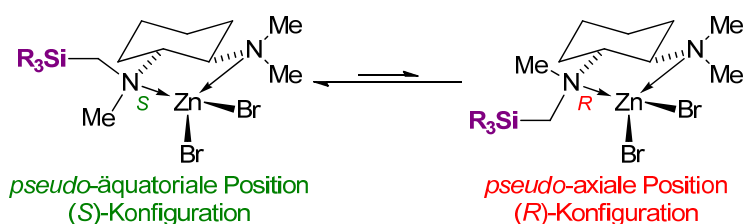


Abb. 4.35 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,R)$ -117·ZnBr₂] (oben links), $[(R,R)$ -145·ZnBr₂] (oben rechts) und $[(R,R)$ -146·ZnBr₂] (unten) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): $[(R,R)$ -117·ZnBr₂]: Br1-Zn 2.354(1) Br2-Zn 2.346(1) N1-Zn 2.067(2) N2-Zn 2.097(2), N1-Zn-N2 88.5(1), N1-Zn-Br2 115.07(8), N2-Zn-Br2 109.7(1), N1-Zn-Br1 110.9(1), N2-Zn-Br1 111.4(1), Br2-Zn-Br1 117.6(1). $[(R,R)$ -145·ZnBr₂]: Br1-Zn 2.349(1), Br2-Zn 2.340(1), Zn-N2 2.079(3), Zn-N1 2.085(2), N2-Zn-N1 87.9(1), N2-Zn-Br2 111.3(1), N1-Zn-Br2 114.2(1), N2-Zn-Br1 110.2(1), N1-Zn-Br1 113.2(1), Br2-Zn-Br1 116.5(1). $[(R,R)$ -146·ZnBr₂]: Br1-Zn 2.358(1), Br2-Zn 2.357(1), N1-Zn 2.096(2), N2-Zn 2.086(2), N2-Zn-N1 87.9(1), N2-Zn-Br2 112.1(1), N1-Zn-Br2 114.1(1), N2-Zn-Br1 110.9(1), N1-Zn-Br1 111.9(1), Br2-Zn-Br1 116.485(13).

Von den beiden möglichen Konfigurationen wird selektiv die (*S*)-Konfiguration eingenommen: Durch die Anellierung des Fünfrings mit dem starren, stereochemisch reinen Cyclohexyl-Rückgrat des TMCDA-Liganden nimmt der sterisch anspruchsvolle Silylmethyl-Substituent die thermodynamisch günstigere *pseudo*-äquatoriale Position ein (Schema 4.67).

Stellung des sterisch anspruchsvollen (Triorganylsilyl)methyl-Substituenten



Schema 4.67 Sterik der Substituenten im bicyclischen System als Entscheidungskriterium für die selektive Ausbildung einer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum in den dargestellten Zinkbromidaddukten.

Unter Annahme einer unter thermodynamischen Bedingungen labilen Metall-Stickstoff-Bindung kann die Gleichgewichtseinstellung zum günstigeren Isomer stattfinden. Umfassende weiterführende Untersuchungen zum Koordinationsverhalten und der konfigurativen Stabilität von stereogenen Stickstoffzentren in TMCD-Abgeleiteten finden sich in im eigenen Arbeitskreis angefertigten Arbeiten von *P. K. Eckert* und *V. H. Gessner* und wurden deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.^[174]

Tab. 4.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*R,R*)-**117**·ZnBr₂], [(*R,R*)-**145**·ZnBr₂] und [(*R,R*)-**146**·ZnBr₂].

| Verbindung | [(<i>R,R</i>)- 117 ·ZnBr ₂] | [(<i>R,R</i>)- 145 ·ZnBr ₂] | [(<i>R,R</i>)- 146 ·ZnBr ₂] |
|---|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₁₄ H ₃₀ Br ₂ N ₂ SiZn | C ₂₀ H ₃₆ Br ₂ N ₂ SiZn | C ₁₈ H ₄₀ Br ₂ N ₂ SiZn |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 1958.63(14) | 537.80 | 557.79 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) | <i>P</i> 2 ₁ (4) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 11.0468(5) | 11.5449(3) | 8.3092(4) |
| b [Å] | 11.9389(5) | 8.3298(2) | 11.4120(5) |
| c [Å] | 14.8509(6) | 12.8667(4) | 26.1640(19) |
| β [°] | | 96.059(3) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 1958.63(14) | 1230.44(6) | 2481.0(2) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.627 | 1.505 | 1.440 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 5.419 | 4.301 | 4.286 |
| <i>F</i> (000) | 1224 | 568 | 1320 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.50 x 0.20 x 0.20 | 0.40 x 0.20 x 0.20 | 0.50 x 0.30 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.19 – 27.00 | 2.25 – 27.00 | 2.37 – 26.00 |
| Index-Breite | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 30 |
| Gemessene Reflexe | 20147 | 27748 | 22057 |
| Unabhängige Reflexe | 4261 (<i>R</i> _{int} = 0.0427) | 5355 (<i>R</i> _{int} = 0.0408) | 4829 (<i>R</i> _{int} = 0.0530) |
| Strukturverfeinerung | | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4261 / 0 / 186 | 5355 / 1 / 240 | 4829 / 0 / 225 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.006 | 1.000 | 1.021 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0240, w <i>R</i> 2 = 0.0458 | <i>R</i> 1 = 0.0192, w <i>R</i> 2 = 0.0369 | <i>R</i> 1 = 0.0275, w <i>R</i> 2 = 0.0494 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0331, w <i>R</i> 2 = 0.0463 | <i>R</i> 1 = 0.0230, w <i>R</i> 2 = 0.0371 | <i>R</i> 1 = 0.0361, w <i>R</i> 2 = 0.0500 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.007(9) | -0.006(5) | -0.003(8) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.403 und -0.487 | 0.329 und -0.243 | 0.603 und -0.441 |

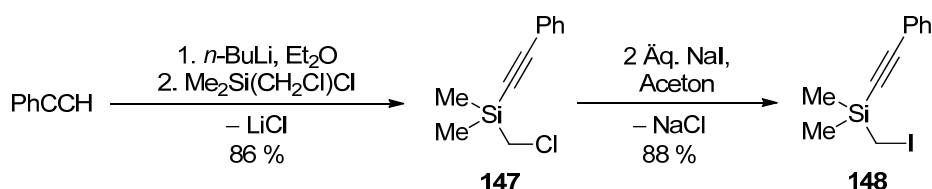
4.3 Carbolithierung von Alkynylsilanen

Neben C–C-Doppelbindungen von Alkenen können prinzipiell auch C–C-Dreifachbindungen von Alkinen mit Alkylolithiumreagenzien in Carbolithierungsreaktionen umgesetzt werden.^[175] Hierbei kann allerdings kein terminales Alkin eingesetzt werden, da dieses in Anwesenheit starker Basen wie Lithiumalkyle bevorzugt die Deprotonierung des relativ aciden Alkynyl-Protons eingeht. Auch die Deprotonierung in Propargylstellung kann gegebenenfalls eine unerwünschte Konkurrenzreaktion darstellen.^[176] Aus diesem Grund wurde im Vorfeld Phenylacetylen als sinnvolle Alkinkomponente identifiziert, da das entsprechende Produkt weder ein acides Proton noch eine Propargylstellung besitzt.

4.3.1 Versuche zur Darstellung von Alkynyl(aminomethyl)silanen

Als Syntheseroute zu Aminomethyl-substituierten Alkynylsilanen wurde die Strategie der Aminierung der entsprechenden Halogenmethyl-Verbindungen untersucht, die sich schon im Rahmen der Diplomarbeit bei der Darstellung der entsprechenden (Aminomethyl)vinylsilanen bewährt hatte.^[158]

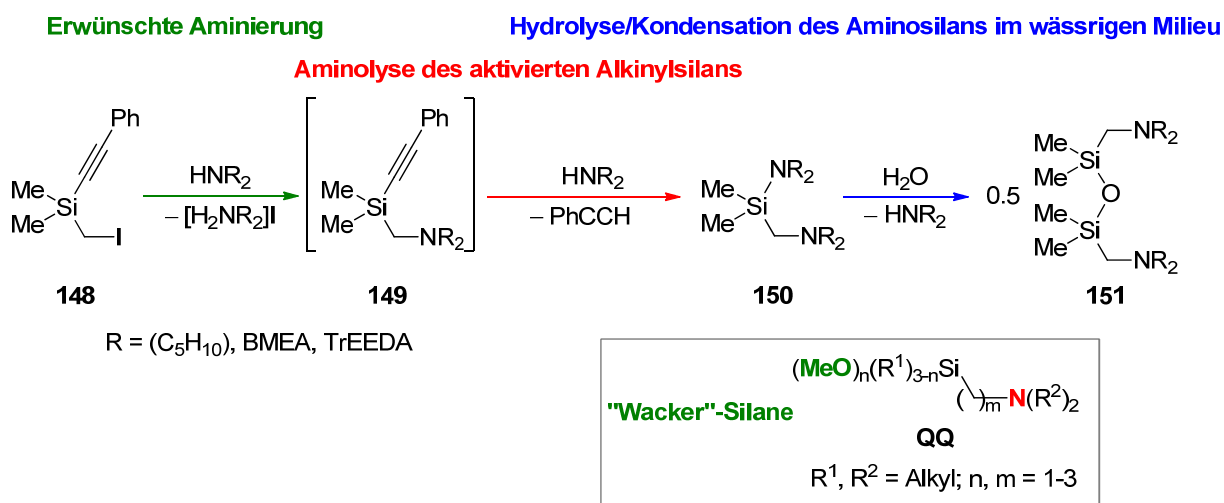
Hierzu wurde zunächst Phenylacetylen mit *n*-Butyllithium deprotoniert und mit Chlor(chlormethyl)dimethylsilan zum entsprechenden literaturbekannten Alkynylsilan **147** mit einer Ausbeute von 86 % umgesetzt.^[177] In einer anschließenden Finkelsteinreaktion wurde **147** mit zwei Äquivalenten Natriumiodid in Aceton umgesetzt. Das entsprechende Iodmethylsilan **148** konnte in einer Ausbeute von 88% isoliert und erstmals vollständig charakterisiert werden (Schema 4.68).



Schema 4.68 Darstellung der Alkynyl(halogenmethyl)silane **147** und **148**.

Bei der Umsetzung mit sekundären Aminen unter Standard-Aminierungsbedingungen (110 °C, Toluol) wurden für **148** jedoch drastische Abweichungen von der Reaktivität des analogen (Iodmethyl)vinylsilans festgestellt, wie das Beispiel der Aminierung mit Piperidin zeigt: Statt des erwarteten Alkynyl(piperidinomethyl)silans **149** wurde nach wässriger Aufarbeitung der Reaktionsmischung das Disiloxan **151** isoliert. Zusätzlich konnten im NMR-Spektrum des Rohprodukts Signale für freies Phenylacetylen detektiert werden. Bei Wiederholung der Reaktion und anschließender Analyse des Reaktionsgemischs zeigte sich, dass schon vor der Aufarbeitung eine Abspaltung des Alkin-Substituenten stattgefunden hatte – statt **149** wurden in den NMR-Spektren wieder Signale von freiem Phenylacetylen neben Signalen einer Spezies, die anhand der NMR-Verschiebung im ²⁹Si-NMR typischen Aminosilanen wie dem Piperidino(piperidinomethyl)silan **150** zugeordnet werden konnte

(Schema 4.69). Neben Piperidin wurde diese Zersetzung auch für die versuchte Aminierung mit Triethylethylendiamin (TrEEDA) sowie BMEA festgestellt.



Schema 4.69 Aminolyse von Aminomethyl-substituierten („aktivierten“) Alkynylsilanen *in situ*; Kasten: Allgemeine Struktur von „Wacker“-Silanen.

Die Aminolyse der erwünschten (Aminomethyl)alkynylsilane wurde auch festgestellt, wenn an Stelle von der Iodverbindung **148** das Chloranalogon **147** umgesetzt wurde. Die Zerfallsroute über die Aminolyse wurde selbst bei einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur für die Aminierung auf RT festgestellt.

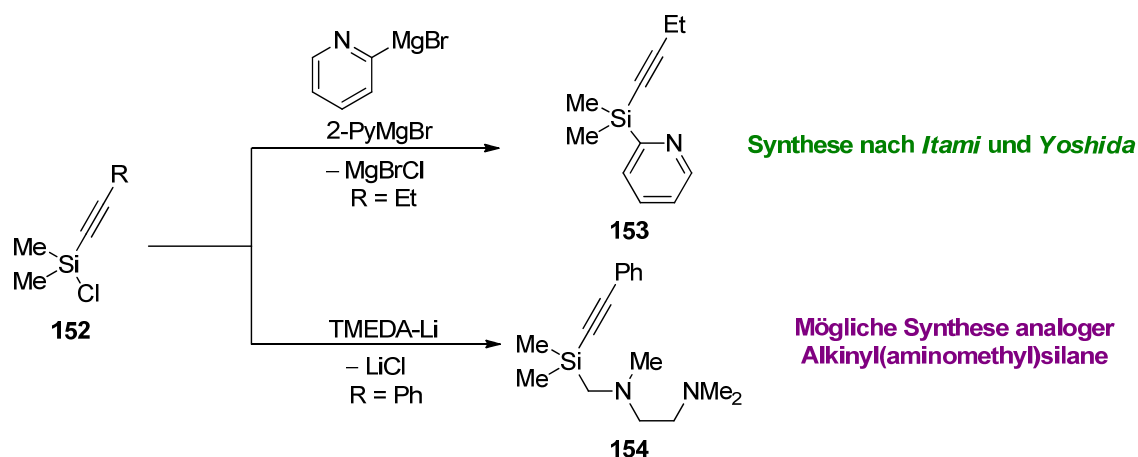
4.3.2 Zerfall von Alkynyl(aminomethyl)silanen durch Aminolyse der Si–C-Bindung

Silylsubstituenten werden in der Synthesechemie häufig als Schutzgruppen für terminale Alkine eingesetzt, um die acide C–H-Funktion zu maskieren. Die Entschützung zum freien Alkin geschieht hierbei im Allgemeinen durch Umsetzung mit Fluoridendonatoren wie Ammonium- oder Kaliumfluorid oder sauerstoffhaltigen Basen wie Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid oder Natriummethanolat.^[178] Insofern ist es zunächst nicht verwunderlich, dass die Aufarbeitung der Alkynyl(aminomethyl)silane **149** im stark basischen Milieu, wie es z. B. im Ethertrennungsgang auftritt, in einer Desilylierung resultieren sollte. Interessant ist allerdings, dass diese Spaltung schon *in situ* im nicht-wässrigen Medium während der Aminierung des Alkynyl(iodmethyl)silans auftritt.

Vergleicht man die erwünschten, aber unter den gewählten Reaktionsbedingungen offensichtlich instabilen Alkynyl(aminomethyl)silane **149** mit industriell eingesetzten Aminoalkyl-substituierten Alkoxysilanen vom Typ **QQ** (Schema 4.69), die als Additive in Silikonanwendungen finden, so fällt eine strukturelle Ähnlichkeit auf: Neben der Aminomethyleinheit finden sich ebenfalls ein oder mehrere potenziell labile Substituenten in Form von Alkoxygruppen bzw. einer Alkingruppe bei **149** am Siliciumzentrum, die im wässrigen basischen Medium abgespalten werden können.^[179]

Die Alkoxysilane vom Typ **QQ** werden v. a. durch die Wacker Chemie AG als Additive unter dem Markennamen Geniosil® in Formulierungen für schnell aushärtende Klebstoffe und Montageschäume. Diese sogenannten „ α -Silane“ dient hierbei der schnellen Vernetzung Silikon-basierter Polymere, da sie deutlich rascher als nicht-(Aminomethyl)-substituierte Alkoxysilane einer Hydrolyse unterliegen. Grund für die erhöhte Reaktivität ist der „Wacker- α -Effekt“ des elektronegativen Stickstoffsubstituenten auf das Siliciumzentrum, der die Nucleophilie der anderen Si-ständigen Substituenten erhöht und somit z. B. zur weiteren Labilisierung von Si–O-Bindungen von Alkoxy-substituenten beitragen kann. Die Folge ist eine erhöhte Empfindlichkeit des Siliciumzentrums gegenüber nucleophiler Substitution – beispielsweise einer Hydrolyse oder Aminolyse.^[180]

Es existieren keine Beispiele für Alkinyl(aminomethyl)silane in der Literatur, was die Empfindlichkeit und problematische präparative Fassbarkeit dieser Substanzklasse untermauert. Lediglich eine strukturell verwandte Verbindung ist literaturbekannt: Alkinylsilan **153** besitzt allerdings statt einer (Aminomethyl)- eine 2-Pyridylfunktion am Silicium-Zentrum. In Analogie zur Darstellung von **153** kann durch die Nutzung α -lithierter Amine eine Syntheseroute zu Alkinyl(aminomethyl)silanen entworfen werden, die protische Bedingungen bei der Synthese vermeidet (Schema 4.70).



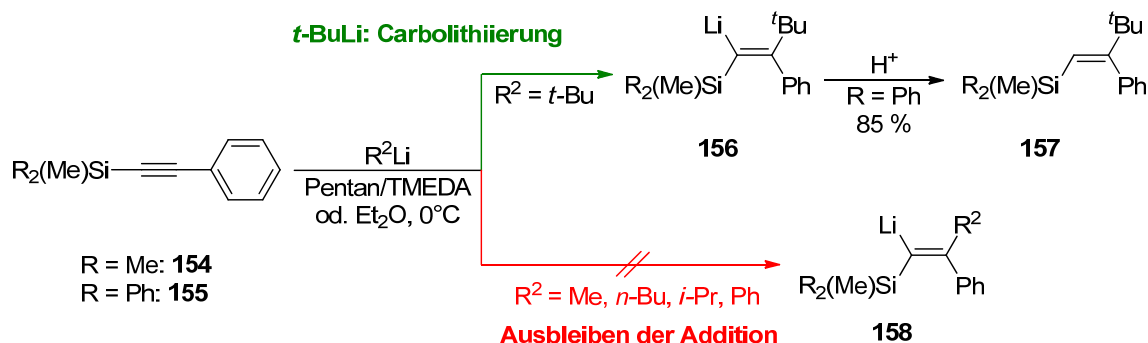
Schema 4.70 Vorschlag für einen Syntheseweg für (Aminomethyl)-substituierte Alkinylsilane wie **154** unter Vermeidung protischer Reaktionsbedingungen durch Einsatz α -lithierter tertiärer Amine analog zur literaturbekannten Synthese von **153**.

Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit zu Gunsten der Untersuchung von Alkinylsilanen ohne Aminomethyl-Henkel allerdings nicht weiterverfolgt.

4.3.3 Carbolithierung von Alkinylsilanen

In Analogie zum Alkinyl(chlormethyl)silan **147** wurden die beiden literaturbekannten Alkinylsilane **155** und **156** durch Kupplung von lithiertem Phenylacetylen mit den entsprechenden Chlorsilanen in Ausbeuten von 95 bzw. 87 % dargestellt und im folgenden auf ihre Reaktivität gegenüber Alkylolithiumreagenzien untersucht. Hierzu wurden die

Alkynylsilane jeweils mit äquimolaren Mengen kommerziell erhältlicher Lithiumorganyle in Pentan/TMEDA oder Et₂O bei Temperaturen von -78 °C bis 0 °C umgesetzt und die Reaktionsmischung im Anschluss hydrolytisch aufgearbeitet (vgl. Schema 4.71).



Schema 4.71 Reaktivität der Alkynylsilane **154** und **155** gegenüber Alkylolithiumreagenzien.

Die Addition von *tert*-Butyllithium an das sterisch anspruchsvoll substituierte Alkin **155** verläuft in Et₂O bereits bei -40 °C bzw. in *n*-Pentan/TMEDA bei -78 °C glatt unter selektiver Ausbildung des β-alkylierten Produkts. Die anschließende Hydrolyse der Reaktionsmischung und wässrige Aufarbeitung resultiert in guten Ausbeuten von bis zu 85 % in dem entsprechenden substituierten Vinylsilan **157**, welches kristallin aus Et₂O erhalten werden kann (Abb. 4.36).

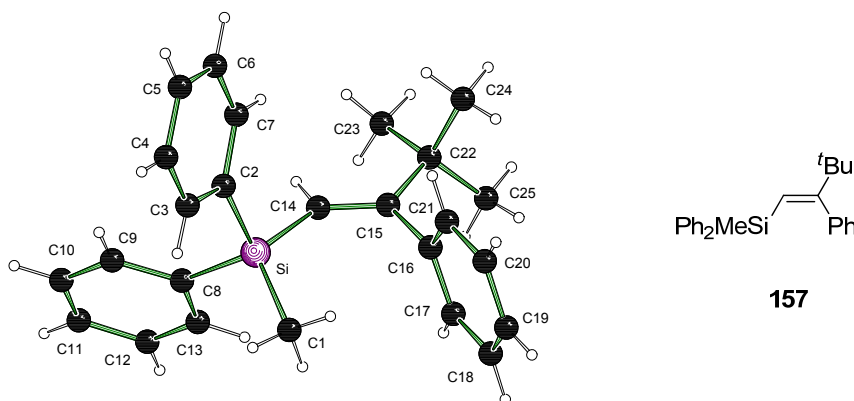


Abb. 4.36 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **157** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1-Si 1.866(2), C2-Si 1.866(2), C8-Si 1.876(2), C14-C15 1.336(2), C14-Si 1.8577(15), C15-C14-Si 132.4(1), C14-C15-C16 120.2(1).

157 kristallisiert aus Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Die Bindungslängen und -winkel sind im zu erwartenden Bereich und zeigen keine Besonderheiten. Der Phenylsubstituent ist um ca. 87° aus der Doppelbindungsebene herausgedreht, was seinen Raumbedarf minimiert und die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung ermöglicht.

Im Gegensatz zu *tert*-Butyllithium erfolgt die Addition der primären Lithiumalkyle *iso*-Propyllithium, *n*-Butyllithium und Methylithium sowie von Phenyllithium an **154** und **155**

nicht: Weder in Pentan/TMEDA noch in Et₂O wird bei Reaktionstemperaturen bis hin zu RT und Rühren über mehrere Stunden die Bildung des Additionsprodukts detektiert. Damit ist das substituierte Alkynylsilan deutlich unreaktiver als unsubstituierte Vinylsilane gegenüber der Addition von weniger nukleophilen Lithiumorganylanen.

Bei der Umsetzung von **154** mit etherischer Methyllithiumlösung und einem Äquivalent TMEDA in Pentan konnte nach Lagerung der Reaktionslösung bei -78 °C nach 3 d farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **159** isoliert werden (Abb. 4.37).

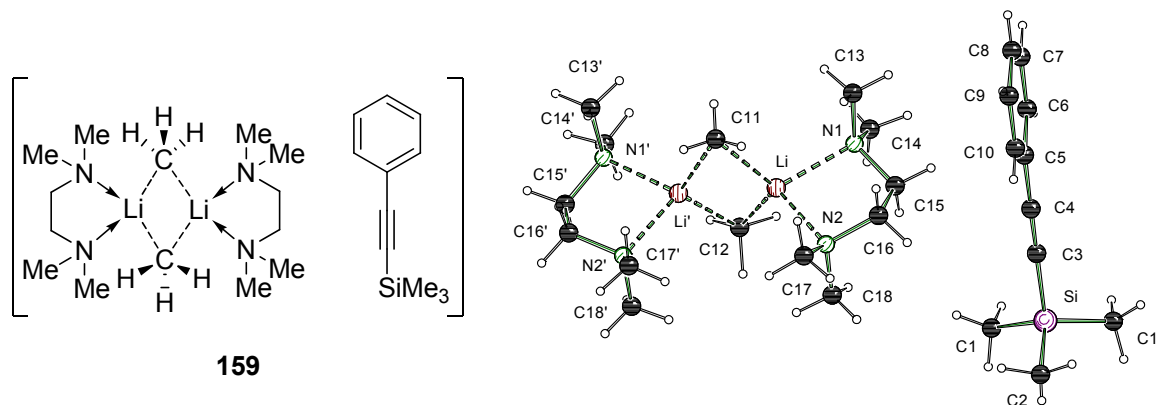


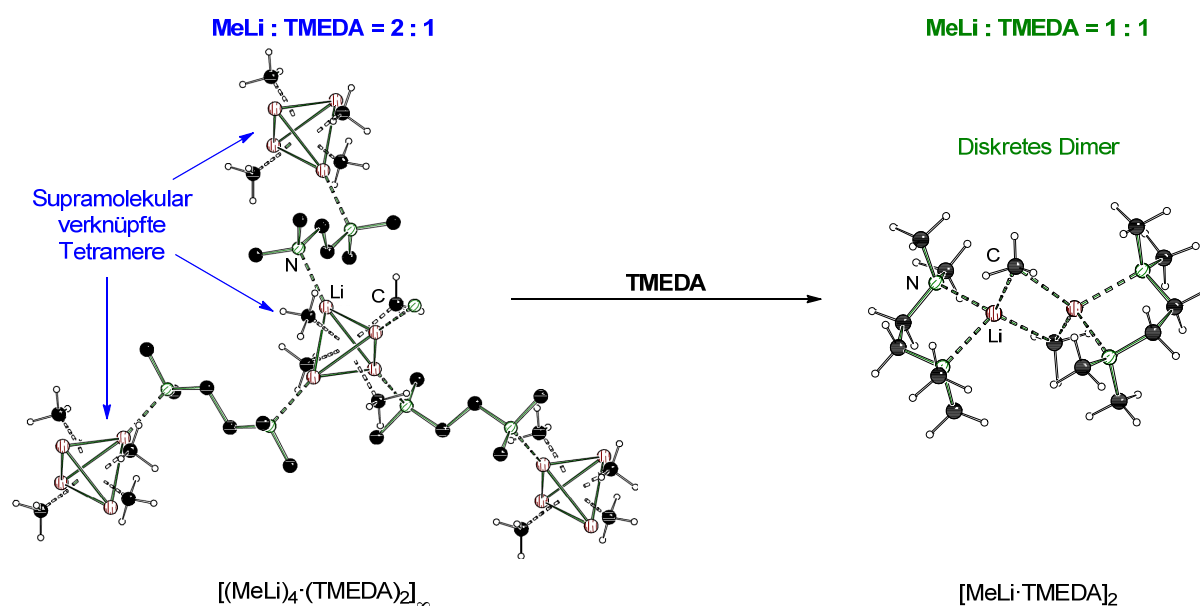
Abb. 4.37 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **159** im Kristall (Symmetrieoperation: 1-x, y, z). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C12-Li1 2.261(4), C13-Li1 2.220(4), Li1-N1 2.171(4), Li1-N2 2.220(4), Li1-C12-Li1' 64.9(2), Li1-C13-Li1' 66.2(2), C12-Li1-C13 113.4(2).

Die Verbindung **159** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Cmc*2₁. Es handelt sich hierbei um ein durch TMEDA-Koordination stabilisiertes Methyllithium-Dimer mit einem kokristallisierten Molekül **154**. Die asymmetrische Einheit enthält genau die Hälfte des dimeren Addukts und des kokristallisierten Alkins **154**: beide carbanionischen Kohlenstoffe sitzen auf speziellen Lagen mit dem Besetzungsfaktor 0.5. Dies gilt auch für die Atome des Alkins bis auf den C2-Kohlenstoff der Si-ständigen Methylgruppe, der aus der Symmetrieebene herausragt.

Der für Alkylolithiumverbindungen charakteristische zentrale C₂Li₂-Vierring ist in **159** um 11.4° abgelenkt – die (MeLi·TMEDA)₂-Einheit besitzt für sich genommen C_{2v}-Symmetrie: Die Spiegelebene steht senkrecht zu dem C₂Li₂-Vierring und verläuft durch die beiden Kohlenstoffzentren. Die Wasserstoffatome der beiden carbanionischen Methylgruppen sind bezogen auf die Lithiumzentren jeweils gestaffelt angeordnet und zeigen damit eine ähnliche Anordnung wie in der bekannten Verbindung [MeLi·*trans*-TMEDA]₂.^[51] Sowohl die Li-N-Abstände mit 2.171 bzw. 2.220 Å als auch die C-Li-Abstände innerhalb des Rings mit 2.220 bzw. 2.261 Å liegen im Bereich für Strukturen von mit zweizähligen Aminliganden stabilisierten bekannten Methyllithiumdimeren.

Das Zustandekommen der Struktur von **159** ist beim Vergleich mit literaturbekannten Strukturen von Methyllithium zunächst verwunderlich: Es existiert für Methyllithium und TMEDA bereits das bekannte Aggregat [(MeLi)₄·(TMEDA)₂]_∞, in dem die TMEDA-Liganden nicht zweizählig ein Methyllithiumdimer stabilisieren, sondern über die beiden

Stickstoffzentren über die jeweilige Koordination zweier jeweils benachbarter Methyllithiumtetramere diese miteinander verbinden.^[52] Lediglich mit sterisch anspruchsvoller substituierten TMEDA-Derivaten wie *trans*-TMEDA bzw. (*R,R*)-TMEDA oder ähnlicher großer Diaminliganden wie (–)-Spartein wird die Grundstruktur der supramolekular zu Polymeren verknüpften Methyllithiumtetraeder zu dimeren Aggregaten aufgebrochen. Ein Unterschied zwischen dem literaturbekannten $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ und dem in **159** beobachteten $(\text{MeLi} \cdot \text{TMEDA})_2$ -Dimer besteht allerdings in der Stöchiometrie beider Komponenten: Im polymeren Aggregat ist das TMEDA-Methyllithiumverhältnis 1:2, während es in **159** 1:1 beträgt (Schema 4.72).



Schema 4.72 Umwandlung von $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ in $(\text{MeLi} \cdot \text{TMEDA})_2$ durch TMEDA-Zugabe und Struktur(ausschnitt) der entsprechenden entstehenden Aggregate.

Es besteht also die Möglichkeit, dass es sich bei der publizierten Verbindung $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ um eine „unvollständig“ durch TMEDA im Unterschuss deaggregierte Form des Grundkörpers $[(\text{MeLi})_4]_\infty$ handelt – dagegen spricht allerdings, dass die Autoren zur Synthese von $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ tatsächlich auch äquimolare Mengen von TMEDA bezogen auf die etherische Methyllithium eingesetzt haben. Diese 1:1-Stöchiometrie wurde auch in der Kristallisation von **159** verwendet.

Es ist schwierig, einzuschätzen, welchen Einfluss das kokristallisierte Silylalkin **154** auf die Struktur im Methyllithium-Addukt **159** ausübt – der nächste Kontakt der Lithiumzentren des $[\text{MeLi} \cdot \text{TMEDA}]_2$ -Fragments zu einem Atom des Alkins ist mit 2.854 Å der zu einem *meta*-Wasserstoff des Phenylrests eines benachbarten Alkin-Fragments – es ist also von keiner stabilisierenden intermolekularen Wechselwirkung zwischen beiden Fragmenten auszugehen. Im Rahmen supramolekularer Betrachtungen besteht allerdings die Möglichkeit, dass das Alkin **154** als „Spacer“ passender Größe zwischen den $[\text{MeLi} \cdot \text{TMEDA}]_2$ -Einheiten die Gitterenergie erhöht und so die Kristallisation der Struktur **159** begünstigt. TMEDA bildet

beispielsweise mit Lithiumchlorid ebenfalls Dimere, die formelle Isostrukturalität mit **159** aufweisen.^[181]

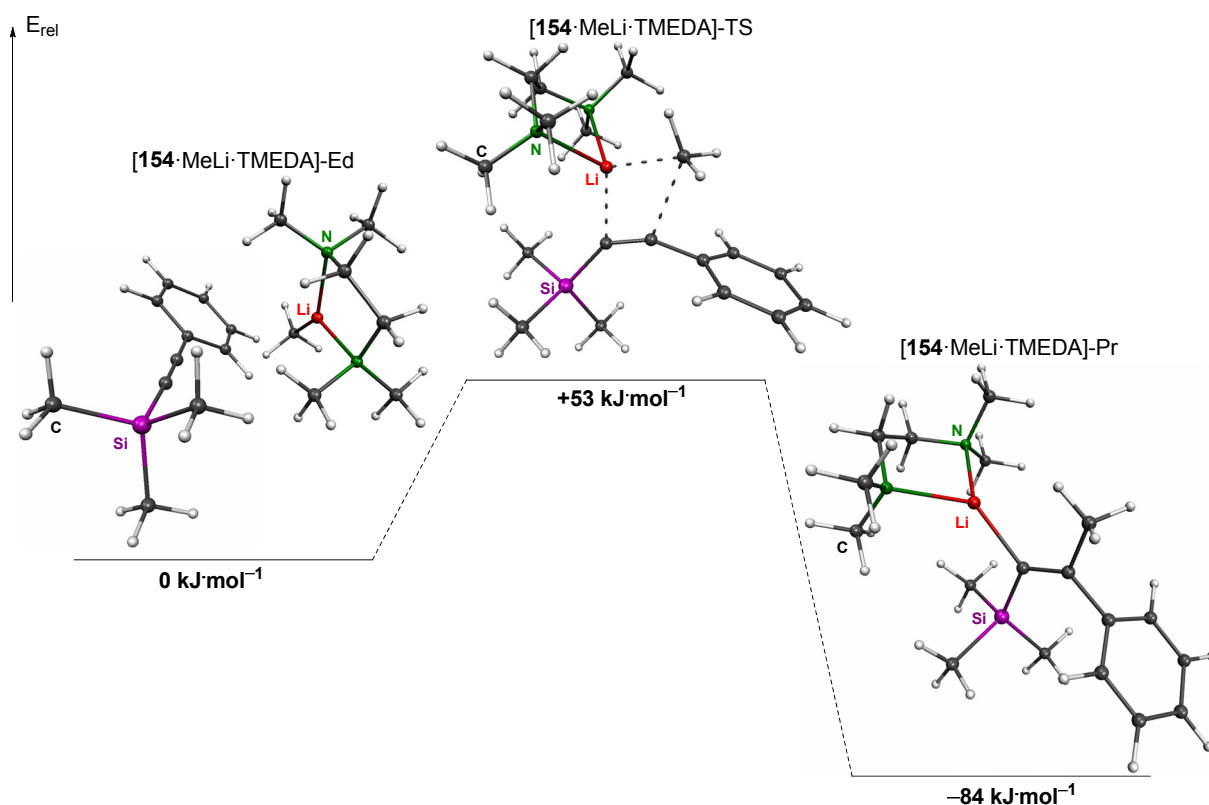
Konventionelle quantenchemische Methoden eignen sich in diesem Fall nicht zur Untersuchung der Fragestellung, welches der beiden Aggregate – $[\text{MeLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ oder $[(\text{MeLi})_4\cdot(\text{TMEDA})_2]_\infty$ – thermodynamisch begünstigt ist, da in letzterer Struktur auf Grund der verbrückenden TMEDA-Liganden supramolekulare Wechselwirkungen auftreten.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen aufgeklärte Struktur von **159** deutet in Kombination mit der durch *Weiss et al.* charakterisierten literaturbekannten Struktur $[(\text{MeLi})_4\cdot(\text{TMEDA})_2]_\infty$ darauf hin, dass die Deaggregation von Methyllithium durch den zweizähnigen Liganden TMEDA kein einheitlicher Prozess ist, sondern weiteren Einflüssen unterliegt, die die Strukturbildung diktieren und zwischen einer „isolierten“ dimeren bzw. einer polymer verknüpften tetrameren Struktur entscheiden.

4.3.4 Quantenchemische Studien zur Carbolithierung von Alkynylsilanen

Um die ausbleibende Reaktivität von Alkylolithiumreagenzien wie Methyllithium im Vergleich zu *tert*-Butyllithium zu untersuchen, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Hierzu wurden zunächst die Reaktionsbarrieren für die Addition mit Hilfe des im Experiment verwendeten Alkylolithium-TMEDA-Komplex an das Alkin **154** berechnet.

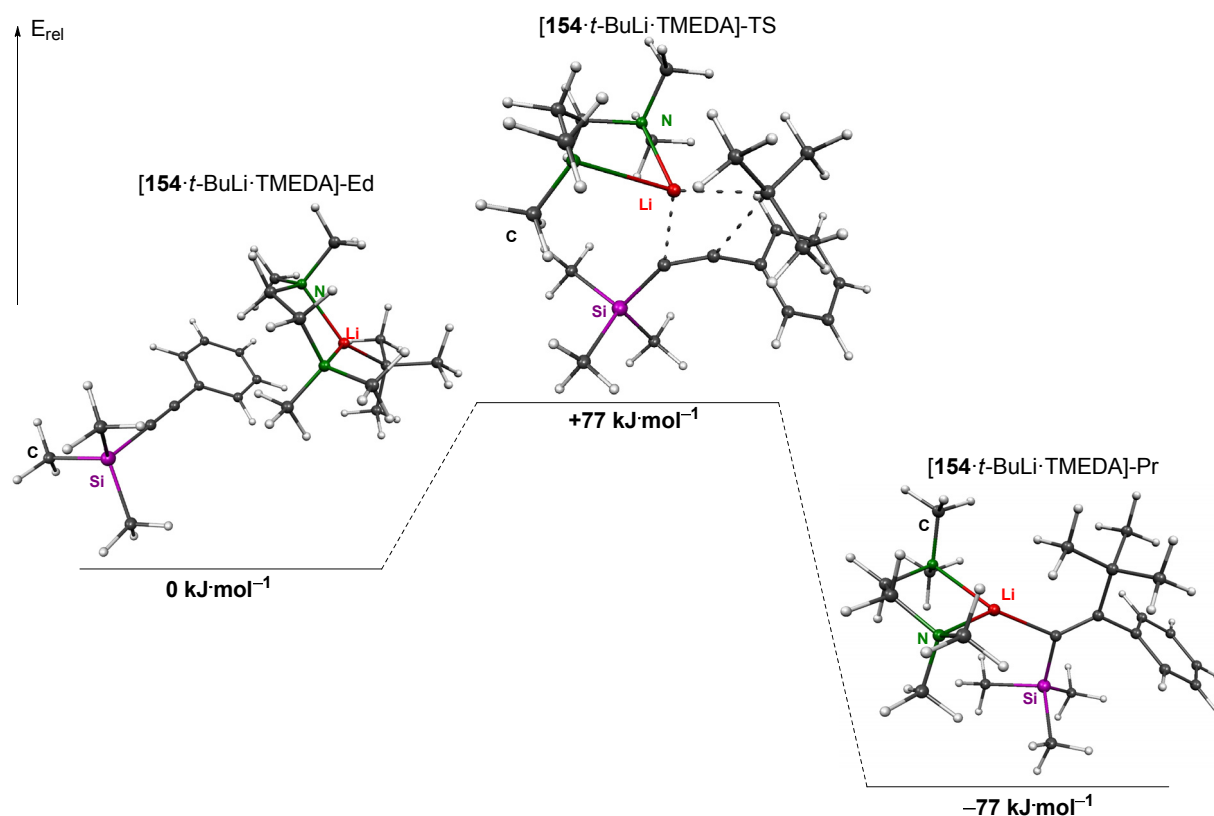
Für die Addition von $[\text{MeLi}\cdot\text{TMEDA}]$ an **154** wird eine Aktivierungsenergie von $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet (Schema 4.73).



Schema 4.73 Stationäre Punkte der Carbolithierung von **154** durch $[\text{MeLi}\cdot\text{TMEDA}]$; B3LYP/6-31+G(d).

Die Barriere ist niedrig genug, dass die Carbolithierung aus dem Aggregat selbst bei niedrigen Temperaturen ablaufen sollte. Allerdings wird im Experiment keine Addition von Methyllithium an **154** beobachtet, obwohl die Bildung des Produkts der Carbolithierung mit einem Energiegewinn von $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ thermodynamisch sehr günstig sein sollte.

Für das reaktivere *tert*-Butyllithium wird mit $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wider Erwarten eine höhere Aktivierungsbarriere für die Carbolithierung an **154** als für das weniger reaktive Methyllithium errechnet. Dies steht im Widerspruch zum Experiment, in dem *tert*-Butyllithium bereitwillig an **154** addiert, während die Reaktion für Methyllithium ausbleibt.

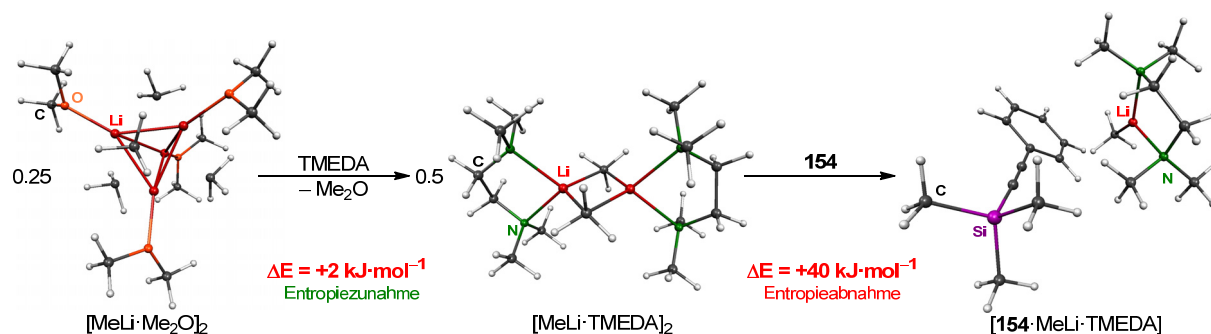


Schema 4.74 Stationäre Punkte der Carbolithierung von **154** durch $[t\text{-BuLi-TMEDA}]$; B3LYP/6-31+G(d).

Da für die Addition beider Lithiumalkyle ein deutlicher Energiegewinn berechnet wird und beide Reaktionsbarrieren niedrig genug sind, um eine Reaktion bei höheren Temperaturen prinzipiell zu ermöglichen, muss die abweichende Reaktivität in der Ausbildung des jeweiligen angenommenen reaktiven Intermediates liegen.

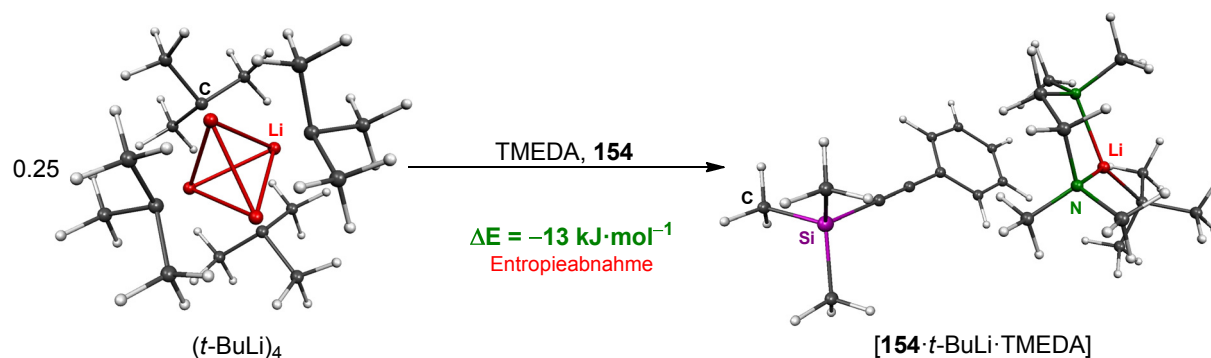
Die Deaggregation von Methyllithium durch TMEDA zum Dimer $[\text{MeLi-TMEDA}]_2$ geschieht laut Rechnungen mit einem Energieverlust von nur $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sowie unter Entropiezunahme und sollte deshalb spontan ablaufen. Allerdings wird für die Spaltung des Methyllithium-TMEDA-Dimers durch die Zugabe von **154** ein Energieaufwand von $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kombiniert mit einer Abnahme der Entropie errechnet (vgl. Schema 4.75) – die im Prinzip ablaufenden Carbolithierung von **154** durch Methyllithium wird durch die ungünstige Energiebilanz für die

Ausbildung des reaktiven Monomers kinetisch derart gehemmt, dass im Experiment selbst bei hohen Temperaturen keine Addition von Methyllithium an **154** beobachtet wird.



Schema 4.75 Energieumsatz für die Deaggregation von [MeLi·DME]₄ durch TMEDA und **154** hin zum Prälithierungs-Aggregat [154·MeLi·TMEDA] über zwei Stufen; B3LYP/6-31+G(d).

Im Gegensatz zu Methyllithium wird für die Deaggregation des sterisch anspruchsvolleren und reaktiveren *tert*-Butyllithium erwartungsgemäß eine deutlich günstigere Energiebilanz errechnet (vgl. Schema 4.76). Ausgehend von tetramerem *t*-BuLi wird die Bildung des Prälithierungs-Aggregat [154·*t*-BuLi·TMEDA] mit einem Energiegewinn von 13 kJ·mol⁻¹ bestimmt (Schema 4.76); die Deaggregation zur reaktiven monomeren Spezies kann also spontan geschehen und demnach wird in Kombination mit der oben errechneten niedrigen Barriere für die Carbolithierung im Experiment die Addition von *tert*-Butyllithium an **154** beobachtet.

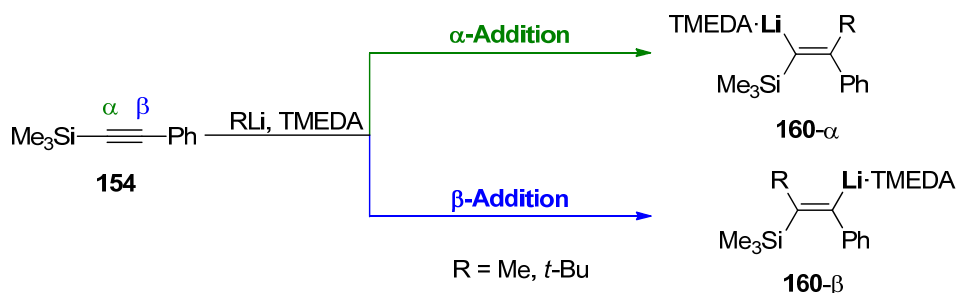


Schema 4.76 Energieumsatz für die Deaggregation von [*t*-BuLi]₄ durch TMEDA und **154** hin zum Prälithierungs-Aggregat [154·*t*-BuLi·TMEDA]; B3LYP/6-31+G(d).

4.3.4.1 Quantenchemische Studien zur Chemoselektivität der Carbolithierung der Silylphenylalkine

Die Addition von *tert*-Butyllithium an **154** verläuft selektiv unter Bildung der α -Silylvinyllithiumspezies. Die Bildung einer β -Silylvinyllithiumspezies wird hingegen nicht beobachtet, obwohl diese im Fall von **154** in einer phenyl-stabilisierten Vinyllithiumspezies

resultieren sollte. Deshalb wurden Rechnungen zu den beiden möglichen Regioisomeren der Addition von Lithiumalkylen an **154** durchgeführt (Schema 4.77).



Schema 4.77 Mögliche abweichende Regioselektivität der Addition von Lithiumalkylen an das Alkin **154**.

Die Berechnung der relativen Energien der beiden möglichen freien Vinylanionen resultiert sowohl für die methylierte als auch die *tert*-Butyl-substituierte Spezies in einer Bevorzugung des phenylsubstituierten Vinylanions (vgl. Abb. 4.38); das im Experiment beobachtete Isomer der Addition scheint unter diesem Gesichtspunkt somit das thermodynamisch ungünstigere zu sein.

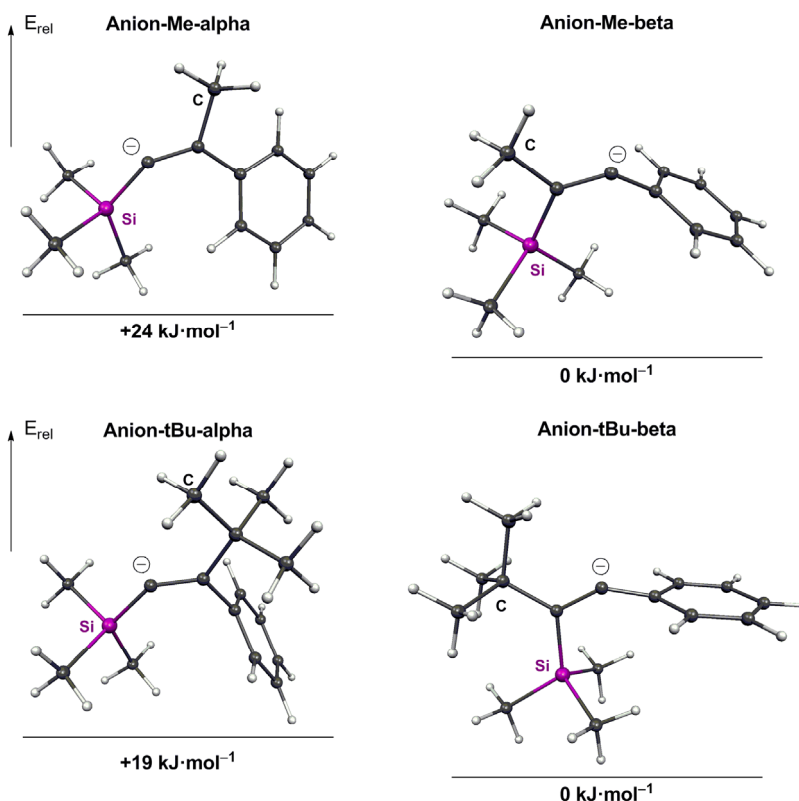
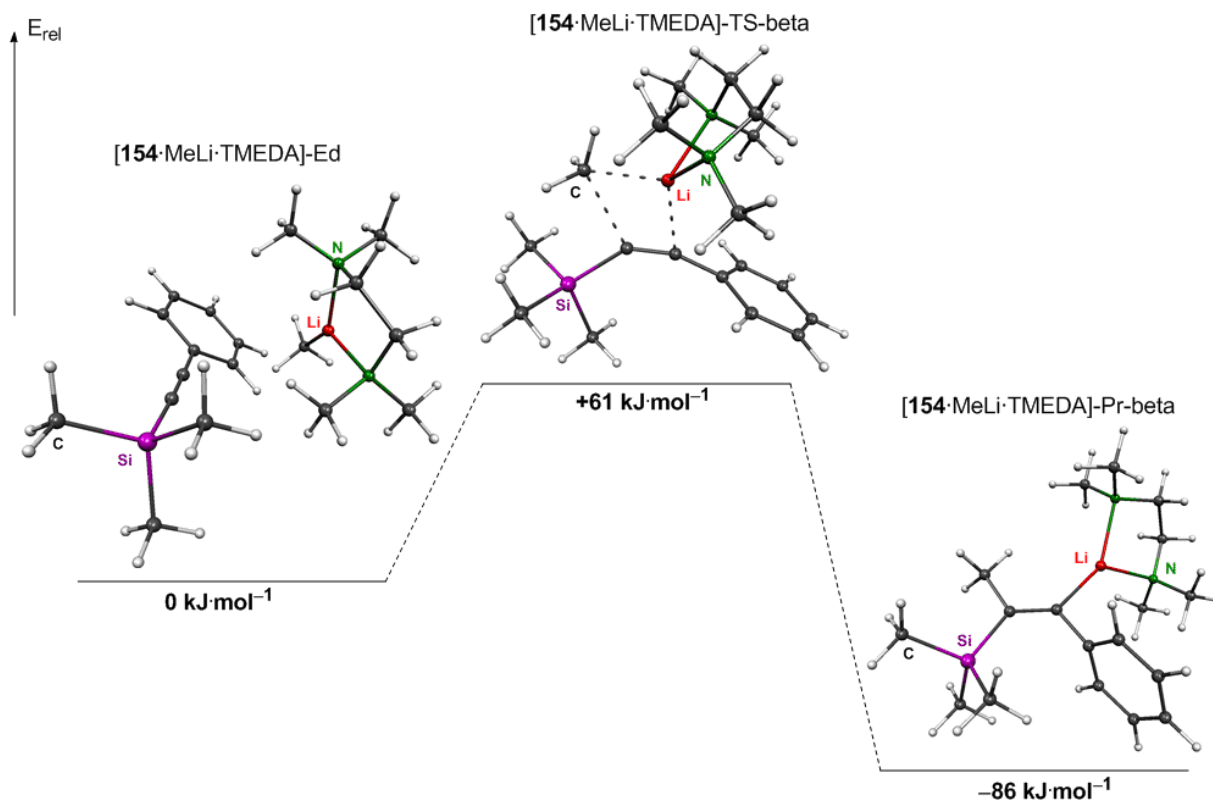


Abb. 4.38 Berechnete relative Energien für die regioisomeren Vinylanionen; B3LYP-6-31+G(d).

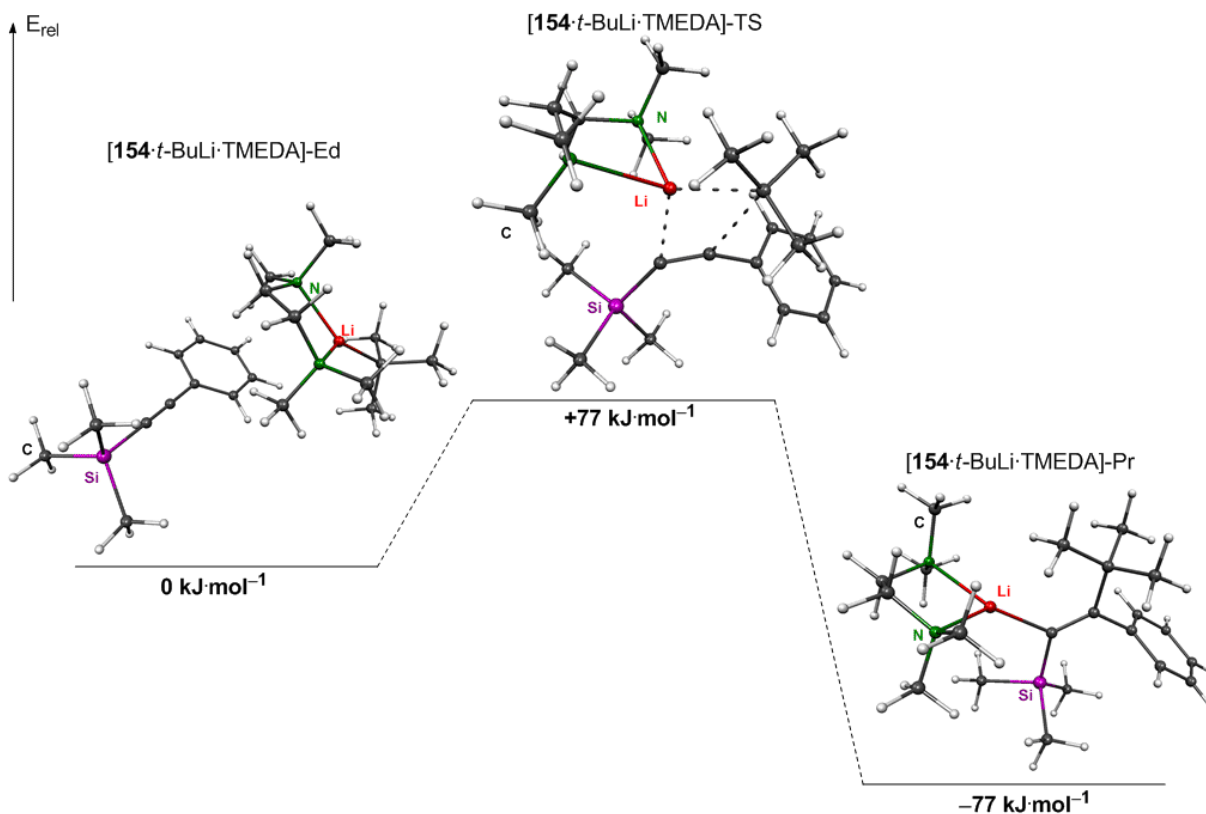
Bei der Berechnung der Aktivierungsenergien für die Bildung der β -silylierten Vinylolithiumspezies zeigt sich allerdings, dass sowohl für Methyllithium als auch für *tert*-Butyllithium die Barriere höher ist als für die Bildung der α -silylierten Spezies.

Für die β -Addition von Methyllithium-TMEDA an **154** beträgt die berechnete Barriere $61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist damit deutlich höher als die Barriere für die α -Addition (vgl. Schema 4.78). Der Energiegewinn für das hypothetische Produkt **[154·MeLi·TMEDA]-Pr-beta** ist mit $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ allerdings größer als für das analoge α -Produkt ($76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und gibt damit auch die in den Anionen gefundene Tendenz wieder.



Schema 4.78 Stationäre Punkte der Carbolithierung von **154** durch [MeLi·TMEDA] unter Bildung der β -silylierten Vinylolithiumspezies; B3LYP/6-31+G(d).

Eine ähnliche Tendenz wird auch für die β -Addition von *tert*-Butyllithium vorgefunden: Mit $91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist die Aktivierungsbarriere deutlich höher als die der α -Addition ($77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), obwohl das resultierende Produkt **[154·*t*-BuLi·TMEDA]-Pr-beta** mit einer relativen Energie von $-80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch leicht günstiger als die korrespondierende α -Spezies ($-77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist (Schema 4.79).



Schema 4.79 Stationäre Punkte der Carbolithierung von **154** durch $[t\text{-BuLi-TMEDA}]$ unter Bildung der β -silylierten Vinylolithiumspezies; B3LYP/6-31+G(d).

Während gemäß der Thermodynamik also die Bildung der und β -silylierten, phenylstabilisierten Vinylolithiumspezies leicht bevorzugt sein sollte, so unterscheiden sich jedoch die Aktivierungsbarrieren für beide Reaktionsverläufe derart zu Gunsten der α -Addition, dass diese im Experiment selektiv abläuft.

Eine Erklärung für die nicht ablaufende β -Addition kann in der unterschiedlichen Polarisierung von α - und β -Kohlenstoff liegen, die in Abb. 4.39 verdeutlicht ist.

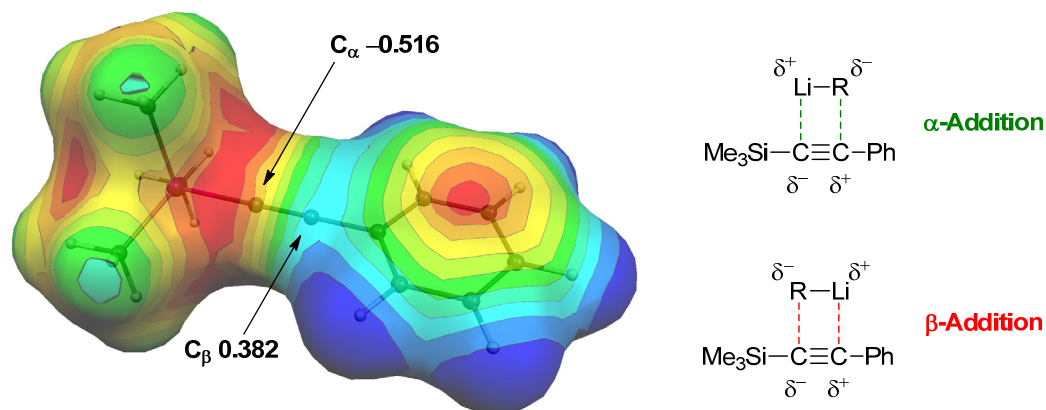


Abb. 4.39 Links: Visualisierung des elektrostatischen Potentials von **154** sowie NBO-Ladungen der beiden Alkin-Kohlenstoffen [MEP (Conolly-Oberfläche, Sondenradius 1.4 \AA); B3LYP/6-31+G(d); elektrostatisches Potential V [a. u.]: $V_{\text{max}} = 0.03058$ $V_{\text{min}} = -0.04094$]. Rechts: Konsequenz für die Annäherung eines Alkyllithiumreagenz.

Der silylsubstituierte α -Kohlenstoff trägt eine deutliche negative Ladung, während der phenylsubstituierte β -Kohlenstoff eher positiv geladen ist. Ein Lithiumalkyl wird sich demnach eher so am Alkin ausrichten, dass das kationische Lithiumzentrum eher dem negativ polarisierte α -Kohlenstoff nahe kommt, während der carbanionische Rest sich dem β -Kohlenstoff annähert. Dies schlägt sich in einer geringeren Aktivierungsbarriere für die α -Addition nieder.

Die durchgeführten Studien zeigen, dass die Addition von Alkylolithiumreagenzien an unfunctionalisierte Alkynylsilane deutlich schwerer ablaufen als die entsprechenden Additionsreaktionen an Vinylsilane – bis auf das tertiäre und reaktivste Lithiumalkyl *tert*-Butyllithium wird im Experiment für keine der verwendeten Reagenzien eine Carbolithiierungsreaktion beobachtet. Quantenchemische Studien verdeutlichen, dass die Additionsreaktion selbst für das unreaktivste untersuchte Reagenz Methyllithium zwar thermodynamisch günstig ist, allerdings kinetisch gehemmt ist, weshalb die Reaktion unter Standardbedingungen ausbleibt. Das Fehlen einer Lewis-basischen Koordinationsstelle im Alkin-Substrat verhindert die Vorkoordination des Lithiumalkyls gemäß des CIPE-Konzepts und trotz einer nominell ausreichend niedrigen Barriere für den Additionsschritt aus einem reaktiven Prälithierungs-Aggregat kann die Reaktion nicht ablaufen.

Eine Einführung eines zur Vorkoordination befähigten (Aminomethyl)-Seitenarms an das Silicium-Zentrum eines Alkynylsilans ist über die herkömmliche Route der Aminierung einer entsprechenden (Halogenmethyl)-Spezies nicht möglich, da bereits *in situ* die Aminolyse des gebildeten Alkynyl(aminomethyl)silans unter Freisetzung des Alkins und Bildung der entsprechenden Aminosilan-Spezies stattfindet.

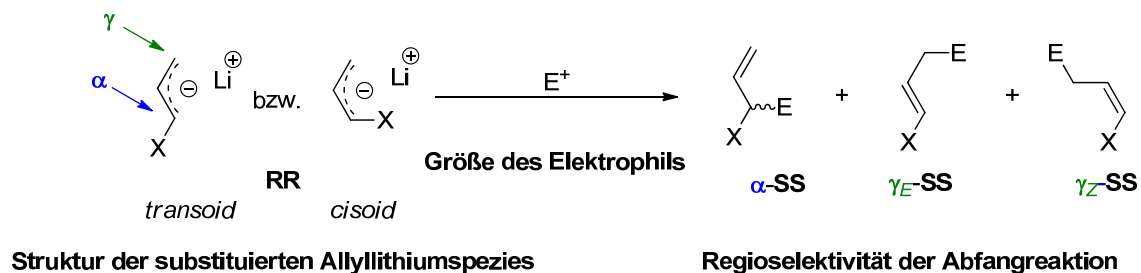
In Kristallisationsexperimenten konnte mit Verbindung **159** erstmals ein TMEDA-stabilisiertes Methyllithiumdimer charakterisiert werden. Die Struktur schlägt somit die Brücke zwischen dem literaturbekannten polymeren Aggregat $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ und den dimeren Aggregaten von Methyllithium mit sterisch anspruchsvolleren Diaminliganden wie TMEDA oder (-)-Spartein.

Tab. 4.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 157 und 159.

| Verbindung | 157 | 159 |
|---|--|---|
| Empirische Formel | C ₂₅ H ₂₈ Si | C ₂₄ H ₅₂ Li ₂ N ₄ Si |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 356.56 | 454.68 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) | <i>Cmc</i> 2 ₁ (36) |
| a [Å] | 12.2961(5) | 15.0851(7) |
| b [Å] | 9.6717(4) | 20.0947(9) |
| c [Å] | 17.5331(7) | 10.4054(5) |
| β [°] | 90.346(4) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 2085.07(15) | 3154.2(3) |
| Z | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.136 | 1.084 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.118 | 0.100 |
| <i>F</i> (000) | 768 | 1128 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.30 | 0.40 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.32 – 26.00 | 2.58 – 26.00 |
| Index-Breite | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21 | -18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12 |
| Gemessene Reflexe | 16546 | 20199 |
| Unabhängige Reflexe | 4074 (<i>R</i> _{int} = 0.0721) | 3223 (<i>R</i> _{int} = 0.0427) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4074 / 0 / 239 | 3223 / 1 / 190 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.000 | 0.993 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0397, <i>wR</i> 2 = 0.1018 | <i>R</i> 1 = 0.0504, <i>wR</i> 2 = 0.1372 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0543, <i>wR</i> 2 = 0.1050 | <i>R</i> 1 = 0.0594, <i>wR</i> 2 = 0.1415 |
| Absoluter Strukturparameter | | -0.16(18) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.323 und -0.265 | 0.580 und -0.266 |

4.4 Lithiierung des optisch aktiven Allylsilans (S)-161

Allyllithiumverbindungen stellen die kleinstmöglichen konjugationsstabilisierten Lithiumorganyle dar. Im Gegensatz zu Benzyl- oder Alkylolithiumverbindungen kommt es bei Allyllithiumverbindungen vom Typ **RR** bei der Reaktion mit Elektrophilen zur Bildung von Regioisomeren, da diese neben der α -Position auch die γ -Position der allylanionischen Einheit angreifen können (Schema 4.80).

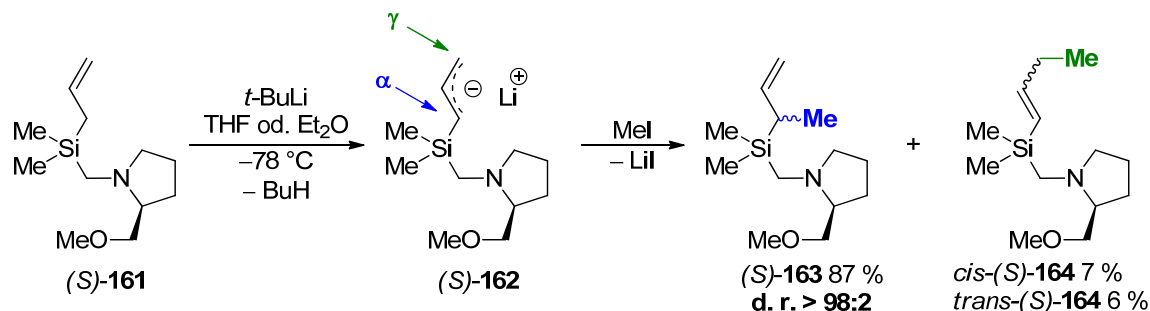


Schema 4.80 Strukturen substituiertes Allyllithiumspezies und Regioisomere der Reaktion mit Elektrophilen.

Ist die Allyleinheit in **RR** substituiert, so resultieren bei der Reaktion mit dem Elektrophil je nachdem, ob der Substituent *cisoid* oder *transoid* zur allylanionischen Einheit steht, entweder *E*- oder *Z*-konfigurierte γ -Isomere. Bei chiralen Allyllithiumverbindungen kommt im Fall der Bildung des α -Isomers auch prinzipiell noch die Frage der Diastereoselektivität hinzu. Die genaue Kenntnis der Struktur von Allyllithiumverbindungen ist also von großem Interesse, um Aussagen über ihre Reaktivität treffen zu können.

4.4.1 Zugrundeliegende Arbeiten von Chan et al.

Bereits 1989 wurde in der Arbeitsgruppe um Chan die Regio- und Stereoselektivität von Deprotonierungsreaktionen an Allylsilanen untersucht. So wurde nach der Deprotonierung des optisch aktiven Allylsilans (S)-**161** mit *sec*-Butyllithium in polaren Solventien wie THF oder Et₂O und anschließender Umsetzung mit Iodmethan neben der Bildung geringer Mengen der beiden durch γ -Substitution erhaltenen Stereoisomere nur ein Diastereomer des α -methylierten Isomers von (S)-**161** erhalten (Schema 4.81).^[182]



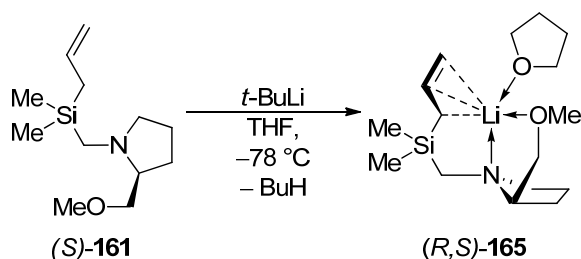
Schema 4.81 Deprotonierungs-/Methylierungssequenz am optisch aktiven Allylsilan (S)-161.

Bereits bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren 1-Iodhexan anstelle von Iodmethan als Elektrophil stellten *Chan et al.* eine merkliche Verringerung der α -Selektivität fest ($\alpha : \gamma_{\text{trans}} : \gamma_{\text{cis}} = 63 : 34 : 3$), jedoch keine Abnahme der Stereoselektivität bezogen auf die Ausbildung von nur einem möglichen α -Diastereomer, der Spezies (S)-163. Es konnten im Rahmen der Veröffentlichung allerdings weder Aussagen zur Struktur der metallierten Zwischenstufe noch Aussagen zur absoluten Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffzentrum des α -Isomers (S)-163 gemacht werden.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Lithiierung von (S)-161 ebenfalls vorgenommen. Hierbei wurde allerdings *tert*-Butyllithium als Base eingesetzt. Dennoch zeigte sich im Produkt nach der Umsetzung des lithiierten Intermediates ein ähnliches Isomerenmischungsverhältnis wie in der Originalveröffentlichung von *Chan*.

4.4.2 Lithiierung von (S)-161

In Anlehnung an die Literatur wurde die Deprotonierung von (S)-161 in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung von *tert*-Butyllithium durchgeführt (vgl. Schema 4.82). Nach Einengen der Reaktionslösung und Aufbewahrung über 30 d bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnten plättchenförmige Kristalle der Verbindung (R,S)-165 erhalten werden.



Schema 4.82 Darstellung von (R,S)-165 durch Deprotonierung von (S)-161 mit *tert*-Butyllithium in THF.

Die lithiierte Verbindung (R,S)-165 kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül.

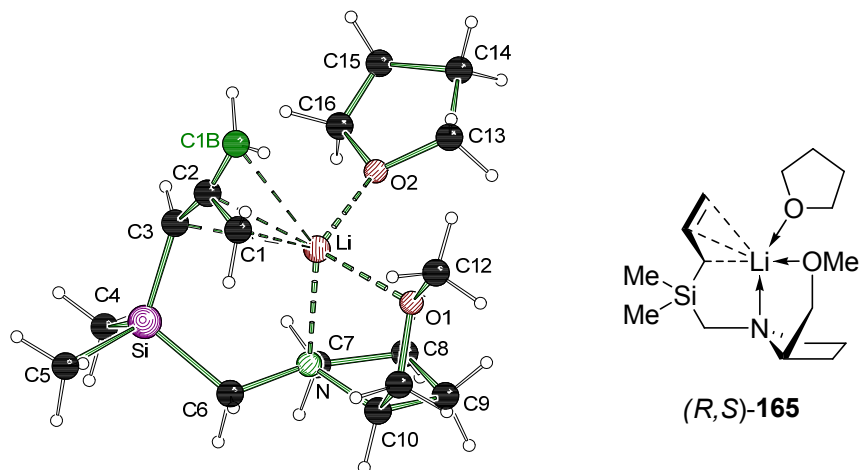


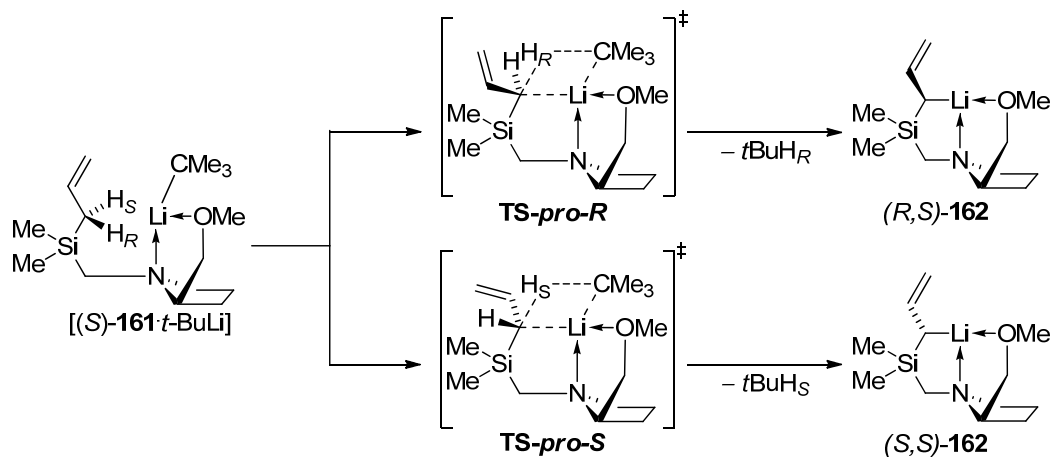
Abb. 4.40 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (R,S) -**165** im Kristall. Die Konfiguration des Lithiumzentrums ist nicht in die Benennung eingeflossen. Die fehlgeordnete Position von C1, C1B, ist grün markiert. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–Li 2.538(12), C2–C3 1.395(8), C2–Li 2.258(12), C3–Si 1.777(6), C3–Li 2.447(11), Li–N 2.111(9), Li–O1 2.095(10), Li–O2 1.942(8), Si–C3–Li 97.4(3), C3–C2–Li 80.4(4).

Das Lithiumzentrum in (R,S) -**165** ist durch Stickstoff- und Sauerstoffzentrum des SMP-Seitenarms sowie durch ein THF-Lösungsmittelmolekül koordiniert. Außerdem besteht eine η^3 -artige Koordination durch die anionische Allyleinheit. Die Reihenfolge der C–Li-Bindungslängen ist hierbei $\beta < \gamma < \alpha$ (C2–Li 2.26 Å < C1A–Li 2.36 Å < C3–Li 2.45 Å). Die größere C–C-Bindungslänge in der Allyleinheit ist zwischen α - und β -Kohlenstoff zu finden (C2–C3 1.40 Å), die Bindung zwischen β - und γ -Kohlenstoff ist deutlich kürzer und besitzt Doppelbindungscharakter (C1–C2 1.30 Å).

Die Allyleinheit ist zum Teil fehlgeordnet, was die Position des γ -Kohlenstoffs angeht: Während der Hauptanteil der Lage, C1A *cisoid* bezüglich des Siliciumzentrums angeordnet ist, ist auch ein Teil in der Lage C1B *transoid*. Das Besetzungsverhältnis zwischen den Lagen C1 und C1B wurde im Rahmen der Verfeinerung mit 70:30 angenommen. Im Hauptisomer, der *cis*-Form, kann C2 auf Grund des kurzen Kontakts zum Lithiumzentrum die (R) -Konfiguration zugeordnet werden. Der α -Kohlenstoff C3 besitzt in jedem Fall eindeutig ebenfalls (R) -Konfiguration. Letztendlich kann dem Lithiumzentrum selbst (R) -Konfiguration zugewiesen werden, wenn man die η^3 -koordinierende Allyleinheit als einen Substituenten betrachtet. Dieser Deskriptor wurde allerdings nicht bei der Benennung von (R,S) -**165** verwendet.

4.4.3 Quantenchemische Studien zur Lithiierung von (S) -**161**

DFT-Studien wurden durchgeführt, um die beobachtete Stereoselektivität der Lithiierung von (S) -**161** zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst die Aktivierungsenergien für die Abstraktion der beiden diastereotopen α -Protonen durch *tert*-Butyllithium als Base ausgehend vom monomeren Prälithiierungskomplex berechnet [(S) -**161**·*t*-BuLi] (Schema 4.83).



Schema 4.83 Schematischer Verlauf der Deprotonierung von (S)-161 mit *tert*-Butyllithium über zwei mögliche diastereotopie Übergangszustände bezüglich der Stereodifferenzierung am α -Kohlenstoff.

Hierbei müssen allerdings nicht nur zwei, sondern insgesamt vier Übergangszustände berücksichtigt werden, da wie in den oben gezeigten Kristallstrukturen ersichtlich die Stellung der Doppelbindung bezüglich des Lithiumzentrums auch in Betracht gezogen werden muss, da sich durch die Stellung der Doppelbindung und die im Produkt erfolgende mögliche η^3 -Koordination des Lithiumzentrums auch die Konfiguration des β -Kohlenstoffs einstellt und somit eine *cisoid*e bzw. *transoid*e Anordnung der Allyleinheit bezogen auf das Siliciumzentrum. Die möglichen Stereoisomere des lithiierten Allylsilans sind der besseren Übersichtlichkeit halber in Abb. 4.41 noch einmal separat schematisch dargestellt.

Anordnung der Allyl-Einheit

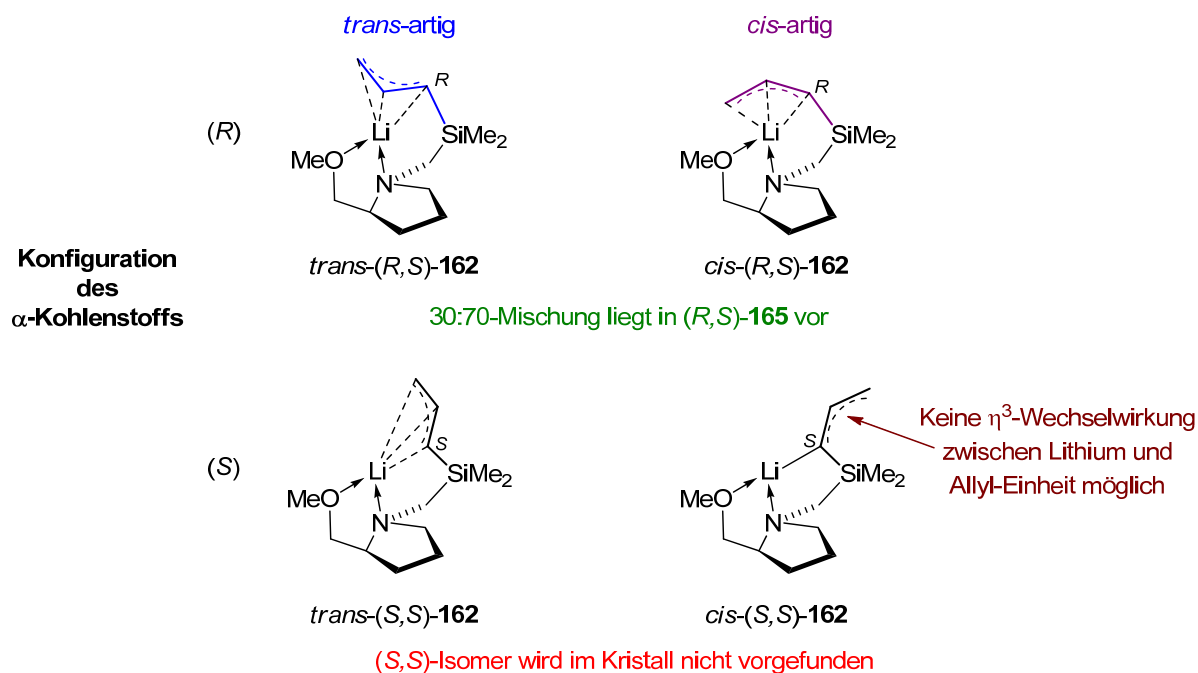


Abb. 4.41 Mögliche Stereoisomere des lithiierten Allylsilans 165.

Die quantenchemischen Studien zeigen, dass die beiden zur α -*R*-Konfiguration führende Übergangszustände **161-TS-*R,cis*** und **161-TS-*R,trans*** mit einer Aktivierungsenergie von 39 bzw. 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für eine Deprotonierungsreaktion energetisch sehr niedrig liegt. Weiterhin sind beide Übergangszustände energetisch deutlich gegenüber den zur *S*-Konfiguration führenden Übergangszuständen **161-TS-*S,trans*** [$E_{A(S,trans)} = 55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] und **161-TS-*S,cis*** [$E_{A(S,cis)} = 63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] bevorzugt (Abb. 4.42). Die Differenz von $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den beiden möglichen Sets von Übergangszuständen sollte unter kinetischen Bedingungen also für eine überaus selektive Bildung von nur einem α -Diastereomer, (*R,S*)-**165**, sorgen. Die quantenchemischen Studien bestätigen somit die experimentellen Befunde.

Die selektive Differenzierung der Konfiguration des β -Kohlenstoffs sollte bei einem Energieunterschied von nur $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den beiden in Frage kommenden Übergangszuständen **161-TS-*R,cis*** und **161-TS-*R,trans*** unter rein kinetischen Bedingungen allerdings nicht möglich sein.

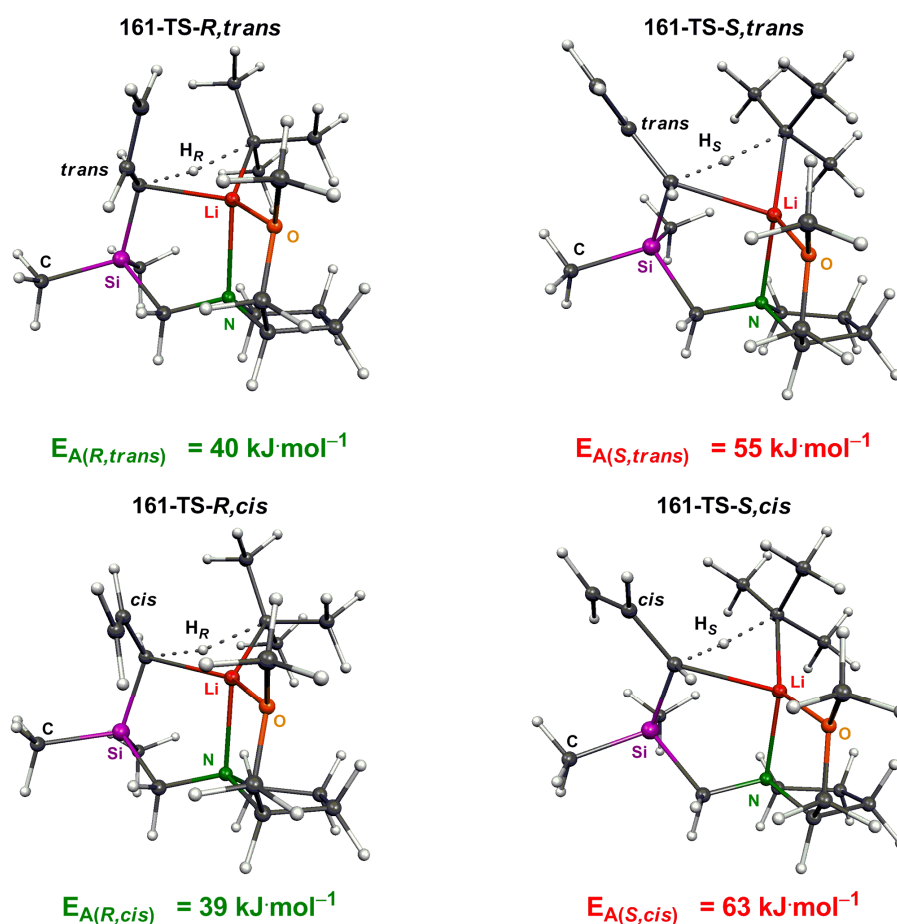
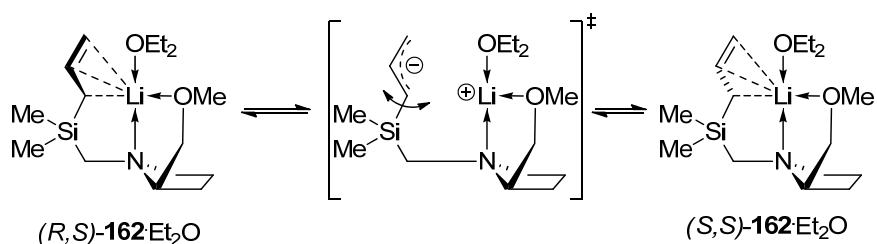


Abb. 4.42 Vergleich der vier diastereodifferenzierenden Übergangszustände der α -Deprotonierung von (*S*)-**161** mit *tert*-Butyllithium; M052X/6-31+G(d).

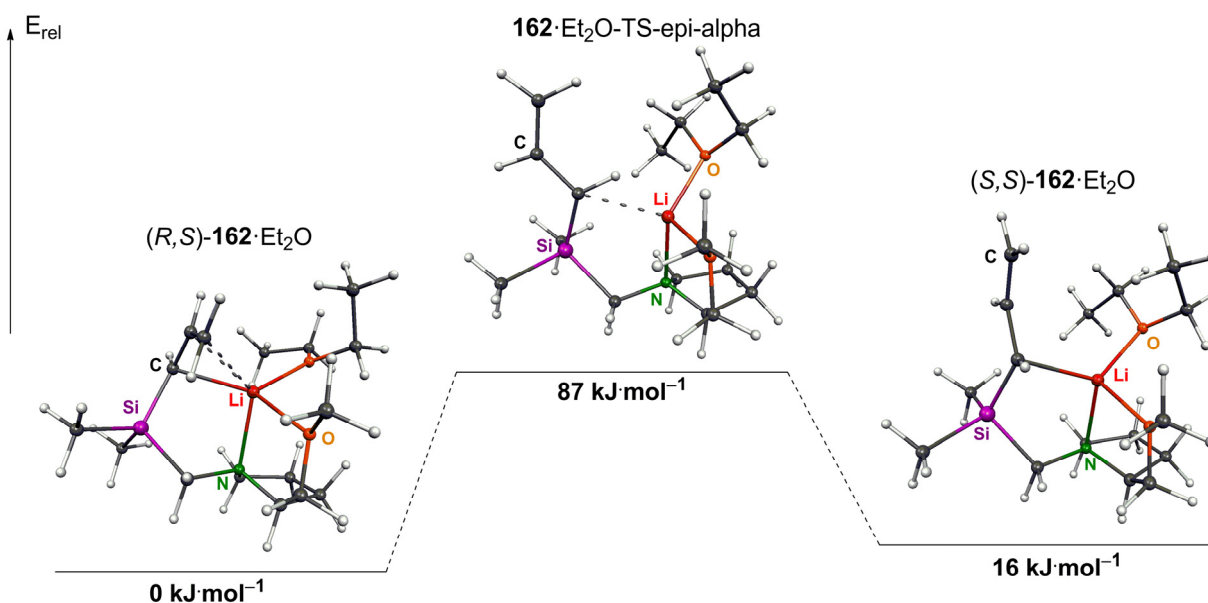
Neben der Selektivität der Deprotonierung unter kinetischen Bedingungen ist jedoch auch die Frage nach der Stabilität der Konfiguration in der lithiierten Spezies **162** von Interesse, da gegebenenfalls Epimerisierungsprozesse der unter kinetischen Bedingungen erfolgenden

Selektivität eventuell entgegenwirken könnten. Deshalb wurde die Aktivierungsbarriere für die Epimerisierung des Et_2O -Solvats **162**· Et_2O berechnet.



Schema 4.84 Mögliche Epimerisierung von $(R,S)\text{-162}$ zu $(S,S)\text{-162}$ im Beisein von Et_2O .

Für die Epimerisierung von $(R,S)\text{-162}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ zu $(S,S)\text{-162}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ wird eine Aktivierungsenergie von $87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ festgestellt, allerdings ist $(S,S)\text{-162}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ um $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger als das (R) -Isomer. Ein möglicher Grund für diesen schon recht hohen Energieunterschied bei diesem Diastereomerenpaar könnte in der Anordnung der Allyleinheit bezogen auf das Lithiumzentrum zu finden sein: Während bei $(R,S)\text{-162}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ die Allyleinheit sich derart ausrichtet, dass ein η^3 -artiger Kontakt zwischen C2 und C3 und dem Lithiumzentrum stattfinden kann, wird keine derartige Konformationsänderung und Koordination bei der errechneten Struktur des (S) -Isomers festgestellt (Schema 4.85).



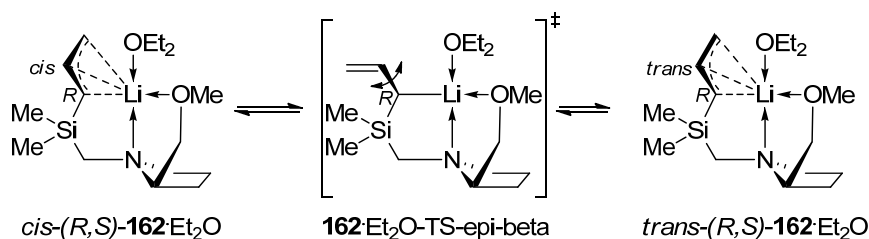
Schema 4.85 α -Epimerisierung von $(S)\text{-162}\cdot\text{Et}_2\text{O}$; M052X/6-31+G(d).

Aus den quantenchemischen Rechnungen zur Epimerisierung des lithiierten Allylsilans lässt sich also schließen, dass selbst beim Erwärmen in etherischen Lösungsmitteln auf Temperaturen, bei denen Epimerisierungsprozesse eintreten könnte, das Gleichgewicht der Stereoisomere immer noch deutlich auf der Seite des bereits unter kinetischen Bedingungen bevorzugt ausgebildeten Isomers $(R,S)\text{-162}$ Isomers liegen sollte.

Die quantenchemischen Untersuchungen zur Deprotonierung von (*S*)-**162** bezüglich der Ausbildung von nur einem α -Stereoisomer der lithiierten Spezies decken sich mit dem Experiment insoweit, als dass nach dem Abfangen der lithiierten Spezies mit einem Elektrophil auch nur ein mögliches α -Diastereomer vorgefunden wird. Die im Rahmen dieser Untersuchungen erhaltene Kristallstruktur des monomeren THF-Solvats (*R,S*)-**165**, enthalten dieses laut Rechnungen bevorzugt gebildete Stereoisomer (*R,S*)-**162** als Fragment.

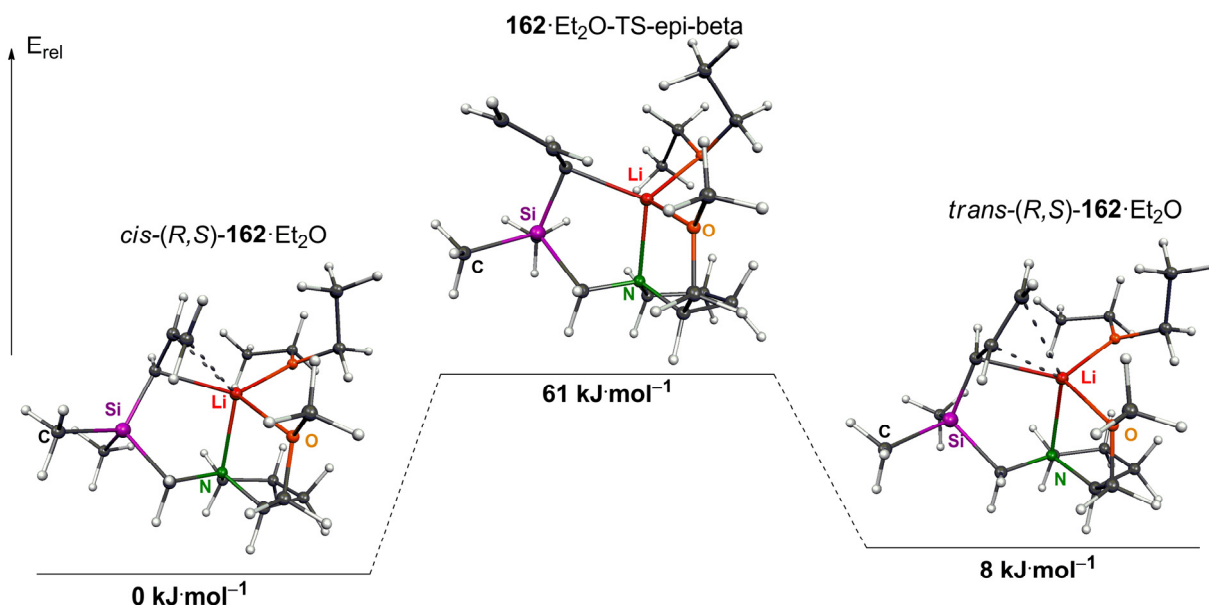
Neben der α -Stereo Selektivität der Lithiierung ist allerdings auch die Konfiguration und konfigurative Stabilität des β -Kohlenstoffs von Interesse: Da sich, wie in den beiden oben diskutierten Kristallstrukturen gezeigt, durchaus beide möglichen Epimere in den Strukturen auftauchen können, ist auch hier die Frage, welche der beiden möglichen Konfigurationen bevorzugt gebildet werden sollte, da sich hieraus die Stellung der Allyleinheit, also *cisoid* bzw. *transoid* bezüglich des Siliciumzentrums, ergibt.

Wie in Schema 4.86 gezeigt ist auch für die Interkonversion der beiden β -Epimere ineinander ein Übergangszustand vorstellbar, während dem die Konjugation der Allyleinheit aufgehoben wird und die sich drehende Doppelbindungseinheit zwischen γ - und β -Kohlenstoff intermediär senkrecht zum „carbanionischen“ Elektronenpaar am α -Kohlenstoff steht. Folglich wurden die Energien der beiden entsprechenden möglichen Epimere *cis*-(*R,S*)-**162** und *trans*-(*R,S*)-**162** berechnet; auf eine Betrachtung der beiden entsprechenden möglichen β -Epimere des (*S_α*)-Isomers wurde verzichtet, da sich bereits in den entsprechenden Übergangszuständen und Produktgeometrien aus den Rechnungen zur α -Deprotonierung und den Kristallstrukturen abzeichnete, dass die entsprechenden Diastereomere energetisch deutlich höher liegen.



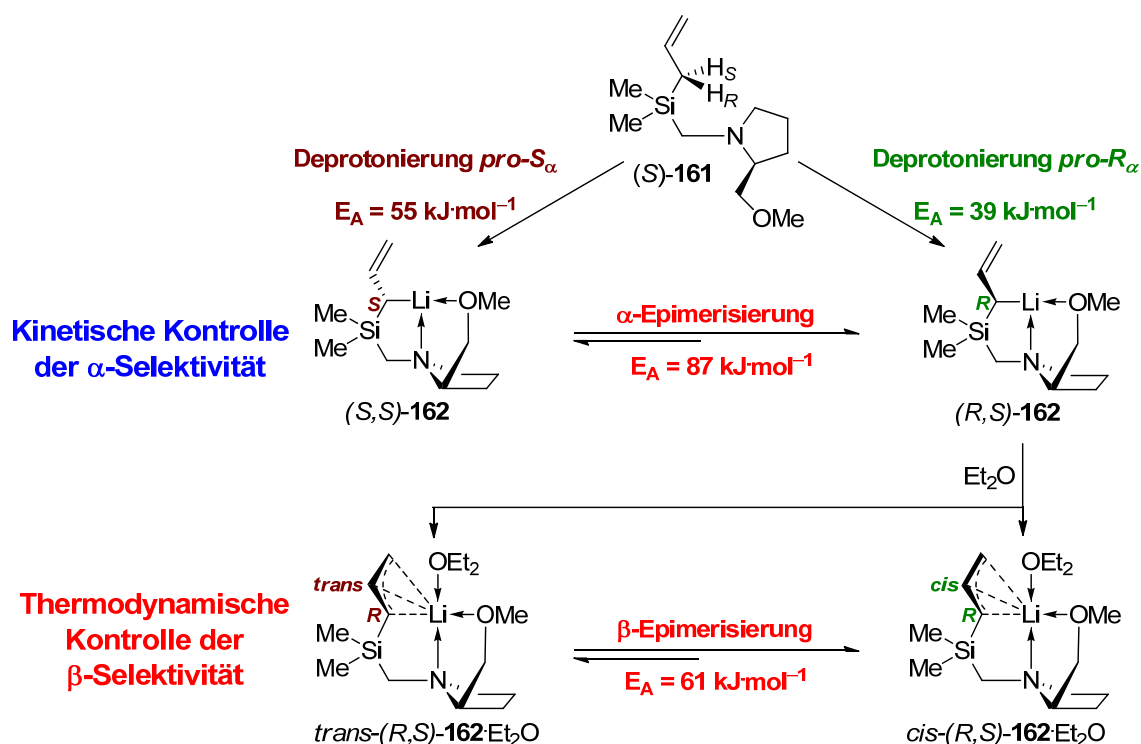
Schema 4.86 Mögliche Epimerisierung der Konfiguration des β -Kohlenstoff in der Spezies (*R,S*)-**162**·Et₂O.

Die Rechnungen zeigen zunächst, dass die Barriere für die Überführung der beiden β -Epimere ineinander mit $61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich günstiger als die entsprechende Konfigurationsänderung am α -Kohlenstoff ist und auch bei tiefen Temperaturen schon langsam ablaufen sollte (vgl. Schema 4.87). Auch hier zeigt sich gemäß den Rechnungen die deutliche Bevorzugung einer der beiden möglichen Konfigurationen: *cis*-(*R,S*)-**162**·Et₂O ist um $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber dem Epimer *trans*-(*R,S*)-**162**·Et₂O begünstigt. Das Gleichgewicht liegt also in etherischen Solventien auf der Seite der Spezies *cis*-(*R,S*)-**162**.



Schema 4.87 β -Epimerisierung von (*R,S*)-**162**·Et₂O; M052X/6-31+G(d).

Die quantenchemischen Studien zur Deprotonierung von (*S*)-**161** stützen die von *Chan et al.* gefundenen Trends in der Stereoselektivität der Lithiierung sowie der in der Kristallstruktur von (*R,S*)-**165** vorgefundenen Konfigurationen (Schema 4.88).



Schema 4.88 Zusammenfassung der Stereoselektivität der Lithiierung von (*S*)-**161** in etherischen Solventien.

Es wird unter kinetischen Bedingungen selektiv nur ein Diastereomer bezogen auf die Konfiguration des α -Kohlenstoffs gebildet, wobei allerdings keine Differenzierung zwischen

den beiden möglichen Konfigurationen am β -Kohlenstoff getroffen werden kann. Erst durch Epimerisierungsprozesse bei höheren Temperaturen in etherischen Lösungsmitteln kommt es auch am β -Kohlenstoff zur Anreicherung einer Konfiguration.

4.4.4 Reaktivität von (*R,S*)-**162** gegenüber Elektrophilen in polaren Lösungsmitteln

Die vorangegangenen Studien zeigen, dass die (*R*)-Konfiguration des α -Kohlenstoffs im lithiierten Allylsilan sehr selektiv sowohl unter kinetischen als auch thermodynamischen Reaktionsbedingungen einstellen lässt; die β -Konfiguration am nächsten Kohlenstoff lässt sich hingegen etwas schlechter kontrollieren. Im Folgenden sollte diskutiert werden, wie (*R,S*)-**162** mit einem Elektrophil reagieren könnte.

Das Experiment belegt, dass die α -Selektivität nur für kleine Elektrophile wie Iodmethan wirklich ausreichend hoch ist; schon bei Verwendung eines längeren und sterisch anspruchsvolleren Alkylhalogenids wie 1-Iodhexan nimmt der Anteil des α -Produkts ab, während das γ -Produkt bevorzugt gebildet wird. Dies macht genaue Studien schwierig.

Ein Wechsel des Elektrophils von Alkylhalogeniden zu Chlorsilanen oder Zinnchloriden resultiert vorangegangenen Studien im eigenen Arbeitskreis zufolge bei der Reaktion mit lithiierten Allylsilanen in einer drastischen Abnahme der α -Selektivität^[184] und ist damit ungeeignet für eine Aufklärung des stereochemischen Verlaufs am α -Kohlenstoffatom.

Eine genauere Betrachtung der elektronischen Verhältnisse in der lithiierten Spezies (*R,S*)-**162** kann dazu dienen, die bei der Reaktion mit einem Elektrophil auftretende Selektivität einzuschätzen (Abb. 4.43): Die Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals zeigt, dass für das silylierte Allylanion in (*R,S*)-**162**·Et₂O die an α - und γ -Kohlenstoff lokalisierten Orbitalkoeffizienten nahezu gleich groß sind. Die Isofläche des elektrostatischen Potentials zeigt, dass die negative Ladungsdichte bevorzugt am γ -Kohlenstoff lokalisiert ist.

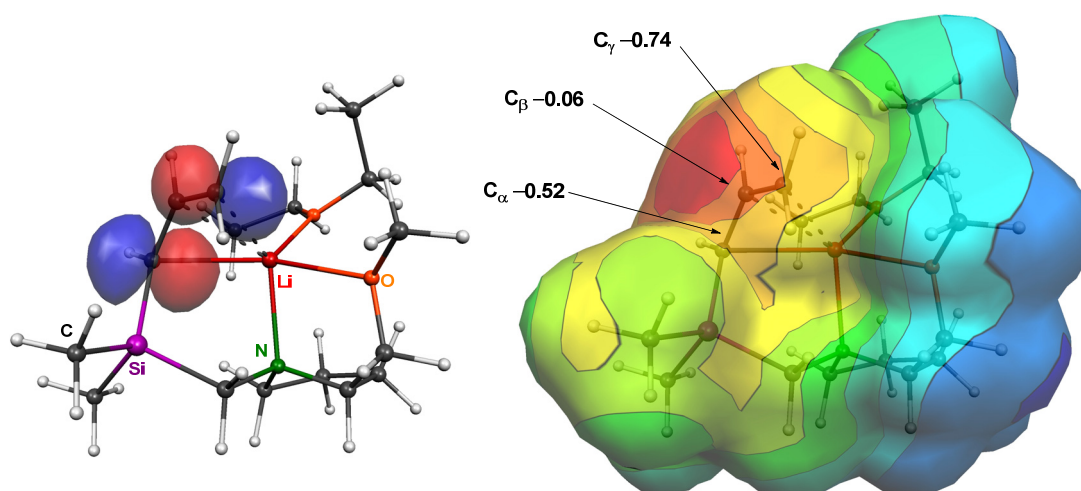
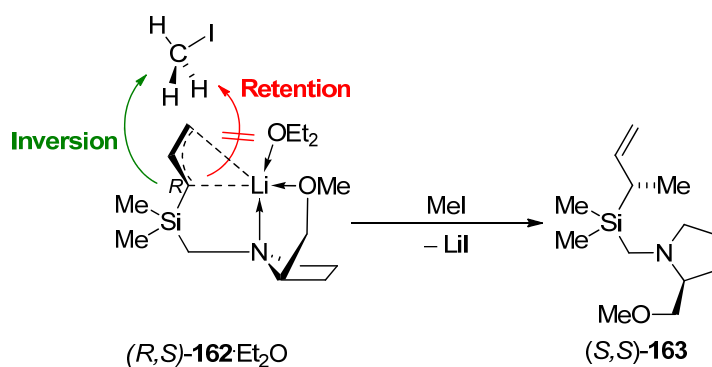


Abb. 4.43 Links: Darstellung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) in der Spezies (*R,S*)-**162**·Et₂O [B3LYP/6-31+G(d), *Cut-off* 0.065]. Rechts: Visualisierung des elektrostatischen Potentials von (*R,S*)-**162**·Et₂O sowie NBO-Ladungen der Kohlenstoffzentren der metallierten Allyleinheit [MEP (Conolly-Oberfläche, Sondenradius 1.6 Å); B3LYP/6-31+G(d); elektrostatisches Potential V [a. u.]: $V_{\max} = 0.0643$ $V_{\min} = -0.1327$].

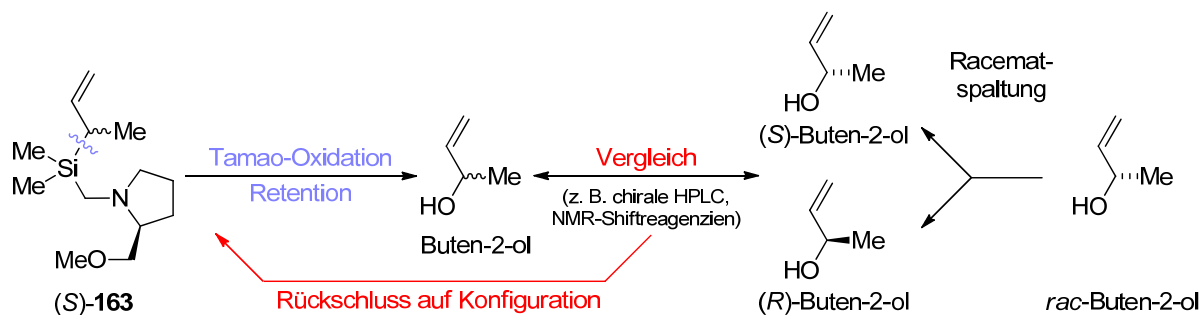
Bei zunehmender Größe des Elektrophils greift dieses also bevorzugt die besser zugängliche γ -Position und nicht die sterisch anspruchsvoller substituierte α -Position an. Wie in Abb. 4.43 dargestellt, ist die „Innenseite“ der Allyleinheit in (R,S) -**162**·Et₂O sterisch vollständig durch die Koordination des Lithiumzentrums und die damit verbundene Koordinationssphäre abgeschirmt. Am Lithium selbst ist keine freie Koordinationsstelle vorhanden, über die ein Elektrophil vorkoordinieren könnte. Generell wird bei Alkylhalogeniden keine solche Vorkoordination bei Substitutionsreaktionen an Lithiumalkyle mit einem planarisierten carbanionischen Zentrum diskutiert.^[36a,185]

Für die Reaktion von (R,S) -**162**·Et₂O mit Iodmethan lässt sich also gemäß Schema 4.89 eine elektrophile Substitution unter Inversion der Konfiguration am carbanionischen Kohlenstoffzentrum formulieren, bei der das Elektrophil unter Rückseitenangriff mit der lithiierten Allyleinheit reagiert. Diesem Mechanismus nach würde eine (S) -Konfiguration am methylierten α -Allyl-Kohlenstoff resultieren.



Schema 4.89 Modell für die stereoselektive α -Substitution von (R,S) -**162**·Et₂O mit Iodmethan unter Inversion der Konfiguration am metallierten Kohlenstoffzentrum.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es allerdings bislang nicht, die absolute Konfiguration am stereogenen α -Kohlenstoff des resultierenden methylierten Derivats (S) -**163** zu bestimmen – auf Grund der kleineren organischen Reste am Silan erwies sich das System als zu flexibel, um die Kristallinität der entsprechenden Derivate zu bewirken: Sowohl die Quaternisierung mittels Protonierung oder Alkylierung des SMP-Stickstoffs als auch die Umsetzung mit Boran resultierten nicht in einem kristallinen Derivat, aus dem die absolute Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden könnte. Eine weitere Möglichkeit, abseits kristallographischer Methoden die Konfiguration zu erhalten, besteht in der Abspaltung der Butenyl-Seitenkette durch oxidative Spaltung der Si–C-Bindung (*Tamao*-Oxidation); diese Transformation läuft unter Retention der Konfiguration am Kohlenstoffzentrum ab.^[90]



Schema 4.90 Mögliche Strategie zur Aufklärung der absoluten Konfiguration in (S)-163.

Das derart gebildete 1-Buten-2-ol unbekannter Konfiguration kann im Folgenden mit hoch enantiomerenangereicherten Proben bekannter Konfiguration^[186] verglichen werden, um Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration der durch Spaltung erhaltenen Probe zu erhalten. Derartige Studien wurden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.4.5 Stabilisierung eines trimeren *tert*-Butyllithium-Fragments durch (R,S)-162

Interessanterweise ist die Rückseite der Allyleinheit in (R,S)-165 komplett frei und bildet keine weiteren intermolekularen Kontakte aus, obwohl Allyllithium-Verbindungen dafür prädestiniert sind, über beide Seiten des elektronenreiche, planaren Allylanions Lithiumzentren zu koordinieren – wie in Abb. 4.43 dargestellt, besitzt neben dem α - auch der γ -Kohlenstoff der Allyleinheit einen beachtlichen Anteil am carbanionischen HOMO; die rückwärtigen Orbitalkoeffizienten sowohl am α - als auch am γ -Kohlenstoff sollten prinzipiell der Koordination eines weiteren metallorganischen Fragments zugänglich sein (Abb. 4.44).^[184,185] Mit einem definierten Abstand von ca. 2.5 Å zwischen α - und γ -Kohlenstoff handelt es sich bei der Rückseite der Allyleinheit potenziell um einen „zweizähigen“ neutralen 1,3-C,C-Donor, im Gegensatz zu häufig eingesetzten zweizähigen 1,4-Diamin-Donoren wie TMEDA oder (R,R)-TMCDA.

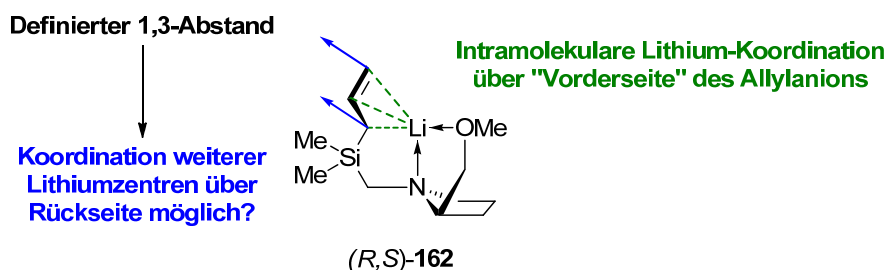
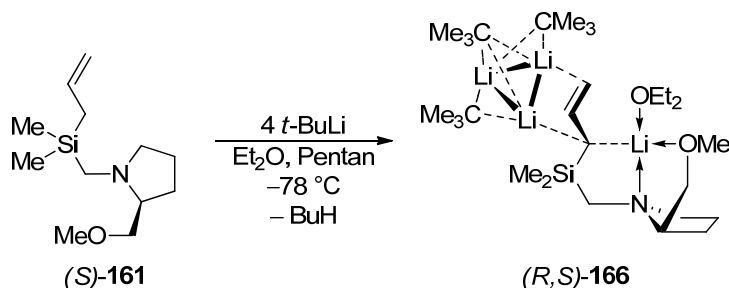


Abb. 4.44 Mögliche Koordination weiterer Metallzentren über die Rückseite des Allylanions in (R,S)-162.

Aus diesem Grund wurde im Folgenden die „Übertragung“ des Strukturfragments (R,S)-162 auf weitere lithiumorganische Bausteine untersucht. Die schlechte Löslichkeit von lithiiertem (S)-161 machte eine Aufklärung der Struktur in Abwesenheit koordinierender Additive im Experiment nicht möglich. Aus diesem Grund wurde an Stelle der Allyllithiumverbindung

selbst eine „externe“ Organolithiumspezies in Form von *tert*-Butyllithium hinzugegeben und die Reaktion an Stelle vom sehr polaren THF in etwas weniger polarem Et₂O durchgeführt. Demnach wurde im Experiment die Deprotonierung von (*S*)-**161** mit einem Überschuss an *tert*-Butyllithium in Et₂O bei –78 °C vorgenommen. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit Pentan konnten Kristalle der Verbindung (*R,S*)-**166** erhalten werden.



Schema 4.91 Darstellung von (*R,S*)-**166** durch Deprotonierung von (*S*)-**161** mit *tert*-Butyllithium im Überschuss in Et₂O/Pentan.

Das lithiierte Addukt kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁ aus Et₂O/Pentan. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung.

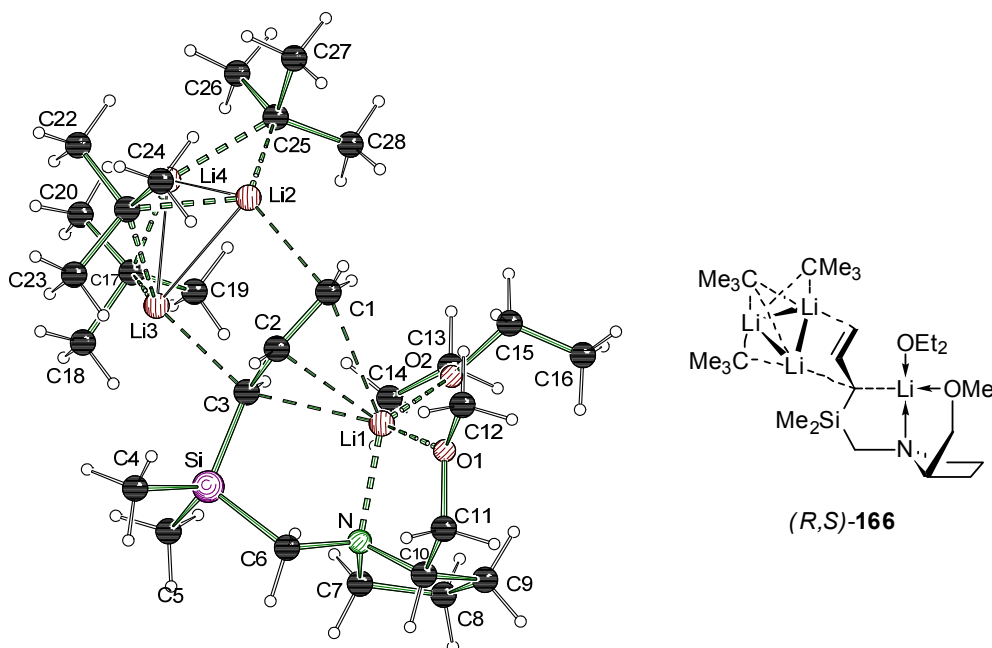


Abb. 4.45 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*R,S*)-**166** im Kristall. Die beiden roten Stereodeskriptoren sind nicht in die Benennung eingeflossen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2 1.355(3), C1–Li1 2.617(5), C1–Li2 2.247(5), C2–C3 1.417(4), C2–Li1 2.404(5), C3–Li1 2.472(4), C3–Li3 2.264(4), C3–Si 1.827(2), C17–Li2 2.189(4), C17–Li3 2.264(5), C21–Li2 2.173(5), C21–Li4 2.220(5), C25–Li4 2.166(5), C25–Li3 2.214(5), Li1–N 2.126(4), Li1–O1 1.993(4), Li1–O2 1.985(4), Li2–Li4 2.350(6), Li2–Li3 2.707(5), Li3–Li4 2.382(6), C1–C2–Li3 108.06(19), C2–C1–Li2 97.41(19), C2–C1–Li1 65.80(16), Li2–Li4–Li3 69.78(18), Li4–Li3–Li2 54.55(15), Li4–Li2–Li3 55.67(15), Si–C3–Li1 97.81(13).

Es handelt sich bei (*R,S*)-**166** um das Addukt des Et₂O-Solvats des lithiierten Allylsilans (*R,S*)-**162** an ein trimeres *tert*-Butyllithiumfragment, welches über die Rückseite der Allyleinheit des lithiierten Silans stabilisiert wird, also nominell um das Aggregat des Fragments (*R,S*)-**162**·Et₂O und einer trimeren (*t*-BuLi)₃-Einheit.

Das Lithiumzentrum Li1 wird ähnlich wie im THF-Solvat (*R,S*)-**165** durch die Stickstoff- und Sauerstoffzentren des SMP-Seitenarms des Allylsilans sowie den Sauerstoff eines zusätzlichen Et₂O-Moleküls aus dem Lösungsmittel koordiniert. Auch in (*R,S*)-**166** besteht eine η³-artige Koordination von Li1 durch die Allylgruppe. Die Bindungslängen fallen insgesamt auf Grund der zusätzlichen unten beschriebenen Überkappung der Allyleinheit jedoch deutlich länger aus. Der Gang der Kohlenstoffkontakte ist im Gegensatz zur obigen Allyllithium-Verbindung β < α < γ [(*R,S*)-**165**: C2–Li 2.404(5) Å < C1A–Li 2.472(4) Å < C3–Li 2.617(5) Å]. Mit 2.617(5) Å ist der Abstand des Lithiums zum γ-Kohlenstoff der Allyleinheit also am längsten, allerdings immer noch im für η³-gebundene Allyllithiumverbindungen diskutierten Bereich.^[183] Die C–C-Bindungslängen innerhalb der Allyleinheit weichen um etwa 6 pm voneinander ab; die Bindung zwischen C1 und C2 besitzt mit 1.355(3) Å echten Doppelbindungscharakter, während die Bindung zwischen C2 und C3 mit 1.417(4) Å deutlich aufgeweitet ist (C–C in Benzol: 1.39 Å).

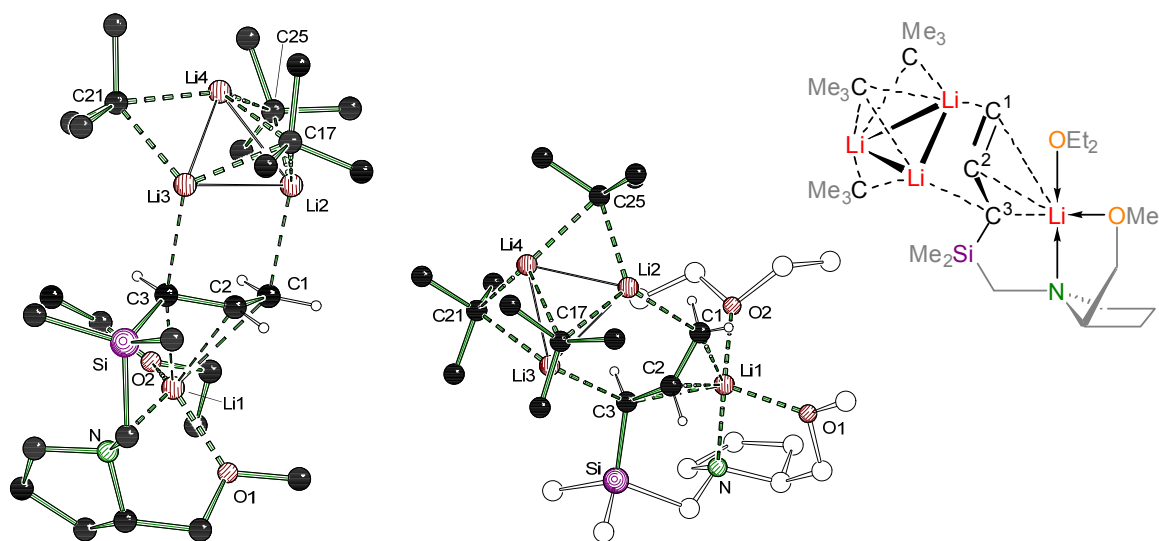


Abb. 4.46 Weitere Ansichten des zentralen Strukturmotivs von (*R,S*)-**166**.

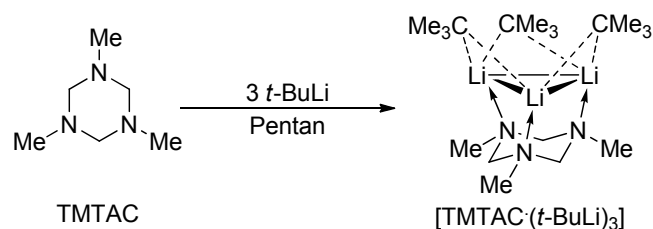
Die „carbanionische“ Einheit um C3 (bestehend aus C3, C2, H3 und Si) ist mit einer Winkelsumme von 356.2° nicht komplett planar, sondern leicht pyramidalisiert. Bemerkenswert ist, dass auf Grund der η³-artigen Koordination von Li1 die Pyramidalisierung hierbei nicht in Richtung des intramolekular durch den SMP-Henkel koordinierten Li1-Zentrums zeigt, sondern zu der (*t*-BuLi)₃-Einheit, die von der Rückseite der Allyleinheit koordiniert wird. Dies spiegelt sich in einer merklich kürzeren C3–Li3-Bindungslänge von 2.264(4) Å verglichen mit dem C3–Li1-Abstand von 2.472(4) Å wieder. Bei ausschließlicher Berücksichtigung der nächsten vier Nachbarn H3, Li3, C2 und Si besitzt C3 gemäß der *Cahn-Ingold-Prelog*-Nomenklatur (*S*)-Konfiguration, allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit die

Konfiguration des Grundkörpers (*R,S*)-**162** beibehalten, in dem die Rückseite der Allyleinheit nicht überkappt ist. Dem Lithiumzentrum kann formal (*R*)-Konfiguration zugewiesen werden, wobei dieser Deskriptor, wie bereits bei der Vorgänger-Verbindung, ebenfalls nicht in der Bezeichnung von (*R,S*)-**166** berücksichtigt wurde.

Wie bei (*R,S*)-**165** kann auf Grund des Kontakts zu Li1 dem β -Kohlenstoff C2 eine Konfiguration zugeordnet werden, obwohl sich keinerlei Tendenz zur Pyramidalisierung zeigt – die Winkelsumme der drei kovalenten Substituenten von C2 (H2, C1 und C3) beträgt genau 360°. Im Gegensatz zu (*R,S*)-**165** ist allerdings die Allyleinheit bezogen auf das Siliciumzentrum nicht *cis*-, sondern *trans*-artig konfiguriert. C2 besitzt folglich formal nicht (*R*)- sondern (*S*)-Konfiguration, was aber wie oben diskutiert nicht in den Stereodeskriptoren berücksichtigt wurde.

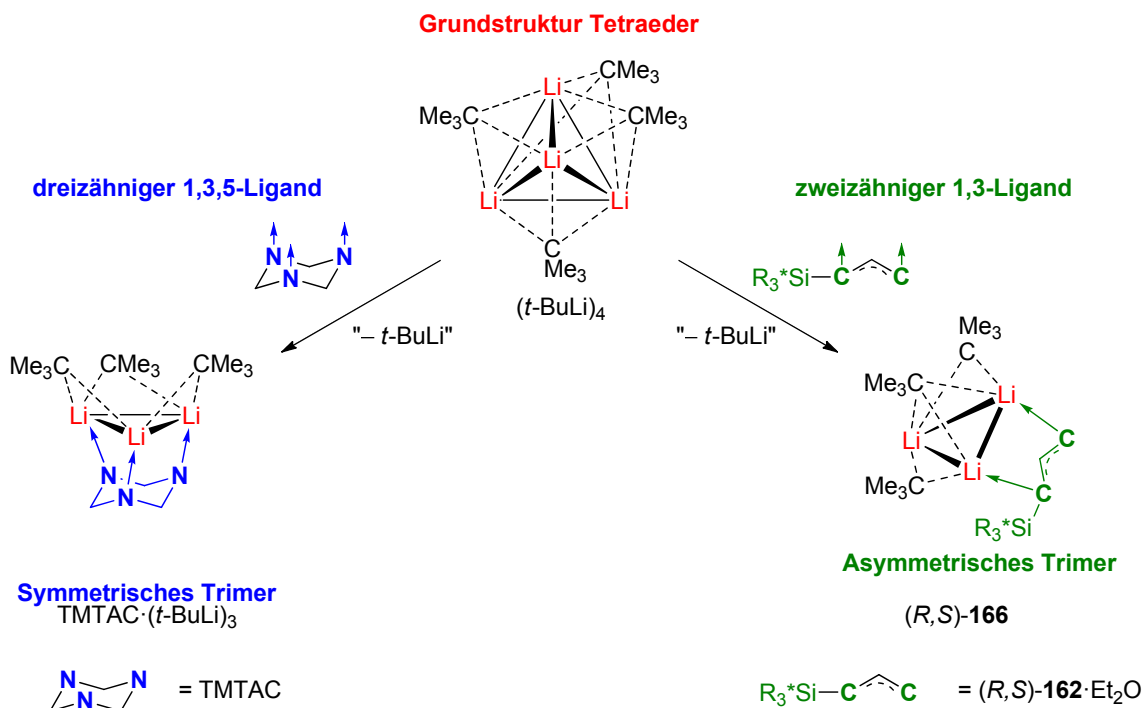
Die Allylfunktion des Silans ist rückseitig von einer (*t*-BuLi)₃-Einheit überkappt, was sich neben dem C3–Li3-Kontakt in einem weiteren Kontakt zwischen C1 und Li2 von 2.247(5) Å widerspiegelt. Der β -Kohlenstoff C2 ist mit einem Abstand von 2.741(5) Å (zu Li2) bzw. 2.770(5) Å (zu Li3) im Vergleich deutlich weiter von der Li2–Li3-Kante entfernt.

Die Struktur der (*t*-BuLi)₃-Komponente von (*R,S*)-**166** ergibt sich formal aus dem Grundkörper des bekannten (*t*-BuLi)₄-Tetraeders durch Entfernung einer *tert*-Butyllithiumeinheit: Die Oberseite des verbleibenden Li₃-Dreiecks wird von einem *tert*-Butylanion überkappt, während die beiden anderen *tert*-Butyleinheiten jeweils eine Kante des Dreiecks überbrücken. Die letzte Kante wird durch die Koordination an die Allyleinheit abgeschirmt. Dies zeigt sich auch in einer deutlichen Aufweitung des entsprechenden Abstands Li2–Li3 auf 2.707(5) Å im Vergleich zu den anderen beiden Kanten [Li2–Li4 = 2.350(6) Å, Li3–Li4 = 2.382(6) Å] sowie dem (*t*-BuLi)₄-Grundkörper [Li–Li = 2.383(9)-2.431(8) Å].^[6b] Diese Aufweitung lässt sich durch die Möglichkeit der Allylfunktion, die beiden Lithiumzentren über zwei verschiedene Kohlenstoffzentren mit carbanionischem Charakter – α - und γ - Kohlenstoff – zu koordinieren, während ein *tert*-Butylanion nur ein Brückenkopfcabanion stellt. Mit diesem ungewöhnlichen Strukturmotiv ist (*R,S*)-**166** ein seltener Vertreter, der die Koordination eines Liganden an eine (*t*-BuLi)₃-Einheit beinhaltet bzw. überhaupt eine trimere Alkylolithium-Einheit stabilisiert. Es existiert in der Literatur nur eine weitere Verbindung, welche ein ähnliches Fragment aufweist: V. H. Gessner gelang es im eigenen Arbeitskreis durch Umsetzung des Liganden 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) mit einem Überschuss an *tert*-Butyllithium, das Aggregat [TMTAC·(*t*-BuLi)₃] strukturell zu charakterisieren (Schema 4.92).^[27c]



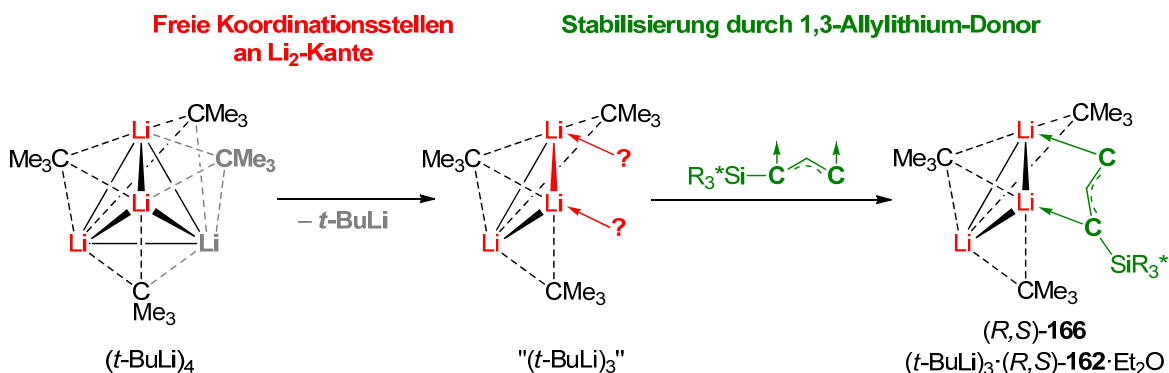
Schema 4.92 Darstellung des Addukts [TMTAC·(*t*-BuLi)₃] durch V. H. Gessner.

Wegen der C_3 -Symmetrie und Dreizähnigkeit des Liganden TMTAC zeichnet sich $[\text{TMTAC} \cdot (t\text{-BuLi})_3]$ im Gegensatz zu (R,S) -**166** jedoch durch eine symmetrische Anordnung der $(t\text{-BuLi})_3$ -Einheit über dem Triazin-Grundgerüst aus, d. h. jede der drei *tert*-Butyleinheiten überspannt jeweils eine Kante des Li_3 -Dreiecks, welches von der anderen Seite komplett durch den dreizähligen Liganden koordiniert wird (Schema 4.93).



Schema 4.93 Gegenüberstellung von symmetrischer (links) und asymmetrischer (rechts) Trimerbildung von *tert*-Butyllithium ausgehend vom Tetramer-Grundkörper mit den beiden Liganden TMTAC und (R,S) -**162**·Et₂O.

In (R,S) -**166** liegt jedoch ein asymmetrisches Trimer vor. Die Struktur ermöglicht einen Blick in den Deaggregationsprozess von tetramerem *tert*-Butyllithium: Durch die formale Entfernung einer *t*-BuLi-Einheit aus dem Grundkörper $[\text{t-BuLi}]_4$ resultiert ein nur unvollständig durch die drei verbleibenden *tert*-Butylanionen koordiniertes Li_3 -Dreieck, das an einer Kante zwei offene Koordinationsstellen besitzt (Schema 4.94).



Schema 4.94 Bildung des stabilisierten $(t\text{-BuLi})_3$ -Trimers in (R,S) -**166**.

Diese Koordinationslücke kann durch die 1,3-Donoreigenschaften der Rückseite des Allylfragments von (R,S) -**162**·Et₂O geschlossen werden, so dass das stabile Aggregat (R,S) -**166** gebildet wird. (R,S) -**162**·Et₂O stabilisiert somit im Gegensatz zum gesättigten 1,3,5-Liganden TMTAC direkt das aus dem tetraedrischen Grundkörper hervorgehende $(t\text{-BuLi})_3$ -Fragment, ohne dass dieses eine Reorganisation eingehen muss: Die Überkappung der Li₃-Fläche durch ein *tert*-Butylanion bleibt in (R,S) -**166** erhalten, während sie in [TMTAC·(*t*-BuLi)₃] durch die zusätzliche Koordinationsstelle des Liganden bereits aufgehoben ist. Die Struktur (R,S) -**166** stellt somit eine neue Zwischenstufe der Deaggregation eines tetrameren Lithiumalkyls zu einer trimeren Spezies dar.

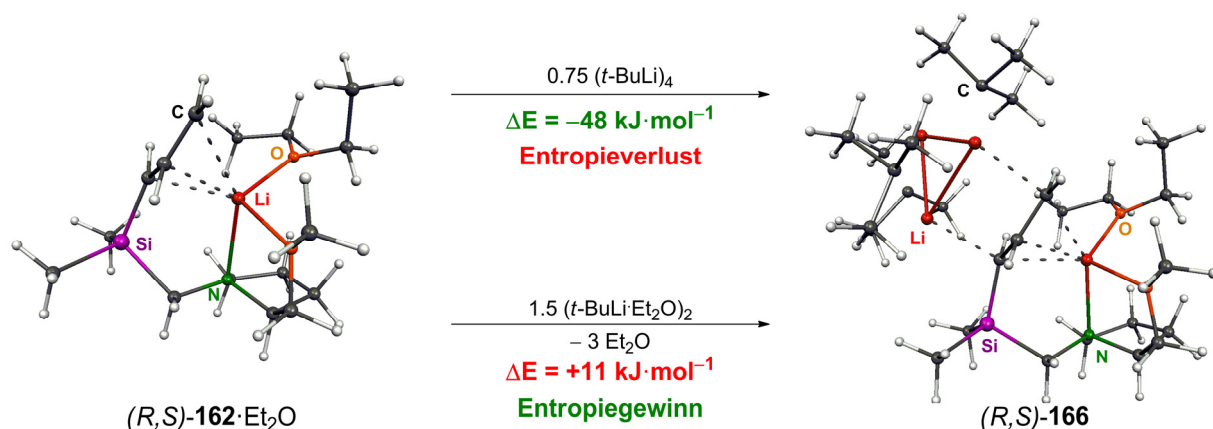
Tab. 4.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,S) -**165** und (R,S) -**166**.

| Verbindung | (R, S) - 165 | (R,S) - 166 |
|---|---|--|
| Empirische Formel | C ₁₆ H ₃₂ LiNO ₂ Si | C ₂₈ H ₆₁ Li ₄ NO ₂ Si |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 305.46 | 499.63 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ (4) | <i>P</i> 2 ₁ (4) |
| a [Å] | 8.818(3) | 10.3460(6) |
| b [Å] | 10.575(2) | 14.0324(6) |
| c [Å] | 10.268(4) | 12.3830(7) |
| β [°] | 98.67(4) | 107.526(6) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1783.91(19) | 1714.31(15) |
| Z | 2 | 2 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.066 | 0.968 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.127 | 0.089 |
| <i>F</i> (000) | 392 | 556 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.20 | 0.20 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.01 – 27.00 | 2.51 – 27.00 |
| Index-Breite | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15 |
| Gemessene Reflexe | 10120 | 19358 |
| Unabhängige Reflexe | 3990 (<i>R</i> _{int} = 0.0711) | 6739 (<i>R</i> _{int} = 0.0366) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 3990 / 1 / 209 | 6739 / 1 / 355 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.002 | 1.008 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0780, <i>wR</i> 2 = 0.1611 | <i>R</i> 1 = 0.0480, <i>wR</i> 2 = 0.1083 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.1525, <i>wR</i> 2 = 0.1764 | <i>R</i> 1 = 0.0701, <i>wR</i> 2 = 0.1128 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.2(3) | -0.01(12) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.416 und -0.276 | 0.490 und -0.266 |

4.4.6 Quantenchemische Berechnungen zur Struktur von (*R,S*)-166

Das Strukturmotiv von (*R,S*)-166 ist nicht nur ungewöhnlich, sondern auf den ersten Blick auch verwunderlich, da die Kristallstruktur aus einem Lösungsmittelgemisch von Et₂O und Pentan erhalten wurden. Der Einbau eines (*t*-BuLi)₃-Fragments in die Kristallstruktur ist insofern unerwartet, als dass *tert*-Butyllithium in Et₂O eigentlich als Dimer vorliegt.^[6b] Bei Hinzufügen eines weiteren „Liganden“ wie des lithiierten Allylsilans 162 rechnet man also zunächst nicht damit, dass statt einer dimeren eine trimere *tert*-Butyllithium-Spezies entstehen könnte – statt eines formellen „Anstieg“ des *tert*-Butyllithium-Aggregationsgrades sollte im Beisein eines neuen Liganden also entweder keine Beeinflussung oder eine „Verringerung“ (d.h. die Ausbildung eines unsymmetrischen *tert*-Butyllithium-Dimers oder einer monomeren Spezies) des Aggregationsgrades festgestellt werden.

Um diese Fragestellung genauer zu untersuchen, wurden Berechnungen zum Aggregations- und Deaggregationsverhalten des lithiierten Allylsilan-Grundkörpers (*R,S*)-162 bezogen auf die Ausbildung des komplexen Aggregats (*R,S*)-166 durchgeführt. Auf Grund der Größe von (*R,S*)-166 wurde bei den Berechnungen auf die Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen verzichtet.



Schema 4.95 Bildung von (*R,S*)-166 ausgehend von (*R,S*)-162·Et₂O und (*t*-BuLi)₄ (oben) bzw. (*t*-BuLi·Et₂O)₂ (unten); M052X/6-31G(d).

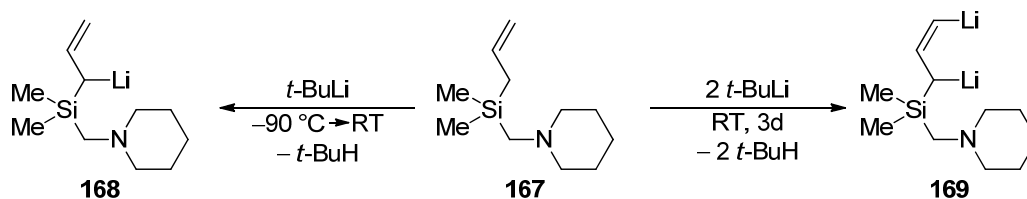
In unpolaren Solventien wie Pentan liegt *tert*-Butyllithium als tetrameres (*t*-BuLi)₄, in Et₂O hingegen als dimeres (*t*-BuLi·Et₂O)₂ vor. Es wurden deshalb die Energieumsätze für den Aufbau von (*R,S*)-166 ausgehend von beiden Aggregaten mit (*R,S*)-162·Et₂O berechnet (vgl. Schema 4.95).

Es zeigt sich, dass die Deaggregation des (*t*-BuLi)₄-Tetraeders durch (*R,S*)-162·Et₂O zwar unter leichtem Entropieverlust, aber auch unter Energiegewinn ($\Delta E = -48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) verläuft, also energetisch deutlich begünstigt ist. Hingegen ergibt sich für den analogen Deaggregationsprozess von (*t*-BuLi·Et₂O)₂ durch das lithiierte Allylsilan ein Energieverlust ($\Delta E = +11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Energetisch gesehen erscheint die Bildung von (*R,S*)-166 ausgehend von (*t*-BuLi·Et₂O)₂ also zunächst ungünstig. Allerdings verläuft die Bildung unter Freisetzen von Solvens-Molekülen, ist also im Gegensatz zur vorhergehenden Reaktion entropisch

begünstigt, was möglicherweise die schwache Endothermie der Bildung ausgleichen kann. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass *(R,S)*-**166** tatsächlich eher eine Zwischenstufe der Deaggregation des *t*-BuLi-Tetramers durch *(R,S)*-**166** darstellt und nicht von diesem mit Hilfe dimerer $(t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_2$ -Einheiten aufgebaut wird.

4.4.7 Berechnungen zur Dilithiierung von *(S)*-**161**

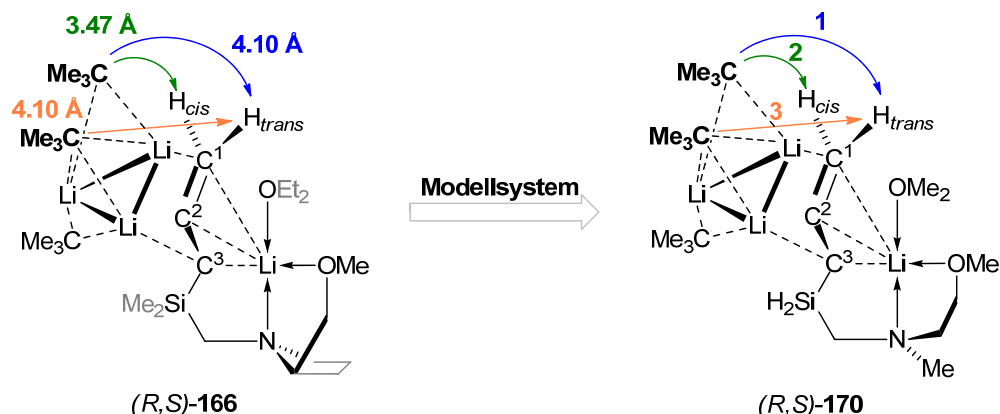
In der eigenen Arbeitsgruppe wurde durch *K. Lehmen* bereits in der Vergangenheit das Deprotonierungsverhalten des achiralen Allyldimethyl(piperidinomethyl)silan **167** untersucht. Die monolithiierte Spezies **168** lässt sich durch Metallierung des Silans mit äquimolaren Mengen an *tert*-Butyllithium in Pentan erhalten und liegt kristallin als Tetramer vor. Weiterhin gelang es *Lehmen* außerdem, durch die Umsetzung von **167** mit einem Überschuss *tert*-Butyllithium und anschließender Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über mehrere Tage, die dilithiierte Spezies **169** zu erhalten. Die Verbindung **169** liegt im Festkörper als Hexamer vor und zeichnet sich ungewöhnlicherweise durch eine zweifach metallierte Allyleinheit aus. Sie ist damit bis heute der einzige strukturell charakterisierte Vertreter einer 1,3-dilithiierten Allyleinheit.^[184]



Schema 4.96 Mono- (links) und Dilithiierung von **167** in Gegenwart von 1 bzw. 2 Äq. *tert*-Butyllithium.

Ungeklärt blieb jedoch die Frage, über welche Spezies eine solche zweite Lithiierung ablaufen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deswegen untersucht, inwiefern die ungewöhnliche Struktur *(R,S)*-**166** als Ausgangsverbindung für eine monolithiierte Allyllithium-Spezies dienen könnte, die eine zweite Lithiierung an der Allylgruppe eingeht.

Ein wichtiger Teil des Strukturmotivs von *(R,S)*-**166**, die Überkappung der Allylgruppe durch eine $(t\text{-BuLi})_3$ -Einheit, erscheint zunächst als interessanter Ausgangspunkt für eine mögliche zweite Lithiierung der Allylseitenkette. Die Koordination bringt zwei *tert*-Butylgruppen in relative Nähe zu den beiden endständigen Protonen an C1, dem terminalen Kohlenstoff der Allyleinheit. Zum *cis*-ständigen Proton beträgt die Distanz vom „carbanionischen“ C25 3.47 Å. Das *trans*-ständige Proton hat sowohl zu C25 als auch zum ebenfalls carbanionischen C17 eine Entfernung von 4.10 Å. Im Folgenden wurden anhand einer modellhaft vereinfachten Struktur von *(R,S)*-**166**, dem System *(R,S)*-**170**, Rechnungen zur Abstraktion der beiden Protonen durch die beiden *tert*-Butyleinheiten durchgeführt (vgl. Schema 4.97).



Schema 4.97 Links: „Kürzeste Abstände“ zwischen den carbanionischen Zentren der *tert*-Butylgruppen und den endständigen Protonen $H_{1_{cis}}$ und $H_{1_{trans}}$ des γ -Allylkohlenstoffs in (R,S)-166; rechts: Betrachtete Deprotonierungsreaktionen im Modellsystem (R,S)-170.

Für die drei berechneten Deprotonierungsreaktionen werden Aktivierungsenergien von $135\text{-}144\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet (vgl. Abb. 4.47).

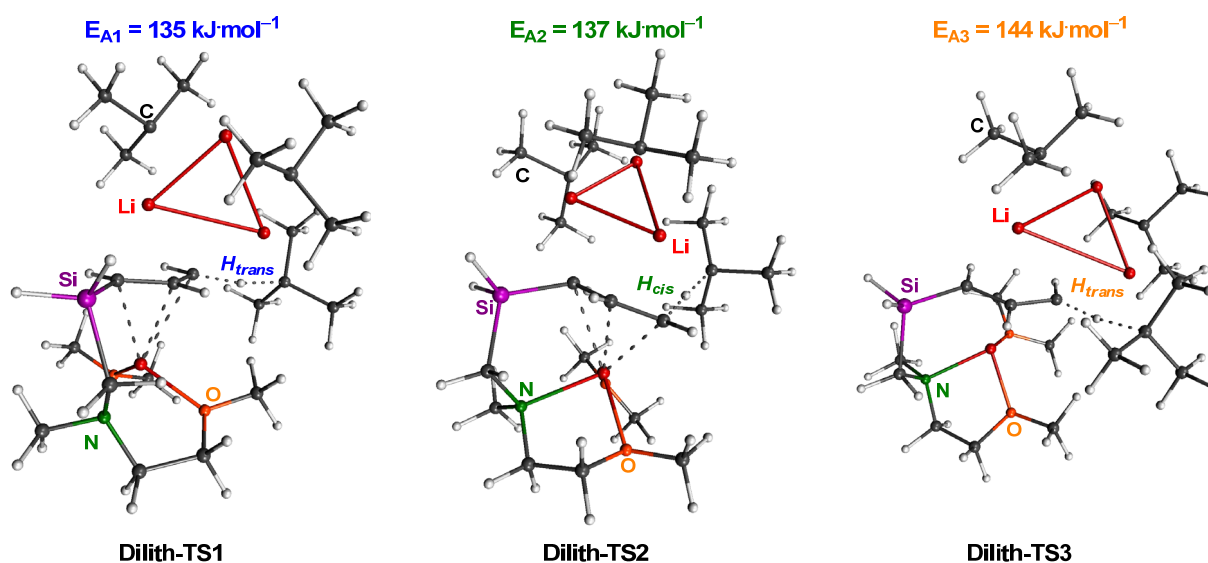


Abb. 4.47 Geometrien und Aktivierungsenergien der drei berechneten Übergangszustände zur Lithiierung von (R,S)-170; M052x/6-31+G(d).

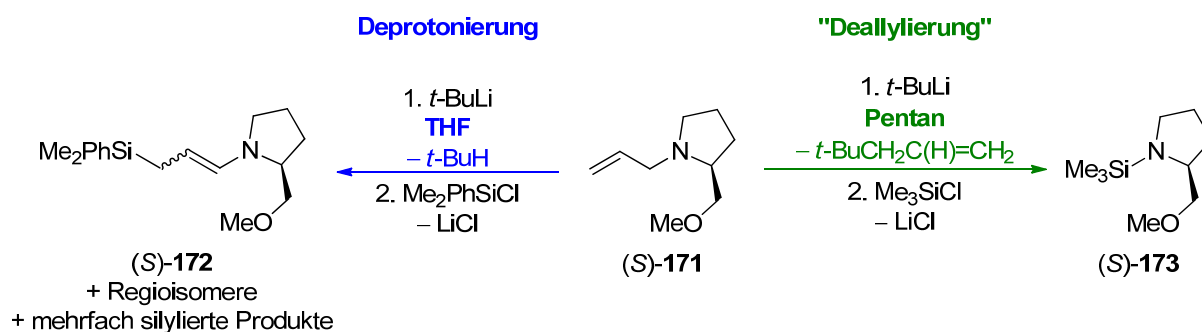
Die beiden etwas niedrigeren Reaktionsbarrieren werden für die beiden Reaktionspfade erhalten, an denen die überbrückende *tert*-Butyleinheit um C17 beteiligt ist, die höchste Energie wird für die Deprotonierung durch die überlappende *tert*-Butyleinheit errechnet. Es zeigt sich somit, dass die Barrieren für die Abstraktion der Allyl-Protonen für diese berechneten Reaktionspfade sehr hoch sind und somit die praktische Reaktivität im Experiment nicht widerspiegeln. Eine Reaktion mit einer Aktivierungsbarriere von deutlich über $130\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ läuft erst bei Temperaturen ab, die für die Handhabung von Lithiumorganyle in polaren Lösungsmitteln in keine Rolle mehr spielen, da hier schon

Nebenreaktionen wie Etherspaltung für die Zersetzung des Substrats über andere Wege sorgen sollten. Dies zeigt sich auch in der Energie der für die drei Deprotonierungen errechneten jeweiligen Produkte, welche im Vergleich zur berechneten Eduktstruktur (*R,S*)-**170** allesamt positive Energien aufweisen. Dies ist wahrscheinlich unter anderem auf die sinkende Stabilisierung der über der Allylgruppe angeordneten Li_3 -Einheit durch den Verlust der *tert*-Butyleinheit, welche für die Deprotonierung verantwortlich ist, zurückzuführen.

Die Rechnungen deuten somit darauf hin, dass eine intramolekulare zweite Deprotonierung der Allyleinheit in (*R,S*)-**166** durch die koordinierten *tert*-Butylgruppen eher auszuschließen ist. Dies deckt sich mit experimentellen Befunden, in denen auch nach Aufbewahrung von (*S*)-**161** mit *tert*-Butyllithium im Überschuss in Pentan über mehrere Tage bei Raumtemperatur keine Mehrfachlithiierung des Silans festgestellt wurde. Über die Struktur von monolithiertem Allylsilan (*S*)-**161** in unpolaren Solventien konnte wegen der schlechten Löslichkeit der metallierten Spezies, welche sofort amorph nach Zugabe von Alkylolithiumreagenzien zu (*S*)-**161** ausfiel, keine Aussagen getroffen werden.

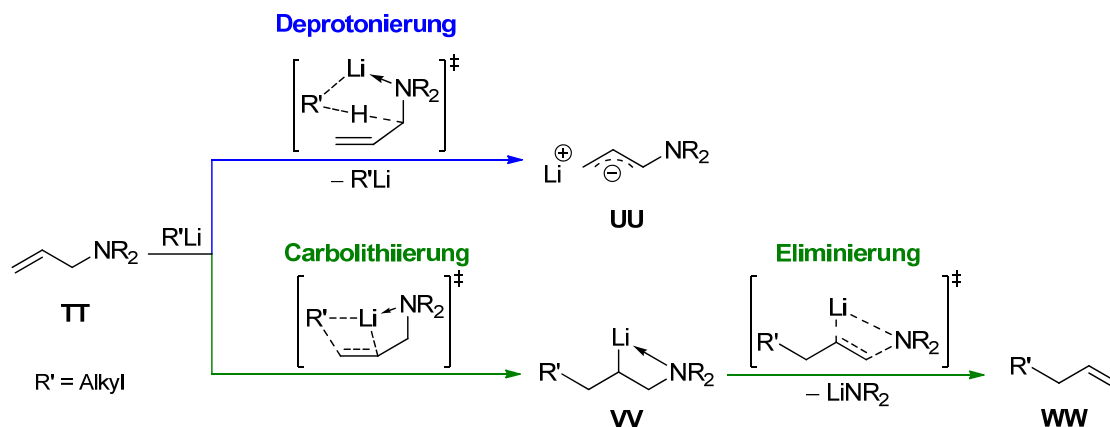
4.5 Lithiierung von Allylaminen

In Voruntersuchungen im eigenen Arbeitskreis durch *D. Schildbach* und *K. Wild* wurde das Lithiierungsverhalten des optisch aktiven Allylamins (*S*)-**171** gegenüber *tert*-Butyllithium in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht.^[149,187] Bereits im Arbeitskreis von *H. Ahlbrecht* konnte die Deprotonierung der Verbindung im polaren Lösungsmittel THF mit *tert*-Butyllithium bzw. *t*-BuLi/*t*-BuOK erfolgreich durchgeführt werden.^[92b] *Schildbach* und *Wild* beobachteten beim Wechsel zum unpolaren Lösungsmittel Pentan einen Wechsel der Chemoselektivität: Statt der Deprotonierung der Allylgruppe wurde in Pentan die Carbolithiierung der Allyl-Doppelbindung und anschließende Fragmentierung der nicht-stabilisierten β -Aminoalkyllithiumspezies unter Freisetzung von 4,4-Dimethyl-1-penten und lithiiertem SMP festgestellt, welches nach Silylierung mit Trimethylchlorsilan als Aminosilan (*S*)-**173** erhalten werden konnte (vgl. Schema 4.98). Es war in Pentan also im Gegensatz zu THF zu keiner Deprotonierung, sondern einer „Deallylierung“ des Allylamins (*S*)-**171** durch *tert*-Butyllithium gekommen.



Schema 4.98 Durch *Schildbach* und *Wild* untersuchte unterschiedliche Chemoselektivität der Lithiierung von (*S*)-**171** mit *tert*-Butyllithium in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel.

Wie in Schema 4.99 dargestellt, existieren demnach zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Reaktion von Allylaminen vom Typ **TT** mit Alkylolithiumreagenzien: Zum einen besteht die Möglichkeit der Deprotonierung der Allylposition unter Bildung einer Aminoallyllithium-Spezies **UU** in Analogie zur Deprotonierung des in Kap. 4.4 vorgestellten Allylsilans. Andererseits kann das Lithiumalkyl auch nicht als Base, sondern als Nukleophil mit der Allyleinheit reagieren und an deren Doppelbindung addieren. Dieser Carbolithiierungsschritt resultiert intermediär in der Bildung einer 2-Aminoalkyllithiumspezies vom Typ **VV**. Da diese Spezies keine weitere Stabilisierung erfährt, geht sie eine β -Eliminierung ein und zerfällt unter Bildung des entsprechenden Lithiumamids und der Alkenspezies **WW**. Bei diesem handelt es sich formell um den allylierten Alkylrest des für die Lithiierung eingesetzten Lithiumalkyls.

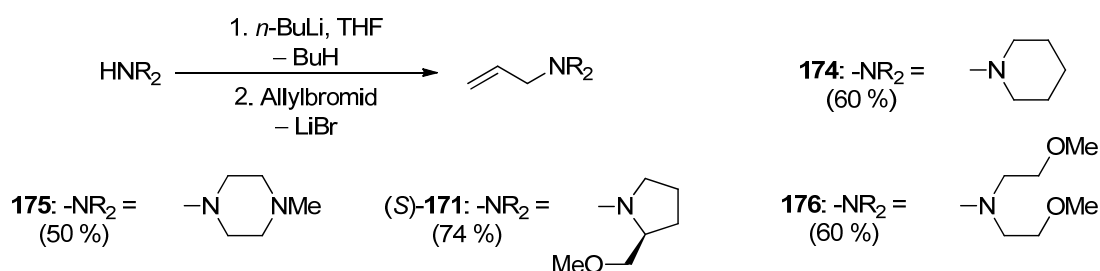


Schema 4.99 Mögliche Reaktionspfade der Reaktion der Allylamin-Reihe mit Alkylolithiumreagenzien.

4.5.1 Umsetzung von Allylaminen mit Alkylolithiumreagenzien

Aufbauend auf diesen Studien war im Folgenden von Interesse, inwiefern die Beschaffenheit des Amin-Henkels die Reaktivität des Allylamins mit Alkylolithiumreagenzien beeinflusst. Neben dem zweizähligen, SMP-substituierten (*S*)-**171** wurde außerdem das Piperidino-substituierte, einzählige Allylamin **174**, der entsprechende nominell zweizählige Vertreter **175** und die BMEA-substituierte, dreizählige Spezies **176**, um Einflüsse unterschiedliche Koordinationsvermögen des Aminseitenarms zu untersuchen.

In allen vier Fällen lässt sich das Allylamin durch Deprotonierung des entsprechenden sekundären Amins und anschließender Umsetzung mit Allylbromid nach Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang in Ausbeuten von 50-74 % erhalten (Schema 4.100).



Schema 4.100 Synthese der Allylamine **174**, **175**, (*S*)-**171** und **176**.

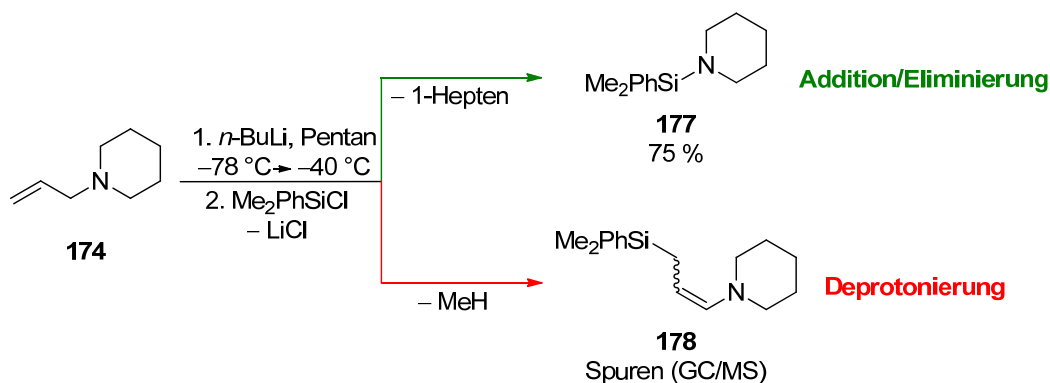
Die Reihe der Allylamine wurde jeweils mit den drei unterschiedlichen Alkylolithiumreagenzien Methyllithium, *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium umgesetzt. Als Lösungsmittel wurden jeweils entweder Pentan oder THF bzw. Et₂O als unpolares bzw. koordinierendes Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h von -78 °C bis auf RT aufgetaut und im Anschluss entweder mit äquimolaren Mengen an Chlordimethylphenylsilan bzw. Chlormethyldiphenylsilan versetzt oder mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach nicht-wässriger Aufarbeitung des Reaktionsgemischs wurde das

Rohprodukt mittels GC/MS und NMR-Spektroskopie untersucht, um Rückschlüsse auf die entstandenen Produkte zu erlangen.

N-Allyl-*N*-methylpiperazin (**175**) stellte sich im Verlauf der Untersuchungen unter den gewählten Reaktionsbedingungen als komplett unreaktiv gegenüber Alkylolithiumreagenzien. Selbst eine Verlängerung der Reaktionszeit bei RT auf 1 h hatte keine Metallierung von **175** zur Folge – in jeder der Reaktionen wurde das Edukt neben dem entsprechenden Kupplungsprodukt des Chlorsilans mit dem eingesetzten Alkylolithiumreagenz reisoliert. Im Fall von **175** handelt es sich zwar um einen potenziell zweizähnigen Liganden, der ein Lithiumzentrum chelatisieren kann, jedoch haben bereits quantenchemische Rechnungen und strukturelle Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis gezeigt, dass die für die Chelatisierung nötige Wannens-Konformation in *N,N*-dialkyliertem Piperazin auf Grund des hohen Energieaufwands bei Alkylolithiumreagenzien nicht beobachtet wird.^[189]

Die Deaggregation zu kleineren, hochreaktiven Aggregaten ist also im Vergleich zu beispielsweise (*S*)-**171** deutlich beungünstigt, was sich im Experiment in einer ausbleibenden Reaktivität gegenüber dem zugesetzten Alkylolithiumreagenz niederschlägt.

Im Gegensatz dazu wurde beim analogen Allylpiperidin **174** sehr wohl eine Metallierung festgestellt: In den NMR-Spektren der Rohprodukte der Reaktion mit allen drei Alkylolithiumreagenzien können im olefinischen Verschiebungsbereich keine Signale mehr detektiert werden, wie sie für Allylprotonen charakteristisch wären. Ein Vergleich mit den GC/MS-Spektren belegt, dass die Abspaltung der metallierten Allylgruppe und anschließende Kupplung des Lithumpiperidids mit dem Chlorsilan zur entsprechenden Aminosilan-Spezies stattgefunden hatte (Schema 4.101).



Schema 4.101 Carbolithierungs-/Eliminierungskaskade ausgehend von **174** am Beispiel der Umsetzung mit *n*-Butyllithium.

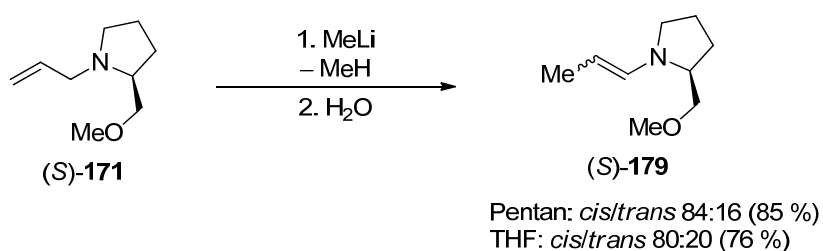
Das silylierte Allylamin **178**, dessen Bildung auf eine Deprotonierung der Allylgruppe durch Butyllithium hindeutet, wurde nur in Spuren im GC/MS-Spektrum des Rohprodukts gefunden; der Hauptreaktionspfad von **174** ist gemäß NMR-Spektrum des Rohprodukts die Additions-/Eliminierungssequenz. Nach Umsetzung des Reaktionsgemischs mit PhMe_2SiCl konnte im Rohprodukt das literaturbekannte Aminosilan **177** in 75 % Ausbeute isoliert werden.^[188] Auch für *tert*-Butyllithium und Methyllithium wurde die analoge Reaktion

festgestellt, wobei im Fall von Methyllithium eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf RT nötig war, um eine Reaktion einzuleiten. Ein Wechsel des Lösungsmittels von Pentan zum polarere Et₂O hatte keinen Einfluss auf die beobachtete Chemoselektivität, es kam auch hier exklusiv zur Bildung des Aminosilans **177**.

Diese Reaktion kann analog zum von *Schildbach* und *Wild* für die Umsetzung von (*S*)-**171** mit *tert*-Butyllithium in Pentan ablaufenden Prozess als Kaskade aus Carbolithiierung und anschließender β -Eliminierung des Lithiumamids angesehen werden. Für **174** wurde allerdings nicht versucht, die ebenfalls entstehende olefinische Komponente zu charakterisieren: Im Fall von Methyllithium würde 1-Buten gebildet, im Fall von *n*-Butyllithium 1-Hepten und im Fall des schon besprochenen *tert*-Butyllithiums 4,4-Dimethyl-1-penten – es handelt sich also um sehr flüchtige C₄- bzw. C₇-Bausteine. *D. Schildbach* gelang der Nachweis von 4,4-Dimethyl-1-penten aus der „Gasphase“ über dem Reaktionsgemisch mittels GC/MS-Analyse via Direktinjektion über eine Gaskanüle in ein entsprechend modifiziertes GC-gekoppeltes Massenspektrometer.

Im Fall von (*S*)-**171** hingegen tritt die Carbolithiierungs/Eliminierungskaskade tatsächlich nur mit *tert*-Butyllithium in Pentan auf – bei Verwendung des unreaktiveren Methyllithium- bzw. *n*-Butyllithiumreagenz wird hingegen wie bei der analogen Reaktion in THF die Deprotonierung der Allylgruppe festgestellt. Nach der Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan wurden in Einklang mit früheren Untersuchungen von *D. Schildbach* die mono-, di- und sogar trisilylierten Allylverbindungen als komplexes Produktgemisch erhalten. Auf eine weitere Aufarbeitung bzw. Charakterisierung der einzelnen Spezies wurde daher verzichtet.

Im Gegensatz dazu verlief die Hydrolyse der lithiierten Spezies (*S*)-**171** erwartungsgemäß deutlich gleichförmiger und lieferte das entsprechende optisch aktive Enamin (*S*)-**179** in *cis/trans*-Verhältnissen von bis zu 87:13 in Pentan bzw. 80:20 in THF (vgl. Schema 4.102).

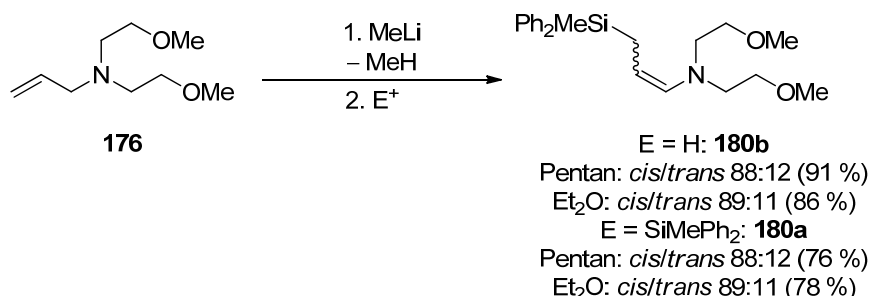


Schema 4.102 Deprotonierungs-/Hydrolysierungssequenz ausgehend von (*S*)-**171** unter analogen Bedingungen und resultierendes Gemisch aus *cis*- und *trans*-Enamin.

Das BMEA-substituierte Allylsilan **176** wies unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel oder Alkylolithiumreagenz keinerlei abweichende Chemoselektivität bei der Metallierung auf – es wurde ausnahmslos eine Deprotonierung der Allylgruppe festgestellt, die in Analogie zur Reaktivität von (*S*)-**171** nach Umsetzung mit Chlormethyldiphenylsilan in einer *cis/trans*-Mischung des entsprechend silylierten Enamins resultierte. Das *cis/trans*-Verhältnis betrug bei der Silylierung aus Pentan zum silylierten Enamin **180b** 76:24 und bei der analogen

Reaktion aus Et₂O 83:17. Di- und Trisilylierungsprodukte wurden bei der Abfangreaktion im Gegensatz zu (*S*)-**171** nicht festgestellt.

Die Hydrolyse der metallierten Spezies von **176** resultierte im Enamin **180b** in einem *cis/trans*-Verhältnis von 88:12 in Pentan sowie 89:11 in Et₂O (Schema 4.103).



Schema 4.103 Deprotonierungs von (*S*)-**171** mit Methyllithium und resultierendes Gemisch aus *cis*- und *trans*-Enamin nach Umsetzung mit den Elektrophilen Ph₂MeSiCl und H₂O.

Die beobachteten Reaktivitäten der vier untersuchten Allylamine in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Alkylolithiumreagenz sind in Tab. 4.18 zusammengefasst.

Tab. 4.18 Beobachtete Chemoselektivität der Lithierungs-/Silylierungssequenz der Allylamine **175**, **174**, (*S*)-**171** und **176** in Abhängigkeit von verwendetem Lösungsmittel und Alkylolithiumreagenz.

| Amin | Lösungsmittel | Alkylolithium-Reagenz | | |
|--------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | MeLi | <i>n</i> -BuLi | <i>t</i> -BuLi |
| 175 | Pentan | k. R. | k. R. | k. R. |
| | THF | k. R. | k. R. | k. R. |
| 174 | Pentan | Eliminierung | Eliminierung | Eliminierung |
| | Et ₂ O | Eliminierung | Eliminierung | Eliminierung |
| (<i>S</i>)- 171 | Pentan | Deprotonierung | Deprotonierung | Eliminierung |
| | THF | Deprotonierung | Deprotonierung | Deprotonierung |
| 176 | Pentan | Deprotonierung | Deprotonierung | Deprotonierung |
| | Et ₂ O | Deprotonierung | Deprotonierung | Deprotonierung |

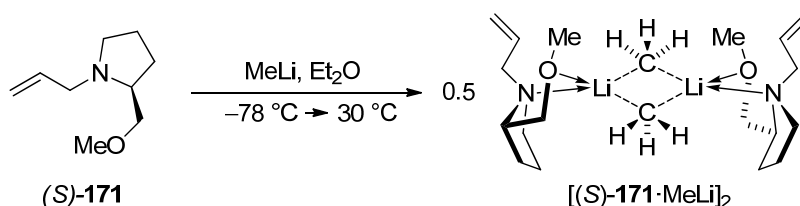
Es zeigte sich insgesamt, dass Allylpiperidin **174** sowohl in Pentan als auch in Et₂O mit den drei untersuchten Alkylolithiumreagenzien selektiv die Additions-/Eliminierungskaskade eingeht, während das Allylamin mit dem dreizähligen BMEA-Seitenarm **176** unter identischen Reaktionsbedingungen selektiv nur deprotoniert wird. Das Piperazin-substituierte Allylamin **175** erweist sich im Gegensatz hierzu sowohl in Pentan als auch im polaren THF als vollständig unreaktiv gegenüber den eingesetzten Alkylolithiumreagenzien. Das optisch aktive, SMP-substituierte zweizählige Amin (*S*)-**171** weist als einziges in der Reihe der untersuchten Allylamine eine Divergenz der Chemoselektivität bezogen auf die Wahl des Lösungsmittels sowie des Lithiumalkyls auf: Während mit den unreaktiveren Reagenzien Methyllithium und *n*-Butyllithium sowohl in Pentan als auch in THF eine

Deprotonierung der Allyleinheit erzielt werden kann, wird dies bei Verwendung von *tert*-Butyllithium nur im polaren Lösungsmittel THF erreicht, in Pentan hingegen erfolgt die Carbolithierung und anschließende Eliminierung unter Freisetzung des Lithiumamids von SMP.

Insgesamt kann hieraus auf einen entscheidenden Einfluss des Amin-Seitenarms auf die Reaktivität des Allylamins gegenüber Lithiumalkylen geschlossen werden: Der nominell zweizählige Ligand

4.5.2 Struktur lithierter Allylamine

Neben Abfangexperimenten wurden ebenfalls Kristallisationsexperimente durchgeführt, um die Struktur der metallierten Allylamine aufzuklären. Das schon von *Schildbach* und *Wild* verfolgte Ziel, das lithierte optisch aktive (*S*)-**171** erfolgreich zu kristallisieren und die Struktur aufzuklären, konnte auch im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht werden. Allerdings gelang es, bei der Umsetzung von (*S*)-**171** mit Methyllithium in Et₂O und anschließender Aufbewahrung des Reaktionsgemischs bei -30 °C, Kristalle der Verbindung [(*S*)-**171**·MeLi]₂ zu erhalten. Bei -30 °C läuft noch keine Reaktion des Allylamins mit Methyllithium ab, stattdessen wird das Addukt beider Spezies erhalten.



Schema 4.104 Darstellung von [(*S*)-**171**·MeLi]₂ durch Umsetzung von (*S*)-**171** mit MeLi in Pentan/Et₂O.

[(*S*)-**171**·MeLi]₂ kristallisiert als Dimer aus Pentan/Et₂O im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des C₂-symmetrischen Aggregats. Zentrales Strukturmotiv der Verbindung ist der Kohlenstoff-Lithium-Vierring, der durch μ²-verbrückende Methyllithiumeinheiten gebildet wird. Mit einem Torsionswinkel C1–Li–C1'–Li' von 1.3° ist der Ring annähernd planar. Die C–Li-Abstände sind mit 2.190(2) bzw. 2.246(3) Å im Bereich bekannter dimerer Methyllithiumaggregate.^[11b,61] Jeweils eines der drei Protonen jeder Methylanion-Einheit ist bezüglich der Lithiumatome ekliptisch angeordnet. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei den Verbindungen [MeLi·(-)-Sparteine]₂ und [MeLi·(*R,R*)-TMCDAs]₂ gemacht. Als Besonderheit ist hierbei allerdings zu nennen, dass es sich bei [(*S*)-**171**·MeLi]₂ um das erste strukturell charakterisierte Methyllithiumdimer handelt, welches nicht durch einen reinen Diaminliganden stabilisiert wird, sondern durch einen gemischten *N,O*-Liganden.

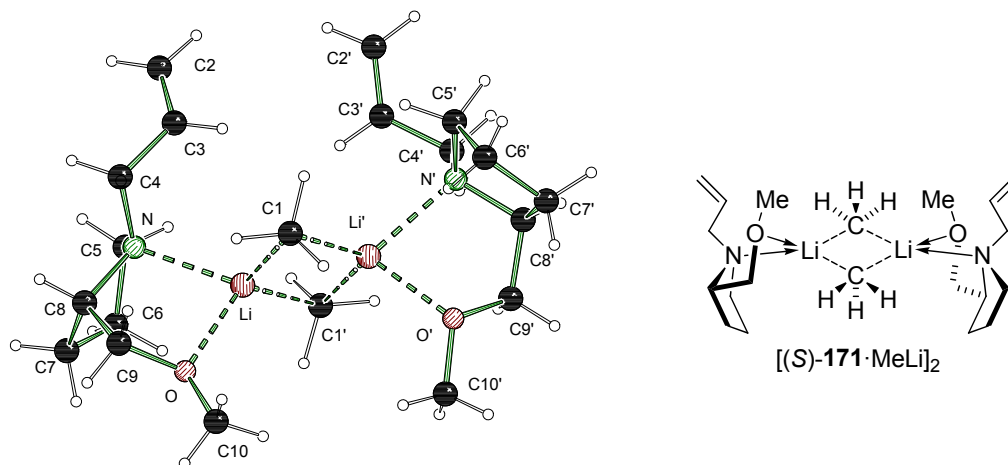
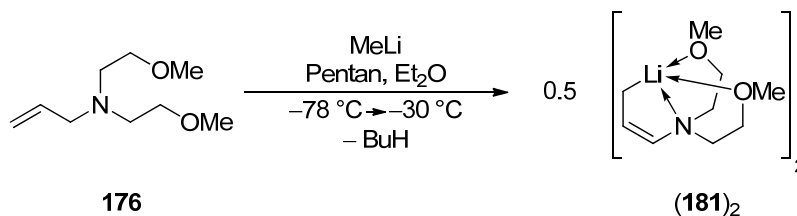


Abb. 4.48 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(S)\text{-171}\cdot\text{MeLi}]_2$ im Kristall (Symmetrieoperation: $-x+2, -y+2, z$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–Li' 2.190(2), C1–Li 2.246(3), C9–Li 2.778(3), Li–O 2.030(2), Li–C1' 2.190(2), Li–N, 2.201(2), Li–Li' 2.423(4), Li'–C1–Li 66.22(10), C1'–Li–N 118.86(12), C1'–Li–C1 113.77(10).

Im Gegensatz dazu konnten bei Kristallisationsexperimenten mit dem analogen dreizähligen achiralen Allylamin **176** im Beisein von Alkylolithiumreagenzien keine Kristalle eines Addukts vor der Metallierung isoliert werden; stattdessen gelang es jedoch, das lithiierte Allylamin kristallin zu erhalten. Hierzu wurde das Amin in Et_2O gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Methyllithium versetzt. Nach langsamem Auftauen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten nach 4 d Lagerung bei dieser Temperatur farblose, blockförmige Kristalle der Verbindung $(\mathbf{181})_2$ isoliert werden.



Schema 4.105 Darstellung von $(\mathbf{181})_2$ durch Deprotonierung von **176** mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan/ Et_2O .

$(\mathbf{181})_2$ kristallisiert aus Pentan/ Et_2O im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül der dimeren Verbindung. Die Bindungswinkel und -längen in den beiden Hälften des Dimers sind minimal verschieden, so dass insgesamt eine *pseudo*- C_2 -symmetrische Geometrie resultiert. Dies zeigt sich im zentralen Strukturmotiv, einem Kohlenstoff-Lithium-Vierring, der zwischen den Lithiumzentren und metallierten Kohlenstoffen beider Dimerhälften aufgespannt wird. Dieser ist mit einem Torsionswinkel C9–Li1–C18–Li2 von 19.0° deutlich geknickt. Die beiden kurzen C–Li-Abstände sind mit 2.261(4) und 2.277(4) Å annähernd gleich lang. Die entsprechenden langen C–Li-Abstände im Ring weichen mit 2.426(4) bzw. 2.486(4) Å allerdings deutlich um 6 pm voneinander ab. Obwohl es sich bei $(\mathbf{181})_2$ formell um eine Allyllithiumverbindung handelt, die durch Abstraktion eines α -Protons des Kohlenstoffs neben dem

Stickstoffzentrum erhalten wird, ist das Lithiumzentrum nicht η^3 - oder η^2 -artig von der Allylanion-Einheit koordiniert. Stattdessen ist der endständige γ -Kohlenstoff das sp^3 -hybridisierte carbanionische Zentrum und die Doppelbindung eindeutig zwischen α - und β Kohlenstoff der Allyleinheit lokalisiert. Die Länge der beiden entsprechenden Bindungen C7–C8 und C16–C17 sind dementsprechend mit 1.336(3) bzw. 1.340(3) Å im typischen Bereich einer Enamin-Doppelbindung.^[190] Der Doppelbindungscharakter zwischen C7–C8 und C16–C17 wird auch durch die entsprechenden Torsionswinkel N1–C7–C8–C9 bzw. N2–C16–C17–C18 von nur 0.6° belegt. Entsprechend sind die carbanionischen Kohlenstoffe C9 und C18 mit Winkelsummen der carbanionischen Einheiten von 336.1° und 340.0° eher pyramidalisiert, ein weiterer Hinweis auf die verringerte Stabilisierung durch Konjugation mit der benachbarten Doppelbindung. Insgesamt kann man das lithiierte Allylamin also auch als α -lithiiertes, *cis*-konfiguriertes Enamin betrachten, was auch die Bevorzugung der *cis*-Konfiguration in den entsprechenden hydrolysierten bzw. silylierten Abfangprodukten erklärt.

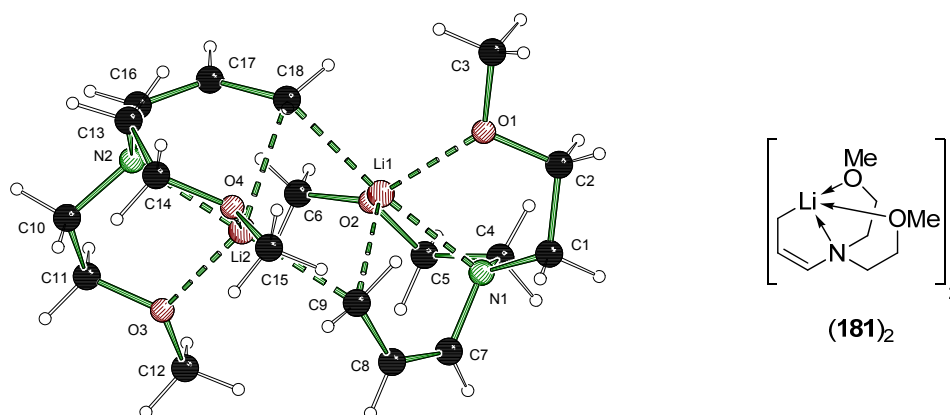


Abb. 4.49 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **(181)₂** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C7–C8 1.336(3), C8–C9 1.428(3), C16–C17 1.340(3), C17–C18 1.423(3), Li1–O2 2.037(4), Li1–N1 2.175(4), Li1–O1 2.227(4), Li1–C18 2.277(4), Li1–C9 2.426(4), Li1–Li2 2.804(5), Li2–O(4) 2.078(4), Li2–O(3) 2.150(4), Li2–N2 2.172(4), Li2–C9 2.261(4), Li2–C18 2.486(4), O2–Li1–N1 79.87(14), O1–Li1–C9 101.21(15), C18–Li1–C9 104.64(16), Li2–C9–Li1 73.39(14), Li1–C18–Li2 71.97(14).

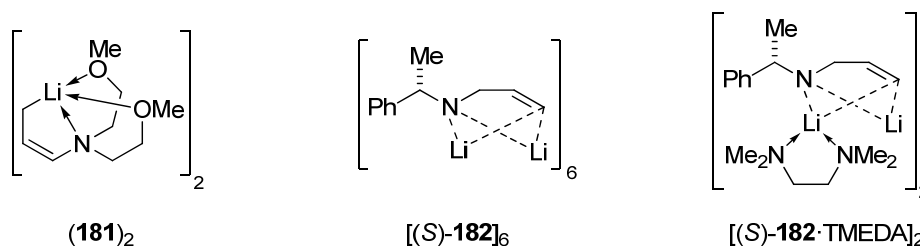
Neben den beiden verbrückenden metallierten Kohlenstoffen bildet jedes Lithiumatom außerdem zu den drei Koordinationsstellen des BMEA-Henkels Kontakte aus. Mit einer Koordinationszahl von fünf ist jedes Lithiumzentrum damit verzerrt trigonal planar umgeben, wobei die axialen Positionen des Koordinationspolyeders von Stickstoff und dem carbanionischen Kohlenstoffzentrum der anderen Dimerhälfte eingenommen werden.

(181)₂ ist der von *Ahlbrecht et al.* publizierten Struktur des optisch aktiven Dimers **[(S,S)-26]₂**, welches bereits in Kap. 2.2.5 vorgestellt wurde, strukturell sehr ähnlich.^[92a] Bei **[(S,S)-26]₂** ist der SMP-Henkel allerdings nur zweizählig, weswegen die „fehlende“ Koordinationsstelle an den Lithiumzentren durch η^2 -Koordination unter Einbeziehung des *ipso*-Kohlenstoffs des Phenylsubstituenten neben dem metallierten Kohlenstoff ausgeglichen wird.

Tab. 4.19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(S)-**171**·MeLi]₂ und (**181**)₂.

| Verbindung | [(S)- 171 ·MeLi] ₂ | (181) ₂ |
|--|---|---|
| Empirische Formel | C ₂₀ H ₄₀ Li ₂ N ₂ O ₂ | C ₁₈ H ₃₆ Li ₂ N ₂ O ₄ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 358.42 | 358.37 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | triklin |
| Raumgruppe (Nr.) | P2 ₁ 2 ₁ 2 (18) | P $\bar{1}$ (2) |
| a [Å] | 8.0589(4) | 8.9091(6) |
| b [Å] | 12.7918(7) | 11.2630(8) |
| c [Å] | 11.0703(6) | 12.4508(10) |
| β [°] | | 93.092(6) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1141.21(11) | 1069.63(13) |
| Z | 2 | 2 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.031 | 1.113 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.064 | 0.075 |
| F(000) | 392 | 392 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.50 x 0.40 x 0.30 | 0.20 x 0.20 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 2.43 – 27.00 | 2.39 – 26.00 |
| Index-Breite | -10 ≤ h ≤ 10 -16 ≤ k ≤ 15 -14 ≤ l ≤ 14 | -10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15 |
| Gemessene Reflexe | 8623 | 11711 |
| Unabhängige Reflexe | 2483 ($R_{\text{int}} = 0.0317$) | 4186 ($R_{\text{int}} = 0.0338$) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 243 / 0 / 131 | 4186 / 0 / 271 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.011 | 1.001 |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0368, wR2 = 0.0833 | R1 = 0.0466, wR2 = 0.1520 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0504, wR2 = 0.0860 | R1 = 0.0733, wR2 = 0.1589 |
| Absoluter Strukturparameter | -1.9(12) | |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.154 und -0.139 | 0.191 und -0.188 |

(**181**)₂ stellt somit eine der wenigen Strukturen metallierter Allylamine dar. Der Arbeitsgruppe Andrews gelang es 2002, dilithiiertes (S)-N-(Methylbenzyl)-allylamin (S)-**182** zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.^[191] Der Vergleich der Struktur von (**181**)₂ und zweier Derivate der Dilithioverbindung (S)-**182** ist in Abb. 4.50 dargestellt.

**Abb. 4.50** Schematischer Vergleich der strukturellen Verhältnisse von (**181**)₂ (links) mit der literaturbekannten Verbindung (S)-**182** als Hexamer (Mitte) bzw. als dimeres TMEDA-Addukt (rechts).

Im Gegensatz zur Struktur von **(181)**₂ handelt es sich hierbei allerdings bezogen auf den organometallischen Anteil um Vinylolithium- und nicht Allyllithiumverbindungen, da die Doppelbindung und nicht die Allylposition deprotoniert wird.

Trotz der vergleichsweise starken Pyramidalisierung der carbanionischen γ -Kohlenstoffe in **(181)**₂ und der „Enaminstruktur“, die auf eine Lokalisierung der negativen Ladung hindeuten, verdeutlicht die Visualisierung des höchsten besetzten Orbitals, dass es sich bei **(181)**₂ immer noch um eine Allyllithium-Verbindung mit einer delokalisierten negativen Ladung handelt (vgl. Abb. 4.51).

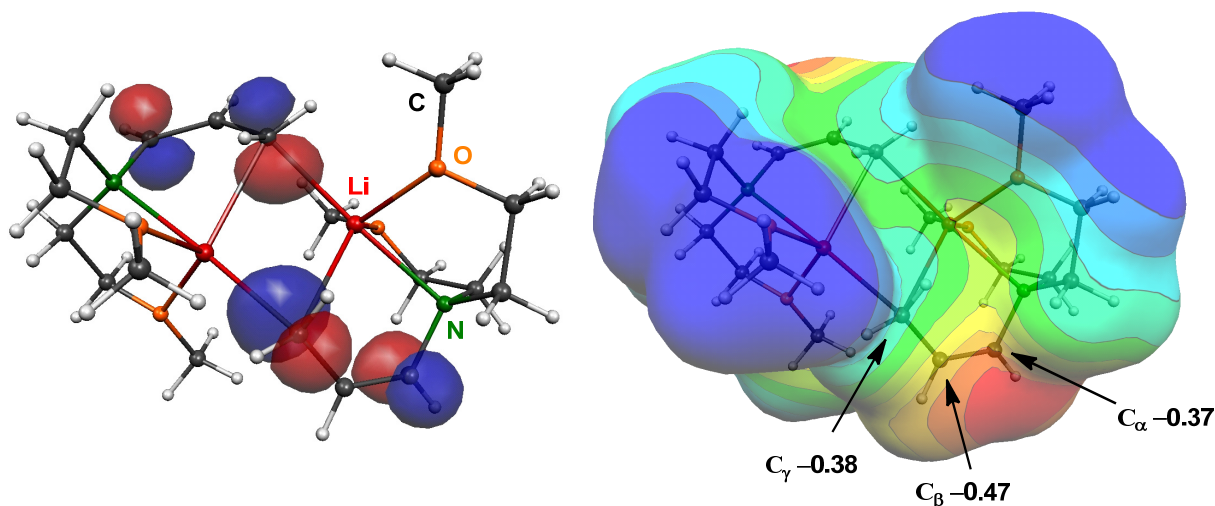
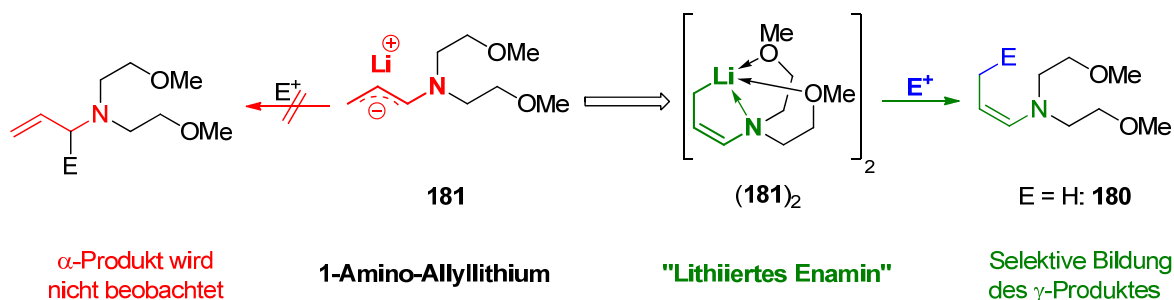


Abb. 4.51 Links: Darstellung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) von **(181)**₂ [B3LYP/6-31+G(d), Cut-off 0.055]. Rechts: Visualisierung des elektrostatischen Potentials von **(181)**₂ sowie NBO-Ladungen der Kohlenstoffzentren der Allyleinheit [MEP (Conolly-Oberfläche, Sondenradius 1.6 Å); B3LYP/6-31+G(d); elektrostatisches Potential V [a. u.]: $V_{\max} = 0.0645$ $V_{\min} = -0.1451$].

Es zeigt sich, dass das „carbanionische“ HOMO von **(181)**₂ am pyramidalisierten γ -Kohlenstoff einen Hauptkoeffizienten besitzt. Allerdings ist auch am Stickstoff-gebundenen α -Kohlenstoff ebenfalls ein deutlicher Orbitalkoeffizient lokalisiert, was auf die Delokalisierung der negativen Ladung über das Allylsystem hinweist. Auch die Ladungsverteilung in der Allyleinheit und das elektrostatische Potential deuten darauf hin, dass am α -Kohlenstoff ebenfalls negative Teilladungen des Carbanions lokalisiert sind.



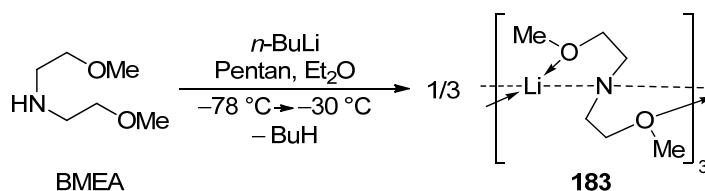
Schema 4.106 Einfluss der Struktur des lithiierten Allylamins **181** auf die Reaktion mit Elektrophilen.

Die Protonierung der lithiierten Spezies **181**, also die Umsetzung mit dem einfachsten denkbaren und sterisch am wenigsten anspruchsvollen Elektrophil, resultiert allerdings Konsequenz aus der Struktur von **181** nicht in der Wiederausbildung des Edukts **176**, sondern führt zur Bildung des Enamins **180** unter Beobachtung einer hohen *cis*-Selektivität.

4.5.3 Lithiierung des sekundären Amins BMEA

Obwohl es sich bei Bis(2-methoxyethyl)amin BMEA auf Grund der drei möglichen Koordinationsstellen um einen häufig eingesetzten Liganden in Koordinationsverbindungen im Allgemeinen und in lithiumorganischen Verbindungen im Speziellen handelt,^[192] ist die Struktur von lithiiertem BMEA selbst bisher nicht literaturbekannt. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Struktur dieses Lithiumamids aufzuklären.

Hierzu wurde BMEA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Et_2O mit *n*-Butyllithium behandelt. Nach Lagerung der etherischen Reaktionslösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 4 d ließ sich das entsprechende Lithiumamid **183** in Form von farblosen, quaderförmigen Kristallen isolieren.



Schema 4.107 Darstellung von **183** durch Deprotonierung von BMEA mit *n*-BuLi in Pentan/ Et_2O .

Das trimere Lithiumamid **183** kristallisiert aus Pentan/ Et_2O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$.

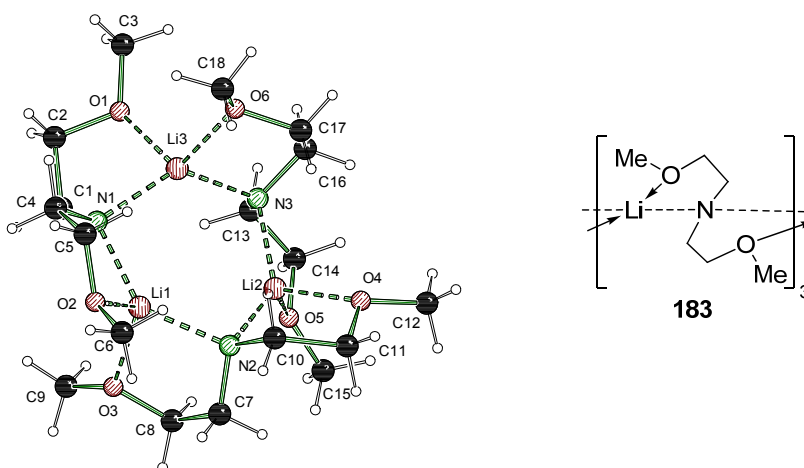


Abb. 4.52 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **183** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): Li1–N1 1.999(5), Li1–N3 2.000(5), Li2–N1 1.991(5), Li2–N2 1.991(6), Li3–N2 1.978(5), Li3–N3 2.036(5), Li1–O2 2.003(5), Li1–O5 2.032(5), Li1–N3–Li2 100.1(2), N1–Li1–N3 138.6(3), Li2–N1–Li(1) 99.8(2), N2–Li6–N3 129.1(3), Li6–N2–Li2 105.8(2).

Die asymmetrische Einheit enthält das vollständige Trimer, welches nicht durch Symmetrieeoperationen aufgebaut wird: Das Aggregat besitzt nur auf den ersten Blick D_{3d} -Symmetrie, welche allerdings durch eine leichte Verzerrung der Molekülgeometrie aufgehoben wird.

Jedes Lithium ist insgesamt von zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffzentren umgeben. Die Stickstoffzentren der drei Amideinheiten überbrücken mit Bindungslängen zwischen 1.978(5) und 2.036(5) Å jeweils zwei Lithiumzentren, wodurch sich ein leicht verzerrter Li_3N_3 -Sechsring ausbildet. Die Methoxygruppen jeder BMEA-Einheit bilden jeweils einen Kontakt zu einem der zwei benachbarten Lithiumzentren aus, so dass sich insgesamt eine schraubenartige Anordnung der Amideinheiten um die drei zentralen Lithiumzentren ergibt (vgl. Abb. 4.53).

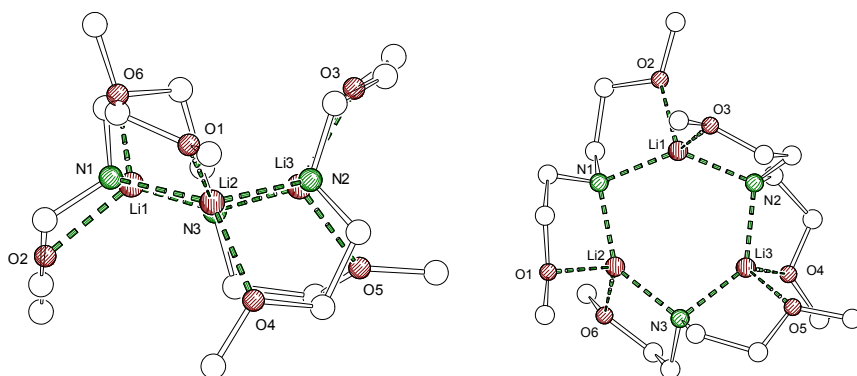
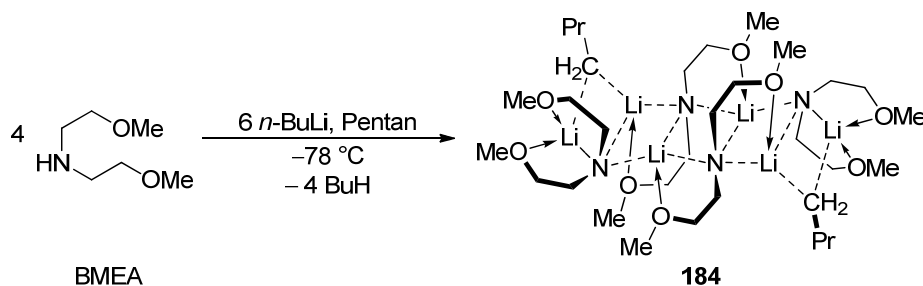


Abb. 4.53 Zusätzliche Ansichten von **183**: Links: entlang der Ringebene des zentralen Li_3N_3 -Sechsrings. Rechts: Senkrecht zur Ringebene (Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen verzichtet).

Bei dem Versuch, die Kristallisation von **183** aus einem anderen Lösungsmittelgemisch zu reproduzieren, wurde stattdessen die Bildung eines anderen Aggregats beobachtet. Nach Umsetzung von BMEA mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium in Pentan und Aufbewahrung der Reaktionslösung bei -78 °C über 4 d konnte das Aggregat **184** in Form von farblosen Nadeln erhalten werden (vgl. Schema 4.108).



Schema 4.108 Darstellung von **184** durch Deprotonierung mit einem Überschuss an *n*-BuLi in Pentan.

184 kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält hierbei die Hälfte des inversionssymmetrischen Aggregats. Zentrales Motiv von **184** ist eine sechssprossige Leiterstruktur, die aus den sechs Lithium-,

den vier Amid-Stickstoff- sowie den zwei carbanionischen Kohlenstoffzentren aufgebaut wird. Innerhalb der Leiterebene nehmen die vier Stickstoffzentren die verknüpfenden Positionen ein und verbrücken jeweils drei verschiedene Lithiumzentren [Li–N 2.045(3)-2.130(3) Å]. Die carbanionischen Kohlenstoffe der Butylgruppen schließen die Leiter zu beiden Seiten hin durch eine Überbrückung von jeweils zwei Lithiumatomen ab [C13–Li1 2.220(3) Å; C13–Li2 2.129(3) Å]. Die Koordinationssphäre der Metalle wird durch Kontakte zu den Sauerstoffen der Methoxygruppen vervollständigt [Li–O 1.990(3)-2.014(3) Å], welche allesamt an der Koordination beteiligt sind. Somit ergeben sich für alle sechs Lithiumzentren innerhalb der Leiter jeweils vier Kontakte: Bei den äußersten Lithiumatomen handelt es sich um eine C/N/O₂-, bei den mittleren um eine C/N₂/O- und bei den innenliegenden Lithiumzentren um eine N₃/O-Koordinationsumgebung.

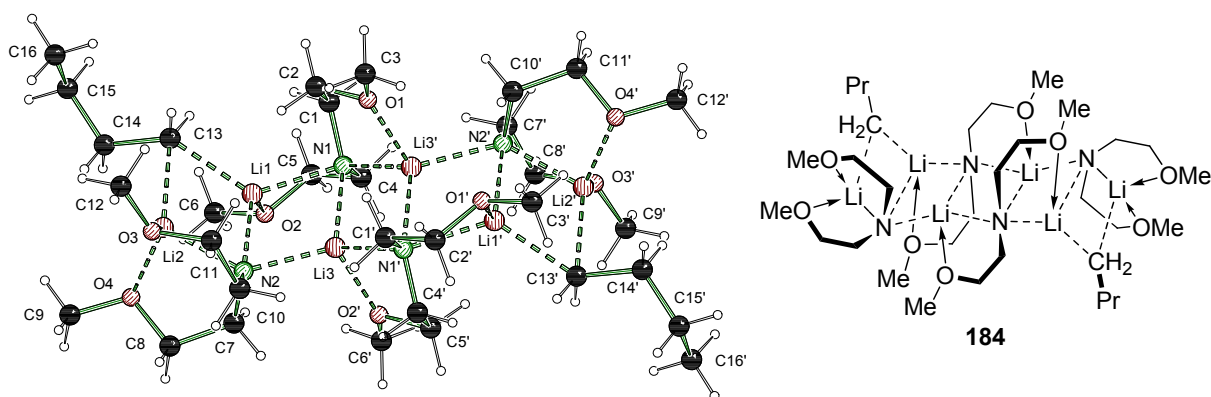


Abb. 4.54 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **184** im Kristall (Symmetrieoperation: $-x, -y+1, -z$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): C13–Li2 2.129(3), C13–Li1 2.220(3), Li1–O2 2.014(3), Li1–N2 2.045(3), Li1–N1 2.130(3), Li2–O(3) 1.957(3), Li2–O4 1.989(3), Li2–N2 2.052(3), Li3–O1' 1.990(3), Li3–N1 2.088(3), Li3–N2 2.111(3), Li3–N(1') 2.126(3), N1–Li(3') 2.126(3), Li2–C(13)–Li1 64.45(12), N2–Li1–N1 108.97(14), N2–Li1–C(13) 110.39(14), N1–Li1–C(13) 128.36(15), N1–Li1–Li2 154.96(16), O2–Li1–Li3 101.68(14), O(3)–Li2–O(4) 115.05(15), O3–Li2–N2 90.35(13), O4–Li2–N2 89.52(12), O3–Li2–C13 113.45(15), O4–Li2–C13 125.39(16), N2–Li2–C13 113.80(15), O1'–Li3–N1 114.44(14), O1'–Li3–N2 107.23(15), N1–Li3–N2 108.07(14), O1'–Li3–N1' 86.57(12).

Somit ergibt sich durch die Anellierung von fünf Vierringen insgesamt das eingangs erwähnte Strukturmotiv der sechssprossigen Leiter, welche insgesamt eine wellenförmig verzerrte Anordnung einnimmt (vgl. Abb. 4.55).

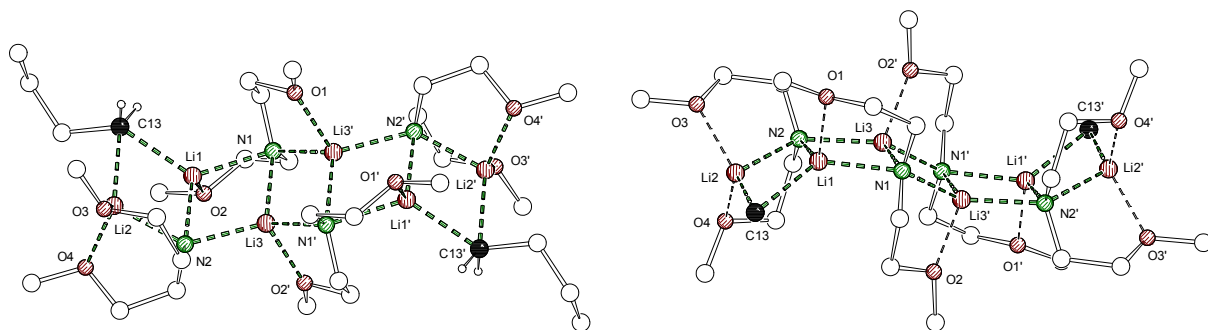


Abb. 4.55 Zusätzliche Ansichten von **184**: Aufsicht (links) bzw. Seitenansicht (rechts) der Leiter (Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen verzichtet).

Es gibt nur wenige bekannte Vertreter für das Strukturmotiv einer „gemischten“ Leiterstruktur, die sich sowohl aus Lithiumamid- als auch Lithiumalkyl-Anteilen zusammensetzt: *Standfuss et al.* gelang es vor kurzem, durch Lithierung des makrozyklischen Polyamins 1,4,7-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Me_3TACD)H mit einem Überschuss *n*-Butyllithium das Aggregat **185** als Beispiel für eine „viersprossige“ $\text{C}_2\text{N}_2\text{Li}_4$ -Leiter zu isolieren (vgl. Abb. 4.56).^[193]

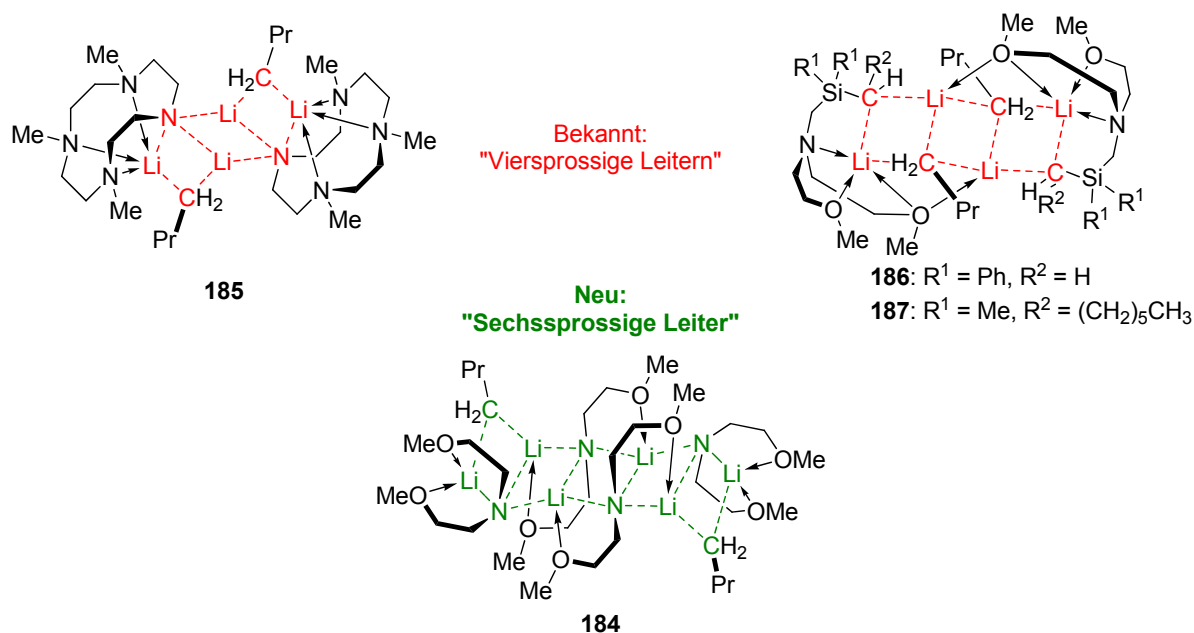


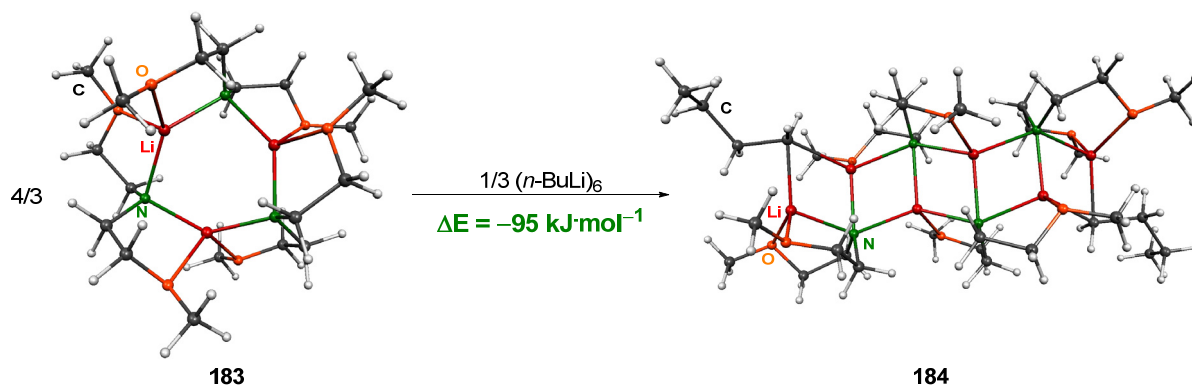
Abb. 4.56 Ausgewählte Beispiele für endliche Organolithium-basierte Leiterstrukturen. Links: **185**, eine $\text{C}_2\text{N}_2\text{Li}_4$ -Leiterstruktur. Rechts: Allgemeine Struktur der beiden silylsubstituierten C_4Li_4 -Leitern **186** und **187**. Unten: Struktur von **184**, einer $\text{C}_2\text{N}_4\text{Li}_6$ -Leiter. Die Leiterstrukturmotive sind jeweils rot bzw. grün hervorgehoben.

Im eigenen Arbeitskreis wurde schon früher beobachtet, dass der BMEA-Baustein in metallierten Systemen durch seine verzweigte Anordnung der drei Koordinationsstellen die Ausbildung von Leiterstrukturen begünstigt. So konnte *B. C. Abele* bereits 1999 im Rahmen seiner Dissertation die silylsubstituierte C_4Li_4 -Leiterstruktur **186** darstellen, welche einen koordinierenden BMEA-Seitenarm beinhaltet.^[194] Dieselbe Grundstruktur findet sich auch im Aggregat **187**, welche im Rahmen der eigenen Diplomarbeit strukturell charakterisiert werden konnte.^[158] Bei diesem Strukturmotiv ist allerdings das BMEA-Amin nicht selbst am Aufbau der Leiterstruktur beteiligt, sondern nur an dessen peripherer Koordination, da der Stickstoff in beiden Systemen als neutraler Donor fungiert und nicht deprotoniert und anionisch vorliegt wie in **184**. Das Aggregat **184** stellt mit einem sechssprossigen $\text{C}_2\text{N}_4\text{Li}_6$ -Grundgerüst die bisher längste bekannte offene, nicht polymere Leiterstruktur in der Lithiumamidchemie dar.

Tab. 4.20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **183** und **184**.

| Verbindung | 183 | 184 |
|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₁₈ H ₄₂ Li ₃ N ₃ O ₆ | C ₃₂ H ₇₄ Li ₆ N ₄ O ₈ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 507.57 | 648.59 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (11) |
| a [Å] | 12.252(16) | 9.0756(10) |
| b [Å] | 15.986(15) | 16.8523(17) |
| c [Å] | 14.26(2) | 13.8101(14) |
| β [°] | 107.07(5) | 92.338(10) |
| Zellvolumen [Å ³] | 2669(6) | 2110.4(4) |
| Z | 4 | 2 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.039 | 1.077 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.074 | 0.073 |
| <i>F</i> (000) | 912 | 752 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.60 x 0.60 x 0.60 | 0.30 x 0.30 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 1.96 – 26.00 | 2.42 – 25.00 |
| Index-Breite | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| Gemessene Reflexe | 8301 | 18603 |
| Unabhängige Reflexe | 4210 (<i>R</i> _{int} = 0.0750) | 3720 (<i>R</i> _{int} = 0.0606) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4210 / 0 / 277 | 3720 / 0 / 239 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.003 | 1.006 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0719, <i>wR</i> 2 = 0.1910 | <i>R</i> 1 = 0.0401, <i>wR</i> 2 = 0.0475 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.1032, <i>wR</i> 2 = 0.2121 | <i>R</i> 1 = 0.1058, <i>wR</i> 2 = 0.0506 |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.372 und -0.302 | 0.157 und -0.62 |

Die unerwartete Bildung des Aggregats **184** an Stelle des reinen trimeren Lithiumamids **183** aus der Umsetzung von BMEA mit einem Überschuss *n*-Butyllithium wurde auch mit Hilfe quantenchemischer Methoden untersucht: Hierzu wurde der Energieumsatz für die Bildung der Leiterstruktur **184** aus den Grundkörpern **183** und *n*-Butyllithium berechnet. Letzteres liegt in unpolaren Solventien wie Pentan als Hexamer vor.^[195] Deshalb wurde als *n*-Butyllithium-Ausgangs-Aggregat die Struktur des (*n*-BuLi)₆-Oktaeders verwendet.^[6b] Auf Grund der Größe des Aggregats von **183** wurde auf die Berücksichtigung von Diffusionsfunktionen verzichtet (vgl. Schema 4.109).



Schema 4.109 Bildung von **184** ausgehend von **183** und $(n\text{-BuLi})_6$; M052X/6-31G(d).

Aus der Rechnung wird ersichtlich, dass die Bildung von **184** aus den beiden Grundkörpern **183** und $(n\text{-BuLi})_6$ mit einer Energiebilanz von $-95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden ist, also trotz einer formalen Abnahme der Entropie deutlich begünstigt ablaufen sollte. Die gemischte Leiterstruktur stellt somit also im Vergleich zu den beiden reinen Alkyl lithium- bzw. Lithiumamid-Aggregaten die weitaus stabilere Spezies dar. Die Ausbildung von **184** aus einem Lithiumamid/Alkyl lithium-Gemisch entsprechender Stöchiometrie ist also gemäß Rechnungen gegenüber den jeweiligen Reinkomponenten bevorzugt.

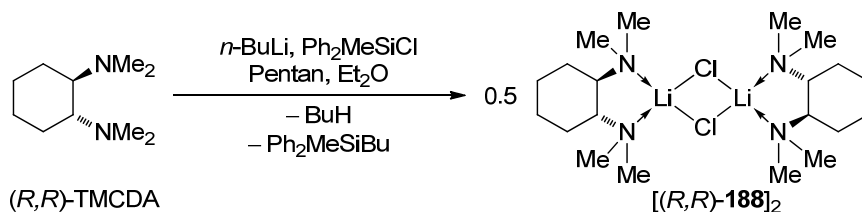
4.6 Untersuchungen zur Methyllithium/Lithiumchlorid-Isosterie

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei dimere Methyllithium-Addukte charakterisiert werden: $(\text{MeLi-TMEDA})_2$ als Bestandteil der Struktur **159** und das *N,O*-Donor-stabilisierte Dimer $[(S)\text{-171}\cdot\text{MeLi}]_2$. Im Rahmen der Untersuchungen stellte sich bei der Strukturaufklärung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Frage, ob sich der carbanionische primäre Kohlenstoff, also der Kohlenstoff des Methanid-„Anions“ mit den durch die Strukturverfeinerungsprogramme vorgegebenen Formfaktoren korrekt beschreiben ließe – Grund hierfür war ein stets vergrößertes Schwingungsellipsoid für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Methyl-Kohlenstoffs und die damit verbundene erschwerte freie Verfeinerung der gebundenen Protonen: Gemäß den Lösungsvorschlägen müsste in den dimeren Methyllithiumverbindungen der metallierte Kohlenstoff unverhältnismäßig stark schwingen, um die in der Struktur vorgefundene verhältnismäßig hohe Elektronendichte an der entsprechenden Position abzudecken.

Ein möglicher Erklärungsansatz wäre die Verunreinigung der für die Kristallisationsversuche eingesetzten Methyllithium-Lösung mit Lithiumchlorid. Lithiumchlorid fällt während der industriellen Herstellung von Methyllithium aus Chlormethan und Lithium als Nebenprodukt an. Da es eine nicht unerhebliche Löslichkeit in Ether besitzt, ist es schwierig, das auf diesem Weg angefallene Salz vom Lithiumalkyl abzutrennen. Schon ein rein qualitativer Umsatz von einer hydrolisierten Menge kommerziell erhältlicher etherischer Methyllithiumlösung mit Silbernitrat zeigt, dass das Gemisch mit erheblichen Mengen an Chlorid-Ionen verunreinigt ist.

Die Anwesenheit von Lithiumchlorid in Methyllithiumlösungen ruft bei normalen Umsetzungen (Einsatz von Methyllithium als Base oder als Nukleophil) in vielen Fällen keinen merklichen Unterschied in der beobachteten Reaktivität hervor, obwohl der „Salzeffekt“ von Lithiumchlorid beispielsweise eine Beschleunigung von lithiumorganischen Reaktionen bewirken kann.^[16f] Für die strukturelle Charakterisierung von Methyllithium-Koordinationsverbindungen kann sich allerdings ein Problem ergeben: Das Chlorid-Anion ist isolobal zum Methanid-Anion und unterscheidet sich ferner nur wenig in der Größe (Vergleich der *van-der-Waals*-Radien: Methylgruppe: ca. 200 pm, Chlor: 174 pm).^[196] Damit könnten Chlorid-Anionen prinzipiell in einem Kristall Methylanionen auf den entsprechenden Lagen im Gitter vertreten. Mit Lithiumchlorid kontaminierten Chargen von Methyllithium können somit bei der Strukturaufklärung von Methyllithiumaddukten Probleme bereiten, da schon einige Prozent Verunreinigung mit Lithiumchlorid und damit verbundener Fehlbesetzung im Kristall die Güte des Datensatzes verfälschen könnten.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, das Addukt von Lithiumchlorid und dem chiralen Diamin (*R,R*)-TMEDA, Verbindung $[(R,R)\text{-188}]_2$ darzustellen – die Verbindung fiel kristallin bei der Aufarbeitung einer Reaktion an, bei der im Beisein von (*R,R*)-TMEDA *in situ* Lithiumchlorid durch die Reaktion von Butyllithiumverbindung mit einem Chlorsilan entstanden war (vgl. Schema 4.110).



Schema 4.110 Darstellung von $[\text{LiCl}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ $[(R,R)\text{-188}]_2$ als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Butyllithium mit einem Chlorsilan in Anwesenheit von $(R,R)\text{-TMCDA}$.

$[\text{LiCl}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ kristallisiert aus Pentan/ Et_2O im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül der dimeren Verbindung. $[(R,R)\text{-188}]_2$ besitzt lediglich *pseudo*- C_2 -Symmetrie, die Bindungslängen und -winkel beider Dimerhälften weichen leicht von der idealen, symmetrischen Geometrie ab. Zentrales Strukturmotiv ist ein Li-Cl-Vierring, dessen Lithiumzentren von jeweils einem TMCDA-Liganden chelatisiert sind. Der Vierring ist leicht abgeknickt, was sich im Torsionswinkel $\text{Li1}-\text{Cl1}-\text{Li2}-\text{Cl2}$ von 3.3° widerspiegelt. Die Bindungslängen sind im diskutierten Bereich für literaturbekannte dimere Diamin-Lithiumchlorid-Addukte.^[181,197]

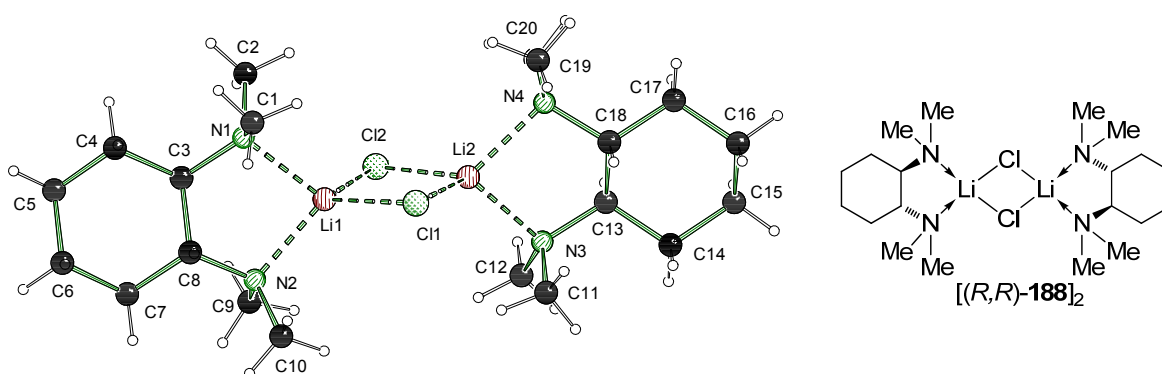


Abb. 4.57 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(R,R)\text{-188}]_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): $\text{Cl1}-\text{Li2}$ 2.283(5), $\text{Cl1}-\text{Li1}$ 2.318(5), $\text{Cl2}-\text{Li1}$ 2.297(5), $\text{Cl2}-\text{Li2}$ 2.330(5), $\text{Li1}-\text{N2}$ 2.067(5), $\text{Li1}-\text{N1}$ 2.091(5), $\text{Li1}-\text{Li2}$ 2.926(4), $\text{Li2}-\text{N4}$ 2.072(5), $\text{Li2}-\text{N3}$ 2.087(6), $\text{Li2}-\text{Cl1}-\text{Li1}$ $79.0(1)$, $\text{Li1}-\text{Cl2}-\text{Li2}$ $78.5(1)$, $\text{N2}-\text{Li1}-\text{N1}$ $85.9(2)$, $\text{N2}-\text{Li1}-\text{Cl2}$ $113.3(2)$, $\text{N1}-\text{Li1}-\text{Cl2}$ $121.2(2)$, $\text{N2}-\text{Li1}-\text{Cl1}$ $119.4(2)$, $\text{N1}-\text{Li1}-\text{Cl1}$ $117.0(2)$, $\text{Cl2}-\text{Li1}-\text{Cl1}$ $101.2(2)$, $\text{N4}-\text{Li2}-\text{N3}$ $85.9(2)$, $\text{N4}-\text{Li2}-\text{Cl1}$ $117.4(2)$, $\text{N3}-\text{Li2}-\text{Cl1}$ $117.8(2)$, $\text{N4}-\text{Li2}-\text{Cl2}$ $113.7(2)$, $\text{N3}-\text{Li2}-\text{Cl2}$ $121.7(2)$, $\text{Cl1}-\text{Li2}-\text{Cl2}$ $101.2(2)$.

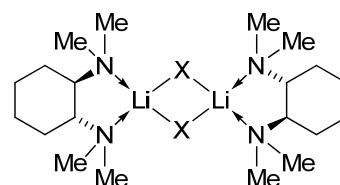
In der eigenen Arbeitsgruppe konnte bereits durch *V. H. Gessner* die Verbindung $[\text{MeLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ dargestellt und strukturell charakterisiert werden. $[\text{MeLi}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ ist in Analogie zur oben diskutierten Verbindung $[\text{LiCl}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ ebenfalls ein Dimer mit zentralem Vierring, der durch die Methyl- und die Lithiumzentren aufgespannt und jeweils durch die TMCDA-Liganden chelatisiert wird. Hiermit ergibt sich also die Möglichkeit, anhand der Strukturdaten der beiden Verbindungen das strukturbildende Verhalten des Chloridanions und des Methyl-Carbanions miteinander zu vergleichen.

Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel zeigt, dass sich die beiden Verbindungen ähneln: Die Li-Cl-Abstände in $[\text{LiCl}\cdot(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (2.28-2.33 Å) unterscheiden sich

beispielsweise nur unwesentlich von den Li–C-Abständen in $[\text{MeLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (2.21–2.28 Å). Ein Unterschied ergibt sich im Grad der Abwinkelung des zentralen Vierrings: Während in der Verbindung $[\text{LiCl} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ der Ring mit einem Torsionswinkel von 3.3° nur eine leichte Abweichung von der Planarität aufweist, ist der Knick in $[\text{MeLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ mit 13.3° deutlicher ausgeprägt (vgl. Tab. 4.21).

Tab. 4.21 Gegenüberstellung von Bindungslängen (Å) und -winkeln ($^\circ$) der beiden Verbindungen $[\text{LiCl} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (X = Cl) und $[\text{MeLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (X = CH₃).

| X | Li–Li | Li–X | Li–N | Li–X–Li | X–Li–X | Li–X–Li–X |
|-----------------|-------|-------|-------|---------|--------|-----------|
| Cl | 2.926 | 2.283 | 2.067 | 78.5 | 101.2 | 3.3 |
| CH ₃ | 2.412 | 2.214 | 2.169 | 64.4 | 114.0 | 13.3 |



Hieraus ergibt sich für $[\text{MeLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ im Vergleich zu $[\text{LiCl} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ eine leicht verdrehte Geometrie (vgl. Abb. 4.58). In den beiden Grenzfällen einer reinen Methyllithium- bzw. reinen Lithiumchlorid-Spezies ergibt sich also ein geringer, letztendlich jedoch feststellbarer Unterschied in der letztlich beobachteten Molekülgeometrie.

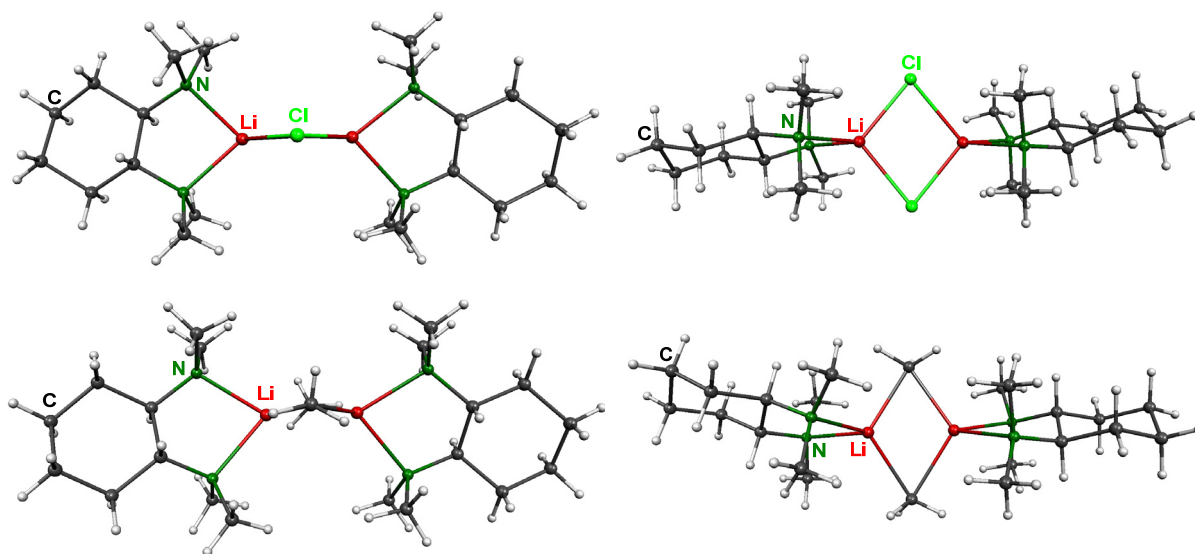


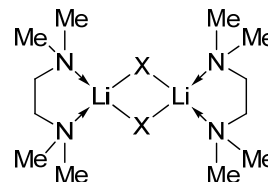
Abb. 4.58 Zusätzliche Ansichten der Molekülstrukturen von $[\text{LiCl} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ [(*R,R*)-**188**]₂ (oben) und $[\text{MeLi} \cdot (R,R)\text{-TMCDA}]_2$ (unten) im Kristall: Aufsicht (links) und Ansicht (rechts) bezogen auf den zentralen Vierring (Molekel-Darstellung).

Im Fall der Verbindung **159**, die ein TMEDA-stabilisiertes Methyllithiumdimer mit einem kokristallisierten Molekül Trimethylsilylphenylacetylen (**154**) beinhaltet, bietet sich ebenfalls ein Vergleich mit dem analogen Lithiumchlorid-Addukt an: Die Struktur von $(\text{LiCl} \cdot \text{TMEDA})_2$ wurde von *Chitsaz et al.* aufgeklärt.^[181] Im Gegensatz zum C₂-symmetrischen Methyllithiumdimer in Verbindung **159** ist das TMEDA-stabilisierte Lithiumchlorid-Dimer

inversionssymmetrisch. Tab. 4.22 beinhaltet den Vergleich der entscheidenden Bindungslängen und -winkel in beiden Spezies.

Tab. 4.22 Gegenüberstellung von Bindungslängen (Å) und -winkeln (°) der beiden Verbindungen $[\text{LiCl}\cdot\text{TMEDA}]_2$ ($X = \text{Cl}$)^[181] und $[\text{MeLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ ($X = \text{CH}_3$). Letztere ist der Struktur des Aggregats **159** entnommen.

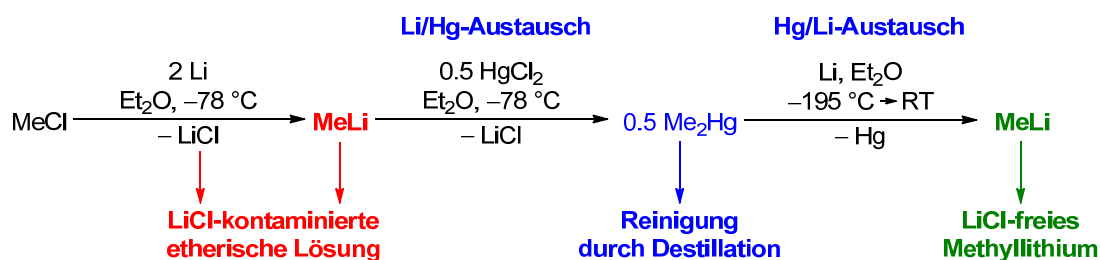
| X | PG | Li-Li | Li-X | Li-N | Li-X-Li | X-Li-X | Li-X-Li-X |
|-----------------|----------------|-------|-------|-------|---------|--------|-----------|
| Cl | C ₁ | 2.865 | 2.314 | 2.107 | 76.2 | 103.8 | 0 |
| CH ₃ | C ₂ | 2.426 | 2.261 | 2.171 | 64.9 | 113.4 | 11.4 |



Der Vergleich der beiden Strukturen verdeutlicht, dass sich im Fall einer dimeren Lithiumverbindung Chlorid- und Methylanion in identischer Koordinationsumgebung ähnlich auf die entstehende Molekülgeometrie auswirken: In der Tat könnte es also im Fall einer verunreinigten Methyllithiumcharge zu Fehlbesetzungen kommen, die sich negativ auf die Güte der Strukturdaten auswirken und die genaue Beschreibung des carbanionischen Zentrums mit kristallographischen Methoden verfälschen kann.

Um die Annahme weiter zu überprüfen, wurde die Hydrolyse einer kristallinen, von überstehendem Lösungsmittel befreiten Charge von $[(S)\text{-171}\cdot\text{MeLi}]_2$ vorgenommen. Der anschließende Test der Lösung auf die Anwesenheit von Chlorid mit Silbernitrat fiel deutlich positiv aus, was ein Indiz für den Einbau von Chloridionen in das Methyllithiumaddukt darstellt.

Die Vermeidung dieses Effekts lässt sich nur durch rigorosen Ausschluss der Anwesenheit von Chloridionen in der verwendeten Methyllithiumlösung unterbinden. Eine literaturbekannte Möglichkeit hierzu stellt der Umweg über die Zwischenstufe des Dimethylquecksilbers dar:^[198] Dieses lässt sich ausgehend von konventionell aus Chlormethan und elementarem Lithium dargestelltem Methyllithium (LiCl-Gehalt ohne weitere Aufreinigung gemäß Originalliteratur^[198] ca. 5 %) durch Hg/Li-Austausch mit HgCl_2 darstellen. Diese Verbindung kann destillativ aufgereinigt werden, wodurch sich sämtliche Salzreste vollständig abtrennen lassen. Eine erneute Transmetallierung mit elementarem Lithium liefert reines Methyllithium, welches sich vom ebenfalls entstehenden Lithiumamalgam durch Filtration trennen lässt (vgl. Schema 4.111).



Schema 4.111 Darstellung von Lithiumchlorid-freiem Methyllithium über Dimethylquecksilber nach Weiss et al.^[198]

Da es sich bei Dimethylquecksilber um eine extrem toxische, leicht flüchtige Substanz handelt, wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings auf diese Syntheseroute verzichtet. Beim Einsatz kommerziell erhältlicher Methyllithium-Lösungen scheint der Gehalt an Lithiumchlorid je nach Charge und Hersteller zu variieren, da offensichtlich Strukturen von Methyllithium-Aggregaten existieren, bei denen die oben genannten Effekte der zu hohen Elektronendichte auf der Atomlage des Carbanions im Kristall nicht zum Tragen kommen.^[61] Selbst bei den im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Aggregaten **[171·MeLi]₂** und **159** war die Güte der Strukturen noch im akzeptablen Bereich. Eine hochauflösende Messung zur Elektronendichtelokalisierung in den Strukturen hingegen wird durch den Einbau von Lithiumchlorid auf Methyllithium-Kristalllagen unmöglich gemacht bzw. führt zu nicht eindeutig zu interpretierenden Ergebnissen. Zukünftige Kristallisationsversuche mit salzfreiem Methyllithium müssen herangezogen werden, um zweifelsfreien Aufschluss über die Elektronendichteverteilung in Methyllithiumaggregaten zu erlangen.

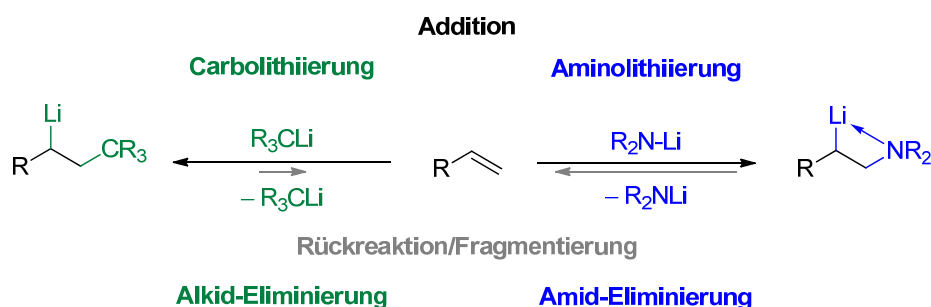
Tab. 4.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **[(R,R)-188]₂**.

| Verbindung | [(R,R)-188]₂ |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₂₀ H ₄₄ Cl ₂ Li ₂ N ₄ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 425.37 |
| Temperatur [K] | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe (Nr.) | P1 (1) |
| a [Å] | 7.2797(10) |
| b [Å] | 8.2736(13) |
| c [Å] | 11.9318(14) |
| α [°] | 99.981(11) |
| β [°] | 98.541(10) |
| γ [°] | 110.473(13) |
| Zellvolumen [Å ³] | 645.81(17) |
| Z | 1 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.094 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.263 |
| F(000) | 328 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.71 – 27.00 |
| Index-Breite | -9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 15 |
| Gemessene Reflexe | 16204 |
| Unabhängige Reflexe | 5590 (R _{int} = 0.0413) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 5590 / 3 / 261 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.002 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0366, wR2 = 0.0477 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0635, wR2 = 0.0494 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.01(4) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.358 und -0.221 |

4.7 Studien zur β -Metallierung von Phenethylaminderivaten

Der Einbau eines Stickstoffzentrums in β -Position zu einem Metallzentrum in einem reaktiven Metallalkyl stellt aus chemischer Sicht einerseits ein sehr lohnendes Ziel dar, auf der anderen Seite allerdings gleichzeitig auch ein Problem. Aus synthetischer Sicht erscheint die Übertragung eines „ β -Amino-Alkylcarbanions“ auf externe Elektrophile hochgradig reizvoll. Andererseits ist mit dem Stickstoffzentrum in β -Position zum metallierten Zentrum eine gute Abgangsgruppe vorhanden, so dass prinzipiell die Gefahr der β -Eliminierung eines Metallamids unter Freisetzung des Alkens besteht, welche die synthetische Nutzbarmachung des metallierten Intermediates erschwert bzw. gänzlich verhindert.^[27d]

Die Eliminierung von Lithiumamid im Fall von β -lithiierten Aminen stellt die Rückreaktion der Lithioaminierung dar, der Addition von Lithiumamiden an Alkene. Die Lithioaminierung bzw. Aminolithierung ist damit die Stickstoff-analoge Additionsreaktion zur Carbolithierung. Während die Addition von Lithiumalkylen an C–C-Doppelbindungen jedoch in der Regel unter deutlichem Energiegewinn verläuft, ist die analoge Reaktion von Lithiumamiden aus thermodynamischer Sicht deutlich ungünstiger (Schema 4.112).



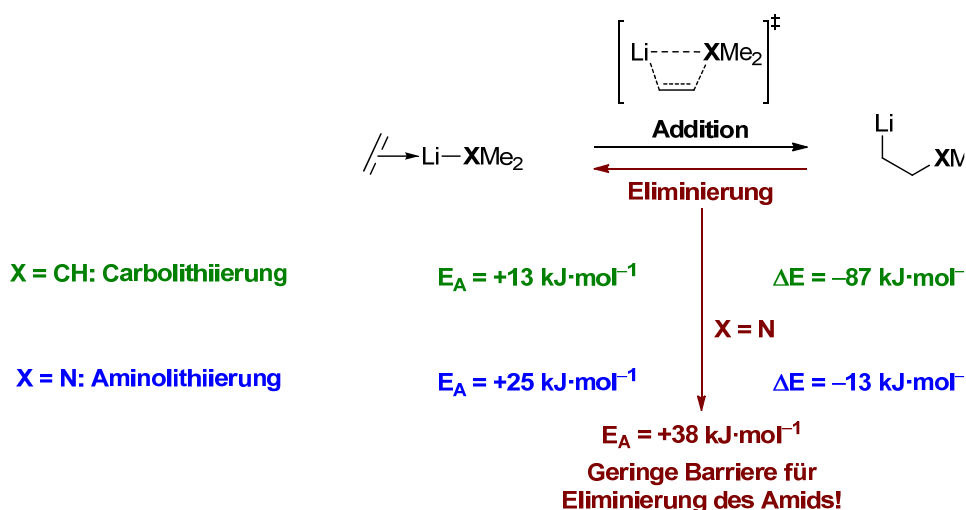
Schema 4.112 Vergleich der Carbolithierung und Aminolithierung von Alkenen.

Vereinfacht betrachtet wird bei der Carbolithierung eine C–C-Doppelbindung ($\Delta H^0_{298\text{K}} = 615 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in zwei Einfachbindungen ($\Delta H^0_{298\text{K}} = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[199] umgewandelt, was auf Grund der höheren Stabilität dieser einen Energiegewinn zur Folge hat. Im Gegensatz dazu wird bei der Aminolithierung die Doppelbindung in eine C–C-Einfachbindung und eine C–N-Einfachbindung ($\Delta H^0_{298\text{K}} = 305 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) umgewandelt; auf Grund der geringeren Stabilität der C–N-Einfachbindung ist der aus der Addition resultierende Energiegewinn niedriger. Diese stark vereinfachte Betrachtung gestaltet sich natürlich auf Grund der Beteiligung der stark ionischen C–Li- bzw. N–Li-Bindung an der Additionsreaktion komplizierter. Außerdem muss im Fall der Aminolithierung die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass der β -ständige Stickstoff das Lithiumzentrum koordiniert, was einerseits zwar eine intramolekulare Stabilisierung zur Folge hätte, andererseits allerdings auch in Spannung im hierdurch gebildeten Vierring resultieren könnte. Die Möglichkeit der intramolekularen β -Koordination wäre natürlich nur bei *syn*-periplanarer Anordnung von Lithium- und Stickstoffzentrum gegeben. Aus der *syn*-Konformation kann allerdings in

Analogie zur β -Hydrid-Eliminierung direkt auch die unerwünschte Rückreaktion, die β -Eliminierung des Lithiumamids, ablaufen (vgl. Kap. 2.3.9).

Aus entropischer Sicht ist die Addition als benachteiligt anzusehen, da die Teilchenzahl abnimmt; umgekehrt folgt hieraus eine entropische Begünstigung der Eliminierung, also der Fragmentierung in Alkenkomponente und Lithiumalkyl bzw. -amid und der damit verbundenen Erhöhung der Entropie. Mit steigender Temperatur sollte demnach die β -Eliminierung weiter begünstigt werden und die Stabilität der β -Amino-Alkylolithiumspezies sinken.

Die Energieumsätze der Addition von Lithiumdimethylamid bzw. *iso*-Propyllithium an Ethen verdeutlichen bereits die deutlich geringere Bevorzugung der Aminolithierung unter thermodynamischen Gesichtspunkten unter Vernachlässigung der Entropie. Schema 4.113 enthält für beide Reaktionen die mit der B3LYP-Methode und dem 6-31+G(d)-Basissatz erhaltenen relativen Energien der stationären Punkte.



Schema 4.113 Vergleich der Addition von LiNMe_2 und *i*-PrLi an Ethen; B3LYP/6-31+G(d).

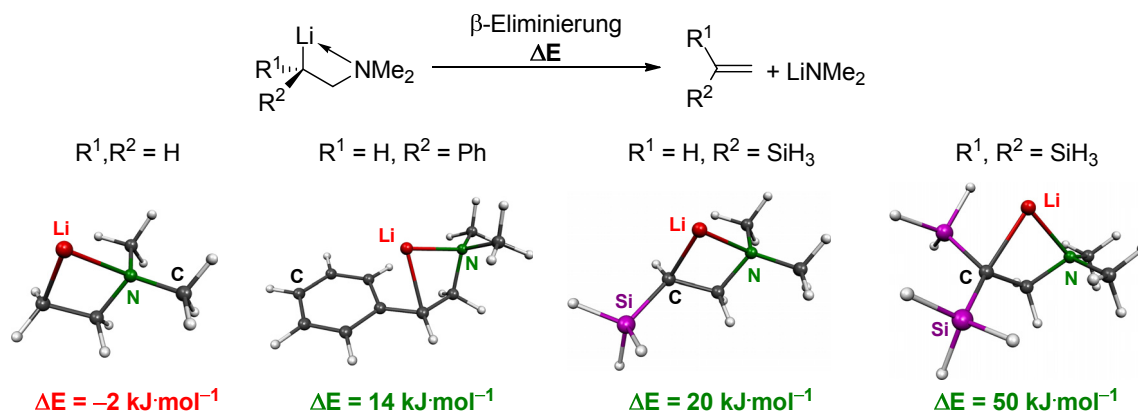
Die Carbolithierung von Ethen durch *iso*-Propyllithium verläuft mit einem deutlichen Energiegewinn von $87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was eine enorme Triebkraft darstellt. Für die Aminolithierung mit dem korrespondierenden Amid zeigt sich jedoch, dass das Additionsprodukt nur noch eine energetische Stabilisierung von $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der fragmentierten Form aufweist. Bezieht man hierbei noch den (temperaturabhängigen) Beitrag der Entropie ein, die die fragmentierte Form bevorzugt, so wird klar, warum die Stabilisierung und Isolierung von β -Amino-Alkylolithiumspezies nicht ohne weiteres möglich ist. Während die Barrieren für beide Additionsreaktionen mit 13 bzw. $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Carbo- und Aminolithierung sehr niedrig sind, bedeutet die geringe Stabilisierung des Additionsprodukts der Aminolithierung, dass die Rückreaktion entsprechend ebenfalls eine sehr geringe Aktivierungsbarriere besitzt: Mit nur $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kann die Eliminierung aus der β -Amino-Alkylolithiumverbindung leicht ablaufen; im Gegensatz dazu ist die Alkid-Eliminierung aus dem Carbolithierungs-Analogen mit $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch deutlich aufwändiger und wird dementsprechend selten

beobachtet – eher noch als eine β -Alkid-Eliminierung wird, wenn möglich, eine β -Hydrideliminierung beobachtet (vgl. Kap. 2.3.1).

Zieht man die oben diskutierten Faktoren in ihrer Gesamtheit in Betracht, so ist es zunächst nicht verwunderlich, dass es in der Literatur keine Beispiele für erfolgreiche Aminolithierungen gibt, bei denen das resultierende Intermediat isoliert oder mit externen Elektrophilen umgesetzt werden konnte. β -Aminoalkyllithiumspezies tauchen zwar als Zwischenverbindungen in einer Reihe von Additionsreaktionen von Lithiumamiden an Alkene auf, allerdings selten in einer fassbaren Form, da sie zumeist direkt nach ihrer Bildung wieder *in situ* reprotoniert werden, sei es durch einen Überschuss des zugesetzten Amins oder durch Reaktion mit dem Lösungsmittel.^[200]

Es handelt sich bei diesem Reaktionstyp also letztendlich um Hydroaminierungsreaktionen, die durch Lithiumamid vermittelt bzw. katalysiert werden. Selbst dieser Reaktionstyp toleriert nicht sämtliche Alkene; im Allgemeinen eignen sich „aktivierte“ Doppelbindungen wie Michael-Systeme,^[201] Vinylsilane^[202] oder Styrolerivate^[203] zur basenkatalysierten Hydroaminierung.^[204]

Quantenchemische Berechnungen belegen die Stabilisierung der β -Aminoalkyllithiumspezies im Vergleich zur Fragmentierung durch Einführung entsprechender Substituenten. In Schema 4.114 ist der in quantenchemischen Studien berechnete Einfluss von Phenyl- bzw. Silylsubstituenten auf die Stabilität von 2-Aminoethylithium dargestellt. Es zeigt sich, dass die Einführung dieser Substituenten die entsprechende „ β -aminocarbanionische“ Spezies stabilisieren können und dementsprechend einer Fragmentierung durch β -Eliminierung prinzipiell vorbeugen können.

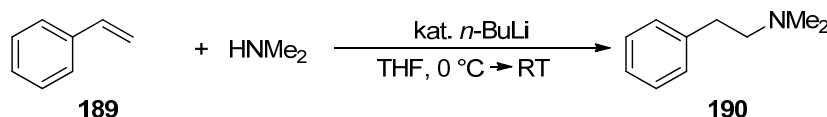


Schema 4.114 Einfluss von Substituenten auf die Stabilität von 2-Aminoethylithiumspezies; B3LYP/6-31+G(d).

Auf Grund der hohen Bedeutung von Phenethylaminen als Strukturmotiv in zahlreichen biogenen und synthetischen pharmakologisch aktiven Verbindungen herrscht stetiger Bedarf an der Entwicklung neuartiger Methoden zur Funktionalisierung und Derivatisierung des Phenethylamin-Grundgerüsts.^[205] In diesem Zusammenhang stellt deshalb vor allem die Einführung eines Phenylsubstituenten eine erstrebenswerte synthetische Option dar, die deswegen in den folgenden Untersuchungen einen zentralen Stellenwert einnehmen soll.

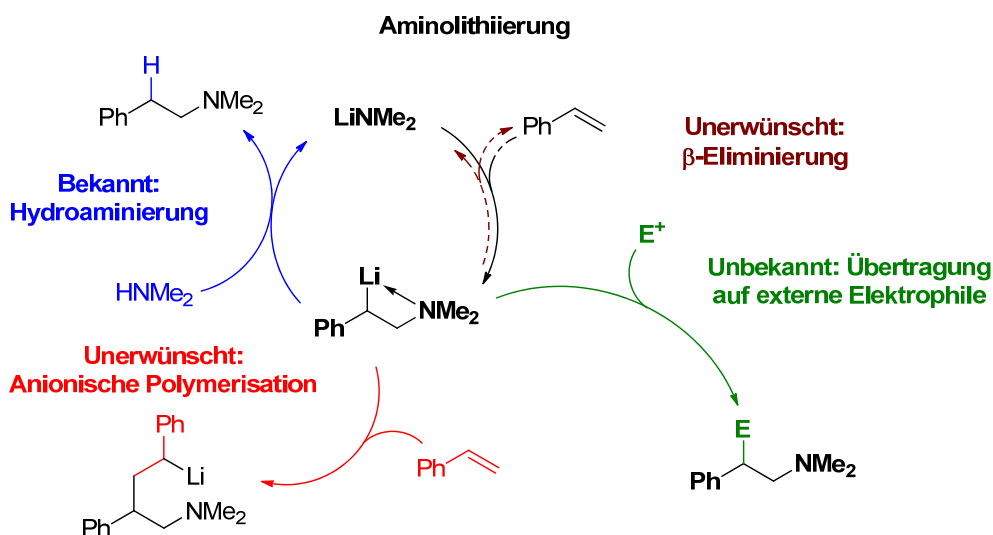
4.7.1 Versuche zur Lithioaminierung und Hydroaminierung von Styrol

Neben der Übergangsmetall-vermittelten Hydroaminierung von aktivierten Alkenen^[206] existieren eine Reihe von literaturbekannten Prozeduren zur Lithiumamid-katalysierten Hydroaminierung von Styrolderivaten^[207] oder Vinylferrocen. Generell lassen sich hierbei aktivierte, elektronenreiche Alkene wie Styrol durch Umsetzung mit sekundären oder primären Aminen und katalytischen Mengen an Alkylolithiumbasen zu den entsprechenden Hydroaminierungsprodukten umsetzen (vgl. Schema 4.115).^[208]



Schema 4.115 Basenkatalysierten Hydroaminierung am Beispiel von Styrol und Dimethylamin.

Bisher wurden allerdings noch keine erfolgreichen Versuche unternommen, die intermediär auftretende β -lithiierte 2-Phenylethylaminspezies *in situ* mit externen Elektrophilen umzusetzen: Sobald die Spezies durch Addition des Lithiumamids an das ungesättigte Substrat gebildet wird, deprotoniert sie das im Überschuss zugefügte Amin und es resultiert die Wiederausbildung des Lithiumamids und der Phenethylamin-Komponente. Letztendlich resultiert hieraus die basenkatalysierte Hydroaminierung. Selbst bei Umsetzung der Styrolkomponente mit quantitativen Mengen von Lithiumamid wurde bisher nur das Hydroaminierungsprodukt isoliert (Schema 4.116).



Schema 4.116 Schematischer Ablauf und Nebenreaktionen der katalytischen Aminolithierung bzw. Hydroaminierung, hier am Beispiel der Addition von LiNMe_2 an Styrol.

Wie auch bei der entsprechenden Addition von Lithiumalkylen an aktivierte Alkene besteht auch bei der analogen Reaktion von Lithiumamiden die Gefahr der anionischen Polymerisation. In diesem Fall reagiert die β -lithiierte Phenethylaminspezies bevorzugt mit überschüssigem Styrol; hieraus resultieren letztendlich die Oligomerisation bzw. im Extremfall die Entstehung von Polystyrol.

4.7.1.1 Reaktivitätssteigerung durch Verwendung der Schlosser-Base

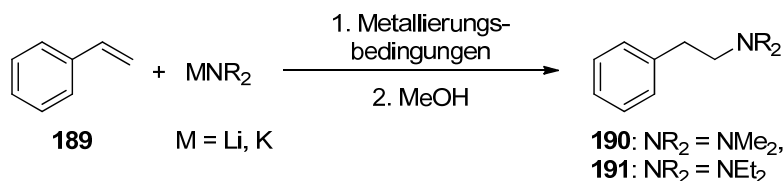
Ein zentrales Ziel der Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. *D. F. O'Shea* war deshalb die Nutzbarmachung dieser metallierten Zwischenstufe zur Übertragung auf externe Elektrophile. Reaktionsbedingungen zur stöchiometrischen Erzeugung des β -metallierten Intermediates sollten erschlossen werden, unter denen dieses weder unter Polymerisation weiterreagiert noch unter β -Eliminierung zerfällt.

Zunächst war die Idee, durch Verwendung einer bimetalischen „Schlosser-Basemischung“ die Reaktivität des Amids gegenüber einer Addition an das Alkenfragment derart zu erhöhen, dass eine Aminolithierung schon unter milden Bedingungen abläuft, unter denen die oben beschriebenen Nebenreaktionen ausbleiben.

Im Arbeitskreis *O'Shea* wurde bereits in Vorversuchen belegt, dass die Anwesenheit von Kalium-*tert*-butanolat eine Reaktivitätssteigerung bei der Addition von Lithiumamiden an Styrol zur Folge hat. Daraufhin wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob sich die Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Schlosser-Base-katalysierte Hydroaminierung von Styrol optimieren lassen. Im nächsten Schritt sollten diese optimierten Reaktionsbedingungen dann auf ihre Eignung zu einer Aminolithierung unter präparativer Nutzbarkeit des metallierten Intermediats untersucht werden. Hierzu wurden in einer Versuchsreihe zunächst unterschiedliche Reaktionsbedingungen untersucht.

4.7.1.2 Erschließung einer Schlosser-Base-vermittelten Hydroaminierung

Wie in Tab. 4.24 gezeigt wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln die Amid-Komponente dargestellt: Die Basenkomponente wurde in 10 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst und bei den angezeigten Einträgen zusätzlich mit Kalium-*tert*-butylat versetzt. Die Mischung wurde für weitere 10 min gerührt und im Anschluss auf die in der Tabelle angezeigte Temperatur gebracht. 1 mmol Styrol wurde in 2 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst und auf die Temperatur der Reaktionsmischung vorgekühlt. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 5 min. Nach erfolgter Zugabe wurde gegebenenfalls unter Auftauen der Reaktionsmischung weitergerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Methanol beendet (vgl. Schema 4.117).



Schema 4.117 Hydroaminierung von Styrol mit unterschiedlichen Aminen und Metallierungsbedingungen.

Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss mittels Ethertrennungsgang aufgearbeitet und sowohl die aminhaltige als auch die aminfreie Phase des Rohprodukts NMR-spektroskopisch untersucht – letztere enthielt je nach Reaktionsbedingungen entweder nicht umgesetztes Styrol oder Polystyrol als Produkt anionischer Polymerisation.

Zunächst wurde das System HNMe₂/*n*-BuLi/*t*-BuOK untersucht. Zum Einsatz kam hierzu eine kommerzielle Lösung von Dimethylamin in THF, aus der *in situ* durch Zugabe von Butyllithium das entsprechende Lithiumdimethylamid dargestellt wurde. Es zeigte sich hierbei allerdings, dass nach Zugabe von Styrol sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von *t*-BuOK keine kontrollierte Hydroaminierung stattgefunden hatte, sondern lediglich Polymerisation auftrat (Tab. 4.24, Einträge 1-3).

Tab. 4.24 Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Hydroaminierung von Styrol mit Dimethyl- und Diethylamid.

| Nr. | Lösungsmittel | Amin (Äq.) | <i>n</i> -BuLi | <i>t</i> -BuOK | Temperatur | Zeit | Beobachtung |
|-----|-----------------------|--------------------------|----------------|----------------|------------|--------|-----------------|
| 1 | Et ₂ O/THF | HNMe ₂ (1.5) | 1.2 | 1.2 | -25 °C | 60 min | Polymerisation |
| 2 | Et ₂ O/THF | HNMe ₂ (1.5) | 1.2 | 1.2 | -45 °C | 30 min | Polymerisation |
| 3 | THF | HNMe ₂ (2.5) | 1.1 | - | 0 °C | 30 min | Polymerisation |
| 4 | Et ₂ O/THF | HNMe ₂ (1.5) | 1.2 | - | -78 °C | 1 min | Keine Reaktion |
| 5 | Et ₂ O/THF | HNMe ₂ (10) | 1.0 | 1.0 | -30 °C | 30 min | Polymerisation |
| 6 | THF | HNEt ₂ (2.5) | 2.5 | - | RT | 2 h | Polymerisation |
| 7 | Et ₂ O/THF | HNEt ₂ (1.5) | 1.2 | 1.2 | -25 °C | 30 min | Polymerisation |
| 8 | Cyclohexan | HNEt ₂ (1.5) | 1.2 | 1.2 | RT | 30 min | Polymerisation |
| 9 | Cyclohexan | HNEt ₂ (1.2) | 1.1 | 1.1 | 0 °C | 30 min | Polymerisation |
| 10 | Cyclohexan | HNEt ₂ (2.2) | 1.1 | - | 0 °C | 30 min | Keine Reaktion |
| 11 | Et ₂ O | HNEt ₂ (1.1) | 1.1 | 1.0 | RT | 6 min | Polymerisation |
| 12 | Et ₂ O | HNEt ₂ (1.2) | 1.1 | 1.1 | -30 °C | 5 min | Hydroaminierung |
| 13 | Et ₂ O | HNEt ₂ (1.5) | 1.2 | 1.2 | -30 °C | 10 min | Hydroaminierung |
| 14 | Et ₂ O | HNEt ₂ (2.5) | 1.1 | 1.1 | -25 °C | 20 min | Hydroaminierung |
| 15 | Et ₂ O | LiNMe ₂ (1.0) | - | 1.0 | -30 °C | 15 min | Keine Reaktion |
| 16 | Et ₂ O | LiNMe ₂ (1.5) | - | 1.0 | -20 °C | 10 min | Hydroaminierung |
| 17 | Et ₂ O | LiNMe ₂ (1.5) | - | - | 0 °C | 30 min | Keine Reaktion |

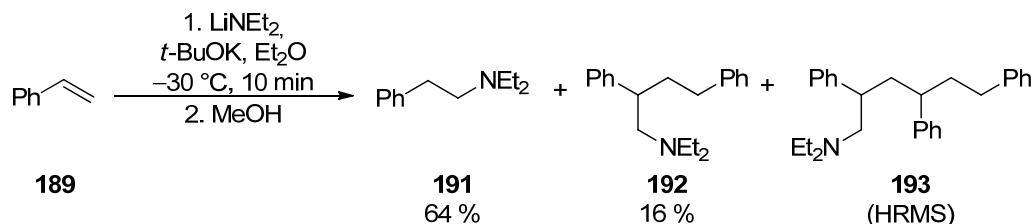
Eine Verringerung der Reaktionszeit und -temperatur auf 1 min bei -78 °C resultierte hingegen in keiner Reaktion (Tab. 4.24, Eintrag 4). Auf Grund der leichten Flüchtigkeit der Aminkomponente Dimethylamin lag die Vermutung nahe, dass die verwendete Charge der Lösung eine zu geringe Molarität besaß, um eine vollständige Umsetzung des ebenfalls zugesetzten *n*-Butyllithiums zu gewährleisten. Freies *n*-Butyllithium kann in THF schon bei -78 °C die Polymerisation von Styrol initiieren.^[209] Um auszuschließen, dass freies

n-Butyllithium für die beobachtete Polymerisation verantwortlich war, wurde ein deutlicher Überschuss der Dimethylamin-Lösung verwendet – allerdings wurde selbst bei einer Stöchiometrie von 10:1 weiterhin das Auftreten von Polymerisation bei einer Reaktionstemperatur von -30 °C beobachtet (Tab. 4.24, Eintrag 5). Auch beim Wechsel des Amins von Dimethyl- auf Diethylamin wurde bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen in THF ausschließlich Polymerisation beobachtet. Deshalb wurde im Folgenden auf THF als Lösungsmittel für weitere Hydroaminierungsversuche verzichtet, da es offensichtlich genau wie bei der analogen Reaktion von Lithiumalkylen mit Styrol dessen anionische Polymerisation vermittelt. Im Gegensatz zum *t*-BuOK-freien System *n*-BuLi/THF, das laut Literatur selbst bei 0 °C noch zur Darstellung von definierten Hydroaminierungsprodukten geeignet ist,^[203c] ruft die Anwesenheit von *t*-BuOK jedoch eine Polymerisation bereits bei -30 °C hervor. Zum Einsatz kamen deswegen nur noch *in situ* hergestellte Lösungen von Lithiumdiethylamid bzw. eine kommerziell erhältliche Suspension von Lithiumdimethylamid in Hexan.

Im Folgenden wurde die Tauglichkeit von Cyclohexan als Lösungsmittel untersucht. Die Löslichkeit von *t*-BuOK in Cyclohexan ist sehr gering, so dass statt einer homogenen Reaktionsmischung eine Suspension zum Einsatz kam. Es zeigte sich bei den Versuchen, dass das System *n*-BuLi/*t*-BuOK/Cyclohexan schon bei 0 °C zu einer Polymerisation führte (Tab. 4.24, Einträge 9-10). Der Verzicht auf *t*-BuOK hingegen resultierte in einem vollständigen Ausbleiben einer Reaktion, es wurde lediglich Edukt isoliert (Tab. 4.24, Eintrag 11). Auf Grund des hohen Schmelzpunkts von Cyclohexan (ca. 7 °C) ist dessen Einsatz als Lösungsmittel bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich.

Als Kompromiss zwischen dem hochpolaren, die anionische Polymerisation promovierenden THF und dem unpolaren Cyclohexan wurde im nächsten Schritt Et_2O als mögliches Lösungsmittel untersucht. Es zeigte sich tatsächlich, dass bei Benutzung des Systems *n*-BuLi/*t*-BuOK/ Et_2O bereits bei -30 °C innerhalb von kurzen Reaktionszeiten eine Hydroaminierung von Diethylamid an Styrol beobachtet werden konnte (Tab. 4.24, Eintrag 12). Die Reaktivitätssteigerung der Hydroaminierung durch Anwesenheit von *t*-BuOK belegt der Befund der Wiederholung der Reaktion in dessen Abwesenheit – selbst bei der deutlich höheren Temperatur von 0 °C blieb eine Reaktion mit Styrol aus.

Mittels Anwendung der optimierten Reaktionsbedingungen (Tab. 4.24, Eintrag 13) konnte das primäre Hydroaminierungsprodukt Diethyl(2-phenylethyl)amin **191** in einer Ausbeute von 64% isoliert werden. Das sekundäre Hydroaminierungsprodukt **192** wurde in einem Anteil von 16% erhalten. Das tertiäre Hydroaminierungsprodukt **193** wurde im isolierten Rohprodukt nur in Spuren mittels HR-Massenspektroskopie detektiert (Schema 4.118).



Schema 4.118 Produktverhältnis der basenkatalysierten Hydroaminierung von Styrol mit Diethylamin gemäß den optimierten Reaktionsbedingungen (Tab. 4.24, Eintrag 13).

Die Bildung von **192** kann durch die Addition der intermediär gebildeten, β -metallierten Spezies an ein weiteres Molekül Styrol erklärt werden, also dem ersten Schritt einer einsetzenden anionischen Polymerisation, dementsprechend kann das tertiäre Hydroaminierungsprodukt **193** durch Insertion eines weiteren Äquivalents Styrol gebildet werden (Schema 4.116).

Quartäre und höhere Hydroaminierungsprodukte ließen sich im nach der Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukt nicht nachweisen, was u. U. auf die schlechtere Löslichkeit ihrer protonierten Ammoniumspezies im wässrigen Milieu während des Ethertrennungsgangs zurückgeführt werden kann. Ihre Entstehung als weitere Nebenprodukte ist allerdings unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht auszuschließen. Durch Erhöhung des Stoffmengenanteils des zugesetzten Diethylamins konnte einerseits die Ausbeute an isoliertem Hydroaminierungsprodukt **192** auf 73 % verbessert werden (Tab. 4.24, Eintrag 14), während der Anteil an **193** leicht zurückging. Vermutlich ist der höhere Anteil an freiem, nicht deprotoniertem Amin in der Reaktionsmischung dafür verantwortlich, dass das intermediär gebildete β -metallierte Phenethylamin eher durch überschüssiges Amin reprotoniert wird, anstatt durch Addition an noch nicht umgesetztes Styrol eine Oligomerisation einzuleiten.

Als elektronenarmes Amin wurde im Folgenden *N,O*-Dimethylhydroxylamid $\text{HN}(\text{Me})\text{OME}$ als Kandidat für die Hydroaminierung untersucht.^[210] Dieses könnte im Idealfall einer erfolgreichen Hydroaminierung nach Reduktion der Methoxyaminofunktion mit Hydridübertragungsreagenzien wie DIBAL als „maskiertes“ Monomethylamid dienen. *N,O*-Dimethylhydroxylamid wurde *in situ* aus dem entsprechenden Hydrochlorid durch doppelten *n*-Butyllithium-Überschuss freigesetzt.

Im Experiment stellte sich das entsprechende Amin $\text{HN}(\text{Me})\text{OME}$ im Vergleich zu Dialkylaminen jedoch als deutlich weniger reaktiv heraus (vgl. Tab. 4.25). So wurde für $\text{HN}(\text{Me})\text{OME}$ in Kombination mit dem System *n*-BuLi/*t*-BuOK/ Et_2O selbst bei 0 °C noch keine Reaktion gegenüber Styrol festgestellt. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf RT wurde das Eintreten einer Polymerisation beobachtet.

Tab. 4.25 Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Hydroaminierung von Styrol mit *N,O*-Dimethylhydroxylamid.

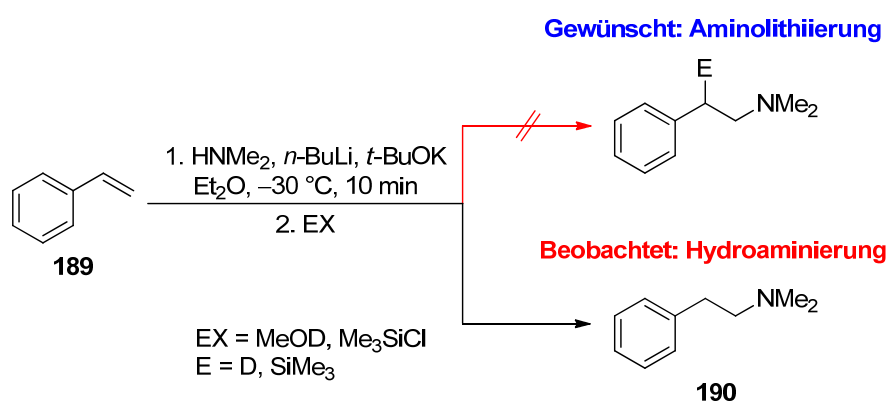
| Lösungsmittel | (Äq. Amin) | <i>n</i> -BuLi | <i>t</i> -BuOK | Temperatur | Zeit | Beobachtung |
|-------------------|------------|----------------|----------------|------------|--------|----------------|
| THF | (1.0) | 2.2 | 1.1 | 0 °C | 30 min | Keine Reaktion |
| Et ₂ O | (1.5) | 2.2 | 1.1 | -30 °C | 15 min | Keine Reaktion |
| Et ₂ O | (1.5) | 2.4 | 1.1 | 0 °C | 25 min | Keine Reaktion |
| Et ₂ O | (1.2) | 2.2 | 1.1 | RT | 30 min | Polymerisation |

Auf Grund dieses geringen Fensters zwischen ausbleibender und unerwünschter Reaktivität wurde von weiteren Versuchen zur Hydroaminierung abgesehen.

4.7.1.3 Versuche zur Umsetzung mit externen Elektrophilen

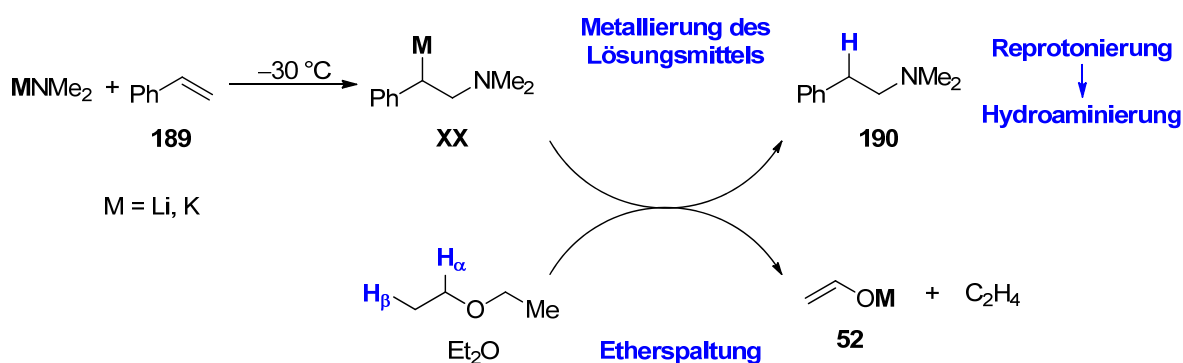
Aufbauend auf die erfolgreiche Optimierung der Reaktionsbedingungen der Hydroaminierung mit dem System *n*-BuLi/*t*-BuOK/Et₂O für Dialkylamine wurde im Anschluss untersucht, ob sich mit dieser Reaktion auch β -funktionalisierte Phenethylaminderivate durch Zugabe von externen Elektrophilen zur Reaktionsmischung darstellen lassen. Hierzu wurden unter den optimierten Bedingungen (Tab. 4.24, Eintrag 13) nach Ablauf der Reaktionszeit Methanol-*d*₄ oder Trimethylchlorsilan im Überschuss als Elektrophil zugegeben. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde das Rohprodukt auf Spuren von Deuterierung bzw. Silylierung des Phenethylamingrundkörpers untersucht.

Es zeigte sich jedoch, dass weder bei Verwendung einer Deuteronenquelle noch eines Chlorsilans als Elektrophil dessen Einbau in das Phenethylamin stattgefunden hatte; es wurde weiterhin lediglich das Produkt der Hydroaminierung erhalten (vgl. Schema 4.119).

**Schema 4.119** Gescheiterte Umstellung der Hydroaminierungs- auf Aminolithierungsbedingungen.

Dieser experimentelle Befund deutet darauf hin, dass das intermediär während der Reaktion durch Addition an Styrol gebildete β -metallierte Phenethylamin nicht stabil ist und nicht stöchiometrisch erzeugt wird. Stattdessen wird es nach der Bildung reprotoniert und es entsteht direkt das Hydroaminierungsprodukt. Mit nachträglich zugefügten Elektrophilen findet so keine Reaktion statt.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen lag allerdings kein Überschuss an protischem Additiv vor, wie z. B. ein Überschuss an freiem Amin, wie es unter typischen Hydroaminierungsbedingungen der Fall wäre. Dieses würde die sofortige Reprotonierung des metallierten Intermediates erklären und generell eine Aminolithierung mit stöchiometrischer Erzeugung des Intermediates unmöglich machen. Es muss also eine andere Protonenquelle für die Reprotonierung *in situ* verantwortlich sein. Eine Möglichkeit besteht in der Deprotonierung des Lösungsmittels durch die metallierte Zwischenstufe (Schema 4.120): Diese würde durch Metallierung des Ethers reprotoniert, was letztendlich in dessen Zersetzung mittels α - oder β -Spaltung resultieren würde (vgl. Kap. 2.3.6).

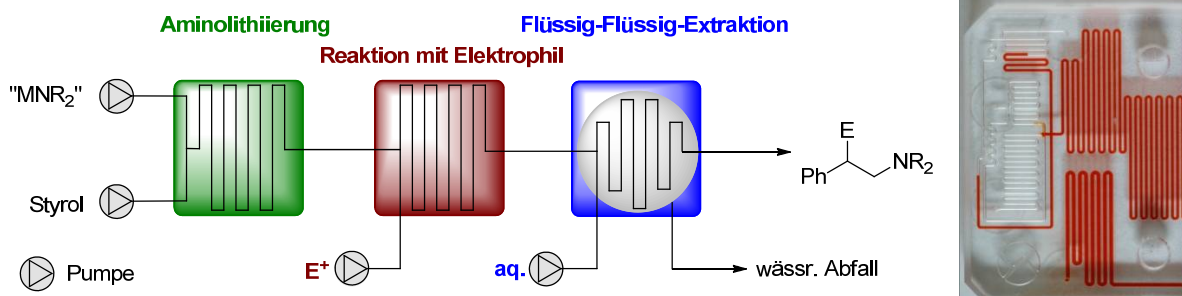


Schema 4.120 Vorschlag für die *in situ*-Reprotonierung des β -metallierten Intermediats mittels Etherspaltung.

Diese Route stellt einen denkbaren Weg der Weiterreaktion des primären Aminolithierungsprodukts **XX** selbst in Abwesenheit von überschüssigem Amin dar, der in der Bildung des Hydroaminierungsprodukts resultiert. Um diese These zu bestätigen, könnte das Experiment z. B. unter Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt werden. Somit sollte bei Wiederholung des Experiments in Et₂O-*d*₁₀ eine Deuterierung des Hydroaminierungsprodukts festgestellt werden, was auf eine Deprotonierung des Ethers durch **XX** deuten würde. Eine zweite Möglichkeit stellt die Umsetzung mit einem Elektrophil dar, welches mit dem bei der Etherspaltung entstehenden Vinylalkoholat **52** zu einem schwerflüchtigen, detektierbaren Abfangprodukt reagieren würde.

4.7.1.4 Fazit der Versuche zur Aminolithierung

Die durchgeführten Versuche zur Erschließung einer anwendbaren Aminolithierung verdeutlichen, dass dieser Reaktionstyp bereits erheblich auf kleine Änderungen in den Versuchsparametern reagiert – Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit, Additive, Stöchiometrie der Reaktanden besitzen allesamt einen erheblichen Einfluss auf das Ablaufen sowohl der Aminolithierung als auch dem Auftreten von Nebenreaktionen. Hilfe zur Erschließung und Optimierung dieses Reaktionstyps könnten hierbei allerdings neuartige Verfahren wie beispielsweise die Verwendung sogenannter Micro-Flow-Reaktoren bieten.



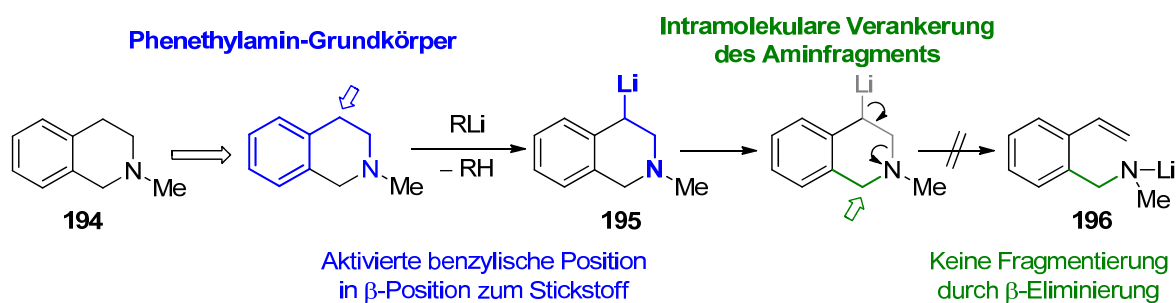
Schema 4.121 Links: Mögliche Reaktionssequenz (drei Chips) zur Aminolithierung in einem Micro-Flow-Reaktor. Rechts: Detailansicht der Kapillaren eines Chips.

Im Unterschied zu herkömmlichen Batch-Reaktoren herrscht in Flow-Reaktoren ein kontinuierlicher Fluss der Edukte, die mit Pumpen durch Kapillaren gedrückt werden. Durch den Verlauf und die Verknüpfung der Kapillaren wird die Reaktion der Edukte miteinander gesteuert. Durch angelegten Druck sowie Querschnitt und Beschaffenheit der Kapillaren werden Parameter wie Durchmischung und Verweilzeit der Reaktionsmischung in den einzelnen Zonen des Flow-Reaktors moduliert. So reagieren zwar jeweils nur geringe Mengen der Edukte miteinander, allerdings läuft ein Flow-Reaktor kontinuierlich und die Reaktion findet auf geringem Raum statt. Reaktionsparameter wie Druck, Konzentration oder Temperatur lassen sich deshalb sehr genau für die einzelnen Bereiche des Reaktors und z. T. selbst bei laufendem Betrieb des Reaktors modifizieren.^[211] Durch den Einsatz von Flow-Chemie könnte deshalb eine „problematische“ Reaktion wie eine Aminolithierung mit einem zentralen Intermediat wie Spezies **XX**, welche offensichtlich nur begrenzt bei bestimmten Temperaturen und in gewissen Lösungsmitteln stabil ist, dennoch erfolgreich durchgeführt werden.

4.8 Studien zur Metallierung von THMIQ

1,2,3,4-Tetrahydro-*N*-Methylisochinolin **194** (THMIQ) wurde im Rahmen dieser Arbeit als Modellsystem für die Studie β -metallierter tertiärer Amine herangezogen. Wie der Phenethylamin-Grundkörper ist **194** in vielen Naturstoffen und pharmakologisch bedeutsamen Verbindungen enthalten, weshalb in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl von Synthese- und Funktionalisierungsmethoden des THMIQ-Bausteins entwickelt worden sind.^[212]

Das Stickstoffzentrum in **194** ist im Gegensatz zu „offenkettigen“ Phenethylaminderivaten nicht nur über eine Ethylenbrücke, sondern zusätzlich auch über eine Methylenbrücke mit dem Aromaten verbunden. Diese cyclische Struktur verleiht dem System nicht nur einen höheren Grad an Rigidität, sondern sorgt auch dafür, dass das Molekül im Fall einer theoretischen β -Eliminierung aus der lithiierten Spezies **195** nicht in zwei diskrete Teile – Amid-Komponente und Styrol – fragmentiert, sondern als *ein* Molekül fortbesteht (vgl. Schema 4.122).



Schema 4.122 THMIQ (**194**) als Modellsystem für Metallierungsstudien am Phenethylamingrundkörper.

Der β -Eliminierungsprozess in metalliertem THMIQ sollte demnach entropisch weit weniger begünstigt sein als im entsprechenden offenkettigen, wodurch die Stabilität der β -metallierten Spezies deutlich erhöht wird.

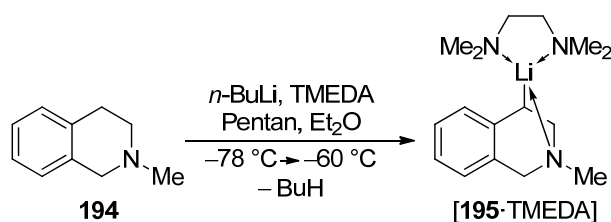
4.8.1 β -Deprotonierung von THMIQ mit Lithiumalkylen

Die Metallierung von **194** in β -Position zum Stickstoffzentrum in Anwesenheit von Alkyllithiumbasen ist bereits literaturbekannt,^[213] allerdings wurden bisher noch keine weiterführenden Studien zur Struktur der metallierten Zwischenstufe durchgeführt. Während dieser Lithiierungsschritt in der Literatur in THF durchgeführt wurde, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Lithiierungsprotokoll in unpolaren Solventien erarbeitet.

194 geht schon bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lithiierung mit *n*-Butyllithium in THF ein, was sich im Experiment sehr gut an Hand einer deutlich zu erkennenden roten Farbe in der Reaktionslösung beobachten lässt, welche auf die Ausbildung der Benzylolithiumverbindung **195** hindeutet. Stellt man das Solvens allerdings von THF auf Pentan/TMEDA um, so findet die Deprotonierung erst bei etwas höheren Reaktionstemperaturen von ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ statt –

hierbei ist wiederum der Farbumschlag vom charakteristischen Gelb einer Suspension von Butyllithium/TMEDA-Komplex in einem unpolaren Lösungsmittel zum leuchtenden Rot der Benzylolithiumspezies **195** ein guter Indikator für das Fortschreiten der Reaktion.

Zur Kristallisation der lithiierten Spezies **195** wurde eine etherischen Lösung von **194** in Anwesenheit von 1 Äq. TMEDA bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium behandelt. Die Lösung wurde anschließend vorsichtig mit Pentan überschichtet und das Lösungsmittelvolumen eingengt. Nach Lagerung der Reaktionslösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über mehrere Tage konnte die entsprechende β -lithiierte Spezies als TMEDA-Addukt in Form von roten, blockförmigen Kristallen erhalten werden.



Schema 4.123 Darstellung von [195·TMEDA] durch Metallierung von **194** mit *n*-BuLi/TMEDA.

[195·TMEDA] kristallisiert aus Pentan/Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Die Verbindung stellt den ersten strukturell charakterisierten Vertreter eines stabilen, β -alkalimetallierten Amins dar. In der monomeren Benzylolithiumverbindung ist das Lithiumzentrum vierfach koordiniert.

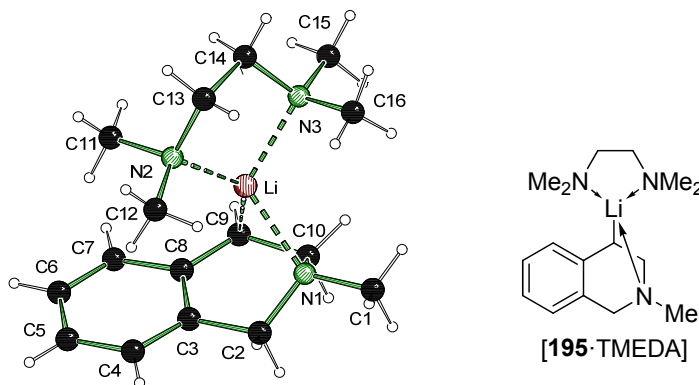


Abb. 4.59 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [195·TMEDA] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): C8–C9 1.403(2), C8–Li 2.579(2), C9–C10 1.483(2), C9–Li 2.229(3), C10–N1 1.478(2), Li–N1 2.084(3), Li–N2 2.066(3), Li–N3 2.097(3), C8–C9–C10 118.6(1), Li–C9–C10 78.7(1).

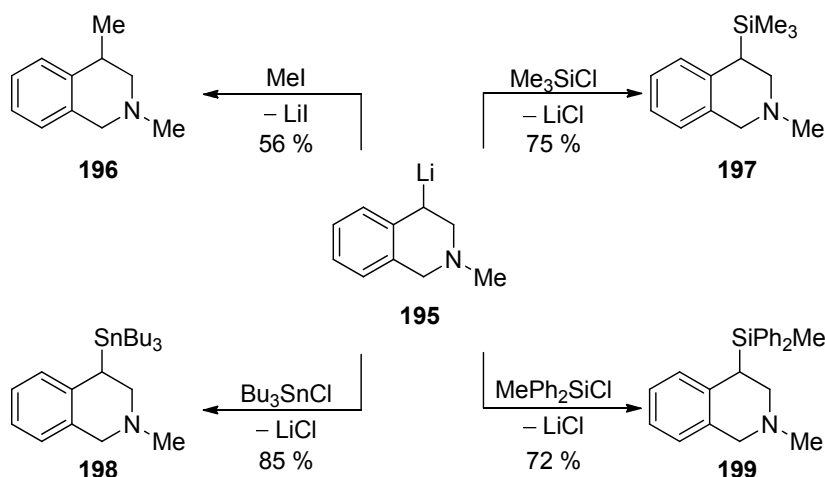
Neben der Bindung zum benzylicen Kohlenstoff bildet es zu den beiden Stickstoffzentren des TMEDA-Liganden Kontakte aus. Durch den vierten Kontakt zum β -ständigen Stickstoff spannt sich der viergliedrige Ring Li–C9–C10–N1 auf. Die Lithium-Stickstoff-Abstände sind im zu erwartenden Bereich für koordinative Li–N-Bindungen. Mit 1.483 Å ist die Bindung C9–C10 im Vergleich zu literaturbekannten 1-Phenylethyllithium-Verbindungen um etwa 2 pm verkürzt.^[214] Das benzyliche, metallierte Kohlenstoffzentrum ist nahezu planar; die

Winkelsumme um die carbanionische Einheit (bestehend aus C8, C9, H9 und C10) beträgt 358.7° . Die Bindungslänge zwischen *ipso*-Kohlenstoff C8 und metalliertem Kohlenstoff C9 ist mit $1.403(2) \text{ \AA}$ im Vergleich zu einer nicht metallierten Benzyleinheit deutlich verkürzt [Nicht metallierte Benzyleinheit C2–C3 $1.504(2) \text{ \AA}$].

Die lithiierte Spezies **195** ist als TMEDA-Addukt im Lösungsmittel Pentan bei Raumtemperatur über mindestens 1 h stabil und kann im Anschluss noch in guten Ausbeuten mit Elektrophilen umgesetzt werden. In THF hingegen erfolgt ab ca. -40°C die langsame Zersetzung.

4.8.1.1 Umsetzung mit Elektrophilen

Die lithiierte Verbindung **195** lässt sich in guten bis sehr guten Ausbeuten mit verschiedenen Elektrophilen umsetzen – Ergebnisse zeigen, dass sich sowohl Alkylhalogenide als auch Chlorsilane und Chlorstannane als Abfangreagenzien eignen; eine reichhaltige Folgechemie ist also möglich. Im Rahmen dieser Arbeit konnten so neben den literaturbekannten Verbindungen **196** und **197**^[A2b] auch die neuen Verbindungen **198** und **199** dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

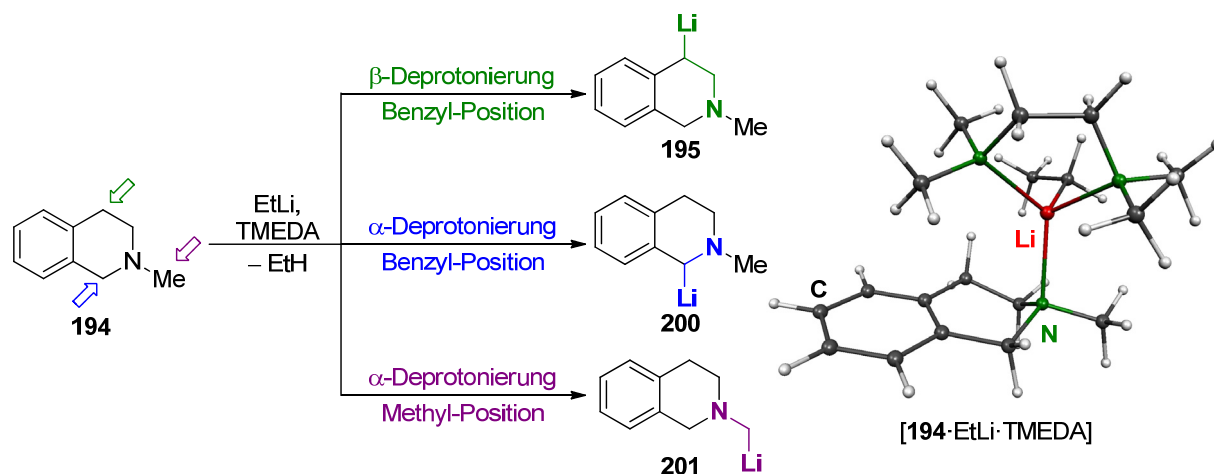


Schema 4.124 Links: Im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Umsetzung von **195** mit verschiedenen Elektrophilen unter Bildung der entsprechenden substituierten THMIQ-Derivate **196-199**; rechts: Molekülstruktur von **199** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si–C11 $1.840(6)$, Si1–C9 $1.869(7)$, Si1–C12 $1.880(6)$, N–C10 $1.455(7)$, N1–C2 $1.528(9)$, C9–C10 $1.563(9)$, C10–C9–Si $113.9(5)$.

199 kristallisiert aus Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül; die Bindungslängen und -winkel sind im erwarteten Bereich und weisen keine Besonderheiten auf.

4.8.1.2 Quantenchemische Studien zur Deprotonierung von THMIQ

Als Deprotonierungsreagenz wurde in Anlehnung an das im Experiment verwendete *n*-Butyllithium/TMEDA-Gemisch [EtLi·TMEDA] gewählt. Am Grundkörper THMIQ (**194**) wurden drei mögliche Positionen der Deprotonierung im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen in Betracht gezogen: Neben den beiden Methylengruppen im Ringsystem in α - und β -Position zum Stickstoffzentrum, die in den beiden Benzylolithium-Verbindungen **195** bzw. **200** resultieren würden, steht prinzipiell auch die *N*-Methylgruppe zur Metallierung zur Verfügung, die zur Bildung der lithiierten Spezies **201** führen würde. Eine Deprotonierung der ersten beiden Positionen resultiert jeweils in Benzylolithiumverbindungen, die der Methylgruppe hingegen in einer primären Alkylolithiumspezies (vgl. Schema 4.125). Vernachlässigt wurde die Betrachtung der nicht-benzylischen Methylenbrücke neben dem Stickstoffzentrum, da hierbei eine sekundäre, nicht mesomeriestabilisierte Organolithiumspezies resultieren würde sowie die Möglichkeit der *ortho*-Metallierung des Aromaten, welche auf Grund der Rigidität des THMIQ-Gerüsts aus einem Präolithierungskomplex nicht stattfinden kann.



Schema 4.125 Links: Untersuchte Reaktionspfade der Deprotonierung von THMIQ mit [EtLi·TMEDA]. Rechts: Struktur des Präolithierungskomplex [194·EtLi·TMEDA] (günstigstes Konformer); M052X/6-31+G(d).

Die quantenchemischen Rechnungen stützen in der Tat den experimentell vorgefundenen Befund der Deprotonierung in β -Position zum Stickstoffzentrum: Mit einer Aktivierungsbarriere von $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist tatsächlich diese Reaktion gegenüber der α -Deprotonierung ($E_{A,\alpha} = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Deprotonierung an der Methylgruppe ($E_{A,\text{Me}} = 86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) unter kinetischen Bedingungen bevorzugt.

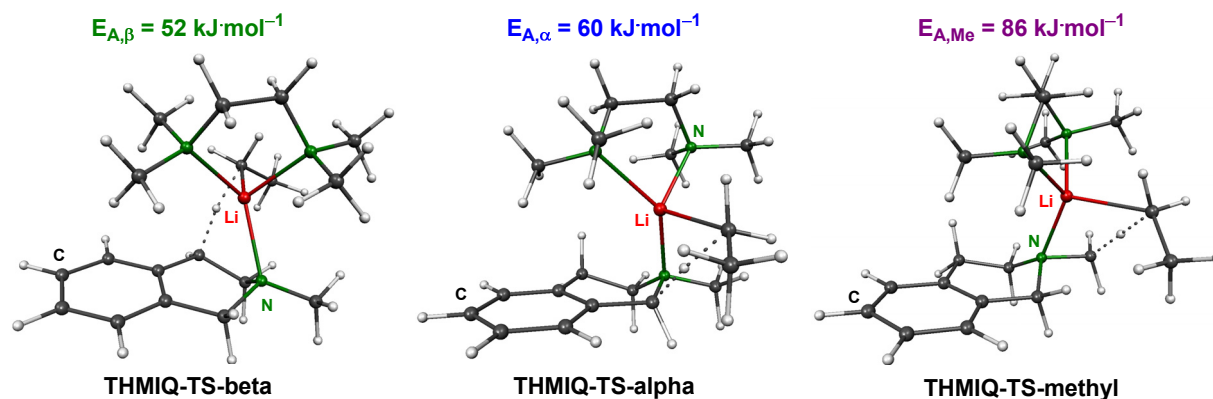


Abb. 4.60 Strukturen und relative Energien der drei Übergangszustände für die Deprotonierung von **194** mit [EtLi-TMEDA]: V. l. n. r. in β -Position, in α -Position, an der Methylgruppe; M052X/6-31+G(d).

Der Energieunterschied der Aktivierungsenergien zwischen benzylicher α - und β -Position [$\Delta E_{A(\alpha,\beta)} = 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] fällt hierbei nicht so signifikant aus wie der Unterschied zur Barriere für die Deprotonierung der Methylgruppe ($\Delta E_{A(\beta,\text{Me})} = 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), was mit der erhöhten Acidität der Benzyl-Protonen begründet werden kann (Abb. 4.60).

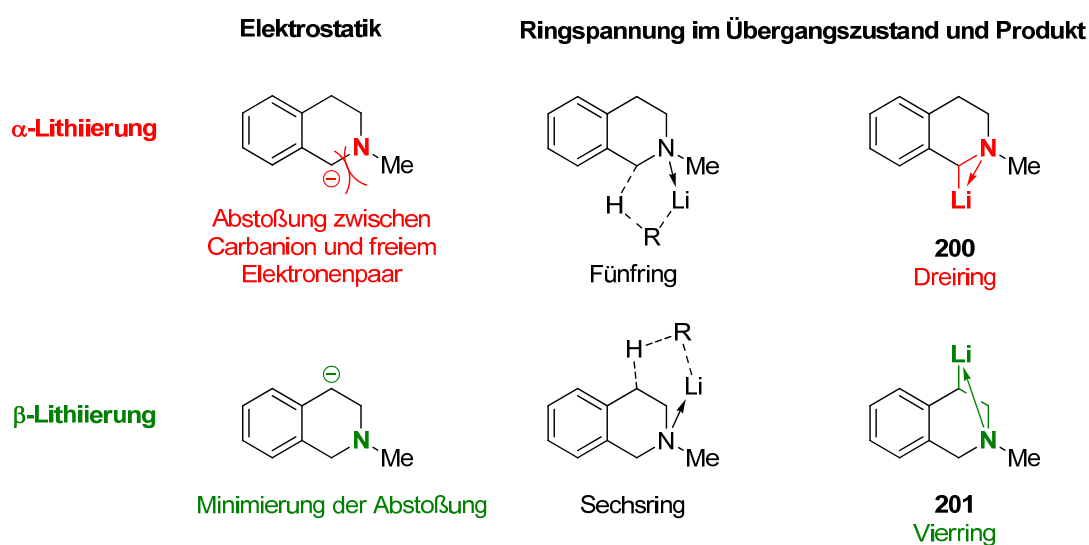


Abb. 4.61 Einfluss von Elektrostatik und Ringspannung auf die Regioselektivität der Metallierung von **194**.

Eine Reihe von Effekten kann für die bevorzugte Bildung der β -metallierten Spezies bei Deprotonierung von **194** diskutiert werden: Die unterschiedliche Ringspannung in den entsprechenden Übergangszuständen spielt mit großer Wahrscheinlichkeit nur eine untergeordnete Rolle, da die Reaktionen über einen fünf- (α -Deprotonierung) bzw. sechsgliedrigen Übergangszustand (β -Deprotonierung) verlaufen, also über als spannungsfrei anzusehende Ringstrukturen. Ein gewichtiger Grund liegt außerdem in der Elektrostatik der entstehenden Systeme: Bei einer Deprotonierung in α -Position kommt es zu einer deutlich stärkeren elektrostatischen Abstoßung zwischen dem „freien“ Elektronenpaar am Stickstoff und der negativen Ladung des direkt benachbarten carbanionischen Kohlenstoffzentrums.

Dieser Effekt ist entsprechend schwächer für die weiter entfernte β -Position ausgeprägt und resultiert damit in ihrer Begünstigung. Letztlich wirkt zusätzlich der negative induktive Effekt des elektronegativen Stickstoffs der beobachteten Regioselektivität der Deprotonierung formal entgegen, ohne den Trend jedoch maßgeblich umzukehren: Während die C–H-Bindungen in α -Position stärker polarisiert werden, wirkt sich der Effekt in β -Stellung schwächer aus. Außerdem kann auch die Ringspannung in den entstehenden Systemen zur Erklärung herangezogen werden: Während im α -lithiierten Produkt durch intramolekulare Koordination des benachbarten Stickstoffs ein gespannter Li–C–N-Dreiring resultieren würde, wird durch β -Lithiierung ein viergliedriger, weniger gespannter Li–C–C–N-Ring ausgebildet. Die Deprotonierung der exocyclischen Methylgruppe ist auf Grund der nicht vorhandenen Mesomeriestabilisierung der entstehenden carbanionischen Spezies stark benachteiligt und schlägt mit einer deutlich höheren Aktivierungsenergie zu Buche. Sie spielt somit im Gegensatz zu den beiden Benzylpositionen keine Rolle für die Reaktivität des Systems gegenüber Lithiumalkylen.

4.8.1.3 Anionenstabilitäten in deprotoniertem THMIQ

Um auch über die thermodynamischen Verhältnisse der Stabilität des metallierten Systems Aufschluss zu erhalten, wurden zusätzlich die Anionenstabilitäten für die verschiedenen möglichen Deprotonierungspositionen errechnet. Die Berechnung der Stabilität der Anionen ist zunächst eine stark modellhafte Herangehensweise zum Verständnis der thermodynamischen Regioselektivität einer Deprotonierungsreaktion, da sie die Metall-Gegenionen und ihre Koordinationsumgebungen komplett vernachlässigt.

Berechnet wurden sowohl die Energien des α - und β -Benzylanions und des *N*-Methylanions als auch die des an der nicht benzyllischen Methylenbrücke deprotonierten **194**. Zusätzlich wurde auch die relative Energie des durch formale β -Eliminierung von **β -THMIQ** erhaltenen *ortho*-Vinylbenzylamids (**Elim-THMIQ**) berechnet, um eine erste Einschätzung der Stabilität der β -deprotonierten Spezies gegenüber Eliminierung zu erhalten (Abb. 4.62).

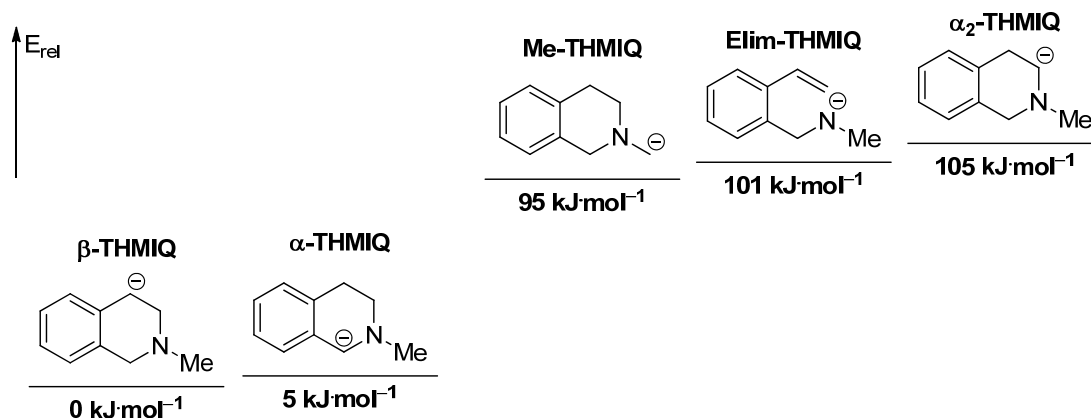
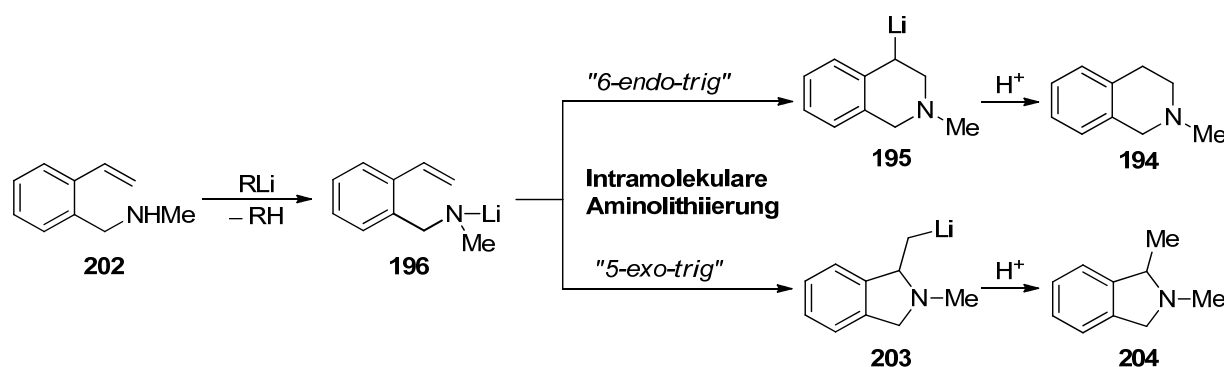


Abb. 4.62 Relative Energien der Anionen von **194**; M052x/6-31+G(d).

Die ermittelte Energiedifferenz zwischen α - und β -Anion ist mit nur $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr gering. Energetisch deutlich ungünstiger sind die beiden nicht benzylstabilisierten Spezies, die an der Stickstoff-ständigen Methyl- bzw. Methylenbrücke deprotoniert sind. In einem ähnlichen Bereich bewegt sich auch das durch Eliminierung entstehende Amid-Anion, eine Indiz dafür, dass die Eliminierung thermodynamisch nicht begünstigt ist.

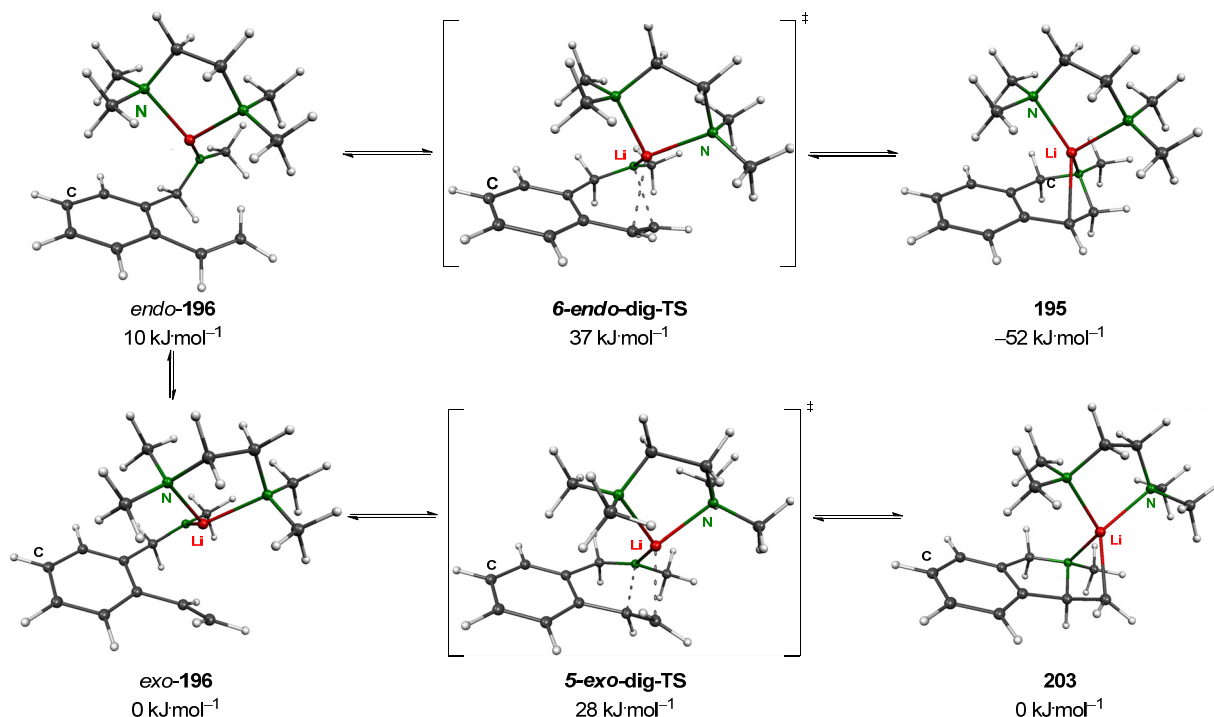
4.8.1.4 Berechnungen zur Lithiierung des „offenen“ Vinylbenzylamin-Pendants

Im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen zur Stabilität und Reaktivität von **195** wurde aufbauend auf den oben erarbeiteten Ergebnissen die Frage untersucht, wie die offene, d. h. „ β -eliminierte“ Form von **194**, das *N*-Methyl-*ortho*-vinylbenzylamin **202** bei Deprotonierung der aciden N–H-Bindung durch ein Lithiumalkyl und der damit verbundenen Konversion in das Lithiumamid **196** reagieren sollte: Zwei Reaktionswege sind prinzipiell denkbar, in denen **196** durch intramolekulare Aminolithiierung der Doppelbindung cyclisiert (Schema 4.126): Ein *6-endo-trig*-Ringschluss würde hierbei in der Rückbildung des bekannten lithiierten THMIQ **195** resultieren; über einen gemäß Baldwin-Regeln ebenfalls erlaubten *5-exo-trig*-Ringschluss würde hingegen die Dihydroisindol-Spezies **203** gebildet werden.



Schema 4.126 Mögliche durch Lithiierung eingeleitete Reaktionskaskade ausgehend von *ortho*-Vinylbenzylamin **202** unter Bildung eines Tetrahydroisochinolin- bzw. Dihydroisindolderivats.

Zur Klärung der Frage wurden die Energien der entsprechenden lithiierten Spezies und Übergangszustände berechnet. Zur Vervollständigung der Lithium-Koordinationsphäre wurde der zweizählige Ligand TMEDA verwendet, aufbauend auf der oben diskutierten Molekülstruktur [**195**·TMEDA] (vgl. Schema 4.127).



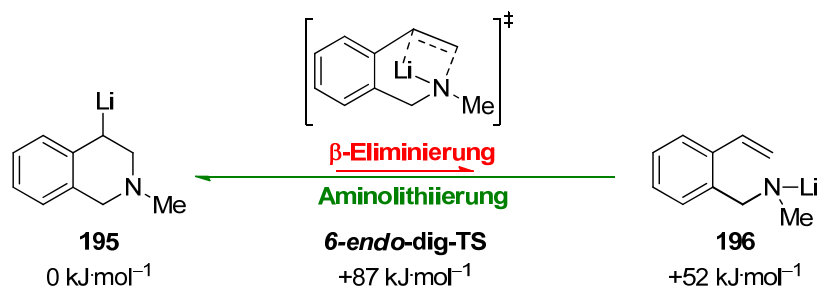
Schema 4.127 Strukturen und relative Energien der lithiierten Spezies, die der in Schema 4.126 gezeigten Cyclisierungsreaktionen auftreten (TMEDA-Addukte); M052X/6-31+G(d).

Zunächst zeigt sich, dass in der Lithiumamidspezies **196** selbst zwei mögliche Konformationen existieren, die die Vinylgruppe in Relation zum Lithiumzentrum einnehmen kann und die auch den entsprechenden nachfolgenden Übergangszuständen zugeordnet werden können: Eine *endo*-artige Anordnung der Vinylgruppe ist um $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger als die entsprechende *exo*-Konformation. Dieser Energieunterschied spiegelt sich auch annähernd in den beiden Übergangszuständen der beiden Cyclisierungen wieder: Mit einer Aktivierungsbarriere von $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist der *5-exo-trig*-Ringschluss um $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als der *6-endo-trig*-Ringschluss ($\Delta E_A = 37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ein drastischer Energieunterschied ergibt sich allerdings zwischen den beiden möglichen Zielstrukturen **203** und **195**. **203** ist mit $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ praktisch energiegleich mit dem offenen *exo*-Konformer **exo-196**: Damit ergibt sich keinerlei Bevorzugung der *5-exo-trig*-Cyclisierung im Vergleich zur Rückreaktion, der intramolekularen β -Eliminierung. Im Gegensatz dazu resultiert die Ausbildung von **195** in einem Energiegewinn von $-52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist damit deutlich im Vergleich zur offenen Form begünstigt. Der große Energieunterschied zwischen den Verbindungen **203** und **195** liegt darin begründet, dass es sich bei ersterem nur um ein primäres Lithiumalkyl handelt, bei letzterem allerdings um eine sekundäre, mesomeriestabilisierte Benzylolithiumspezies. Damit stellt sich die Ausbildung von **195** als die thermodynamische Senke des gesamten betrachteten Prozess dar.

Aus diesen Berechnungen lässt sich auch gleichzeitig die Stabilität der Spezies [**195**·TMEDA] in unpolaren Solventien selbst bei hohen Temperaturen erklären: Die β -Eliminierung läuft nicht ab, da die „offene“ Spezies **endo-196** thermodynamisch deutlich ungünstiger als die „geschlossene“ Form **195** ist. Die Eliminierung kann zwar mit einer Barriere von ca.

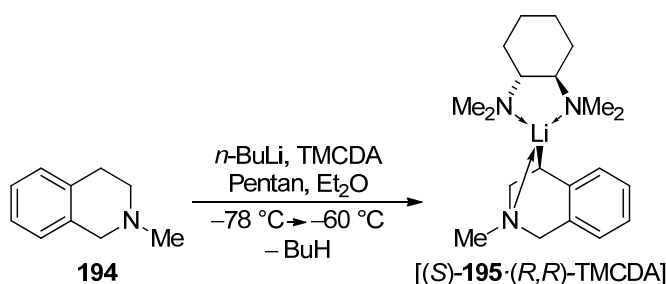
$87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr wohl ablaufen, **195** ist aber dennoch die weitaus stabilere Spezies. Da die Eliminierung nicht unter Abspaltung eines Amid-Fragmentes verläuft, erfolgt auch kein (deutlicher) Entropiegewinn, der die Eliminierung begünstigen würde, da sie wie bei den offenkettigen Phenethylamin-Derivaten in einer Fragmentierung in zwei diskrete Spezies resultieren würde (vgl. Schema 4.128).



Schema 4.128 Beteiligte Spezies und Gleichgewichtslage des intramolekularen Ringöffnungs/Cyclisierungs-Prozess (TMEDA-Addukte); M052X/6-31+G(d).

4.8.1.5 Deprotonierung von **194** im Beisein eines chiralen Auxiliars

Verwendet man bei der Deprotonierung von **194** statt des achiralen Diaminliganden TMEDA das chirale Analogon (*R,R*)-TMEDA als Auxiliar, so kann unter identischen Reaktionsbedingungen selektiv das (*S*)-Isomer des lithiierten THMIQ-Bausteins **195** als (*R,R*)-TMEDA-Addukt in Form von tiefroten blockförmigen Kristallen erhalten werden (vgl. Schema 4.129).



Schema 4.129 Darstellung von **[(S)-195·(R,R)-TMEDA]** durch Metallierung von **194** mit *n*-BuLi/(*R,R*)-TMEDA in Et₂O/Pentan.

[(S)-195·(R,R)-TMEDA] kristallisiert aus Pentan/Et₂O im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül.

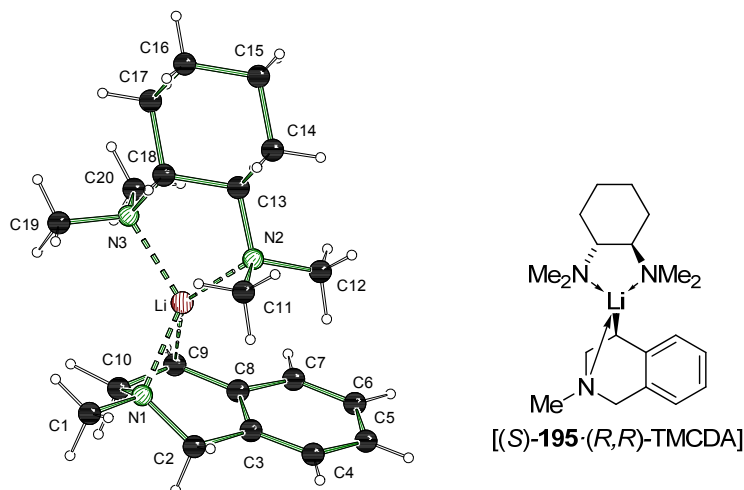


Abb. 4.63 Asymmetrische Einheit und Nummerierungsschema von [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C8–C9 1.414(3), C8–Li 2.653(4), C9–C10 1.486(4), C9–Li 2.214(3), C10–N1 1.437(3), Li–N1 2.074(4), Li–N2 2.022(4), Li–N3 2.095(4), C8–C9–C10 119.4(3), Li–C9–C10 77.6(2).

In Analogie zu der achiralen Verbindung [**195**·TMEDA] ist auch hier das Lithiumzentrum vierfach koordiniert: Neben dem β -ständigen Stickstoffzentrum und dem benzyliche „carbanionische“ Kohlenstoff vervollständigen Kontakte zu den beiden Stickstoffen des chiralen TMEDA-Liganden die Koordinationssphäre des Metalls. Die Bindungslängen und -winkel in [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA] sind nahezu identisch mit denen in [**195**·TMEDA] (vgl. Tab. 2.2). Wie im TMEDA-Addukt ist das carbanionische Kohlenstoffzentrum nahezu planarisiert, mit einer Winkelsumme von 355.4° ist der Planarisierungsgrad etwas geringer als in [**195**·TMEDA].

Tab. 4.26 Vergleich einiger Geometrieparameter in den Molekülstrukturen von [**195**·TMEDA] und [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA].

| Bindungslängen (Å) | Li–C9 | Li–C8 | Li–N1 | Li–N2 | Li–N3 | C8–C9 | C9–C10 | $\Sigma^\circ(\text{C9})$ |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------------------------|
| [195 ·TMEDA] | 2.229 | 2.579 | 2.084 | 2.066 | 2.097 | 1.403 | 1.483 | 358.7° |
| [(<i>S</i>)- 195 ·(<i>R,R</i>)-TMEDA] | 2.214 | 2.653 | 2.074 | 2.022 | 2.095 | 1.414 | 1.486 | 355.4° |

Dem metallierten Kohlenstoff im TMEDA-Addukt kann die (*S*)-Konfiguration zugewiesen werden. Quantenchemische Methoden bestätigen, dass es sich hierbei um die thermodynamisch begünstigte Konfiguration handeln sollte (Abb. 4.64), allerdings fällt der errechnete Unterschied zwischen [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA] und dem möglichen Stereoisomer [(*R*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA] mit knapp 4 kJ·mol⁻¹ relativ gering aus.

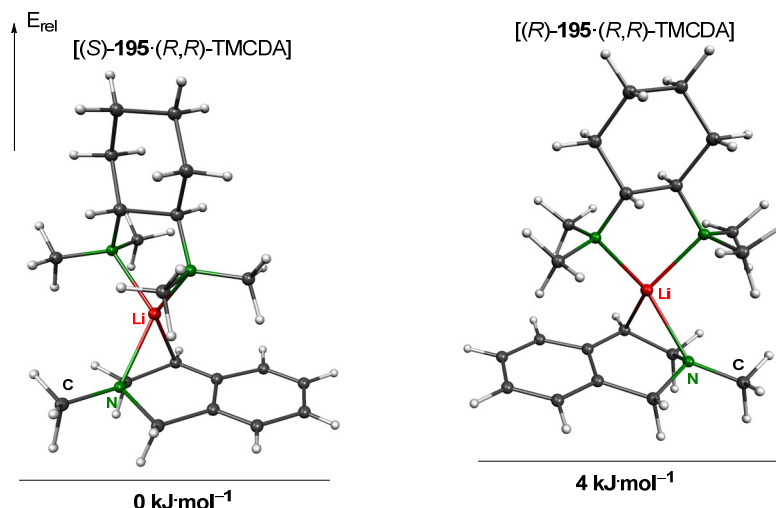


Abb. 4.64 Berechneter energetischer Unterschied der beiden möglichen Stereoisomere von **195**, β -lithiiertem THMIQ mit dem chiralen Liganden (*R,R*)-TMCDA; M052X/6-31+G(d).

Tab. 4.27 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [**195**-TMEDA], **199** und [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMCDA].

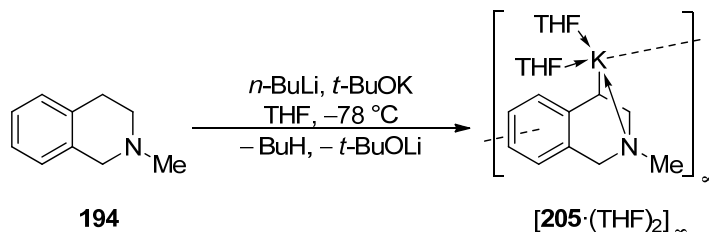
| Verbindung | [195 -TMEDA] | 199 | [(<i>S</i>)- 195 ·(<i>R,R</i>)-TMCDA] |
|--|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₁₆ H ₂₈ LiN ₃ | C ₂₃ H ₂₅ NSi | C ₂₀ H ₃₄ LiN ₃ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 269.35 | 343.53 | 323.44 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 11.9709(7) | 11.6247(9) | 8.4120(11) |
| b [Å] | 8.4897(5) | 8.0183(5) | 14.928(4) |
| c [Å] | 16.7872(11) | 20.9008(16) | 15.600(3) |
| β [°] | 104.66(1) | 93.083(7) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 1650.54(17) | 1945.4(2) | 1959.0(7) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.084 | 1.173 | 1.097 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.064 | 0.125 | 0.064 |
| <i>F</i> (000) | 592 | 736 | 712 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.30 x 0.30 x 0.20 | 0.30 x 0.30 x 0.20 | 0.40 x 0.20 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 2.51 – 27.00 | 2.55 – 26.00 | 2.61 – 26.00 |
| Index-Breite | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21 | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| Gemessene Reflexe | 21704 | 16426 | 11457 |
| Unabhängige Reflexe | 3823 (<i>R</i> _{int} = 0.0566) | 3599 (<i>R</i> _{int} = 0.0535) | 3855 (<i>R</i> _{int} = 0.0418) |
| Strukturverfeinerung | | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 2091 / 0 / 198 | 3823 / 0 / 228 | 3855 / 0 / 234 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.000 | 1.001 | 1.007 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0435, w <i>R</i> 2 = 0.0764 | <i>R</i> 1 = 0.1261, w <i>R</i> 2 = 0.3479 | <i>R</i> 1 = 0.0434, w <i>R</i> 2 = 0.0713 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0933, w <i>R</i> 2 = 0.0813 | <i>R</i> 1 = 0.1915, w <i>R</i> 2 = 0.3900 | <i>R</i> 1 = 0.0891, w <i>R</i> 2 = 0.0749 |
| Absoluter Strukturparameter | | -0.019(18) | 3(2) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.161 und -0.199 | 2.204 und -0.891 | 0.260 und -0.179 |

Dieser geringe Energieunterschied zwischen den beiden möglichen Diastereomeren spricht für sich alleine genommen nicht für eine vollständig selektive Bildung des (*S*)-Stereoisomers unter thermodynamischen Bedingungen, die eine Gleichgewichtseinstellung zulassen, jedoch zumindest für eine merkliche Anreicherung des (*S*)-konfigurierten Isomers (vgl. Kap. 4.1.7.9).

4.8.2 β -Deprotonierung von THMIQ mit Schlosser-Basen-Gemischen

Im Folgenden wurde THMIQ in THF mit der Schlosser-Basen-Mischung *n*-BuLi/*t*-BuOK behandelt, um Aufschluss über die resultierende Regioselektivität der Metallierung und resultierenden Struktur zu erhalten – auf Grund der Verwendung einer bimetallischen Basenmischung war hierbei zum einen von Interesse, welche Benzylmetall-Verbindung letztendlich bei der Umsetzung gebildet wird und ob sich hieraus Rückschlüsse auf eine mögliche analoge Deprotonierung des offenkettigen Analogons Dimethylphenethylamin (**190**) ziehen lässt.

Hierzu wurde **194** mit stöchiometrischen Mengen *n*-BuLi/*t*-BuOK in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht, worauf sofort eine tiefrote Farbe auftrat. Nach vorsichtigem Einengen der Reaktionsmischung und Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Kaliumverbindung **205** als Koordinationspolymer $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ in Form von roten, quaderförmigen Kristallen erhalten werden.



Schema 4.130 Darstellung von $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ durch Metallierung von **194** mit *n*-BuLi/*t*-BuOK.

$[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1*. Es handelt sich um ein Koordinationspolymer mit zwei miteinander verknüpften, unterschiedlichen Monomeren in der asymmetrischen Einheit.

Die Verknüpfung der Moleküle untereinander wird über η^6 -Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumzentrum und der aromatischen Einheit des Tetrahydroisochinolingerüsts des nächsten Monomers hergestellt, woraus insgesamt die Ausbildung einer polymeren Kette resultiert (Abb. 4.65). Neben der Koordination von jeweils zwei THF-Molekülen bildet jedes Kaliumzentrum intramolekular Kontakte zum β -ständigen Stickstoff sowie den Kohlenstoffzentren des Tetrahydroisochinolingerüsts aus.

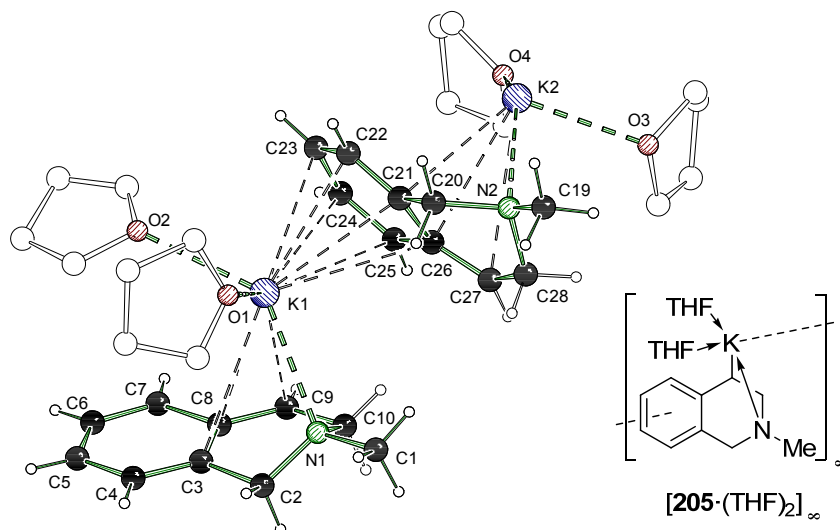


Abb. 4.65 Asymmetrische Einheit und Nummerierungsschema von $[205 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C3–K1 3.474(3), C8–C9 1.381(4), C8–K1 3.165(3), C9–C10 1.480(5), C9–K1 3.006(3), C10–N1 1.464(4), C21–K1 3.178(3), C21–K2 3.002(3), C23–K1 3.110(3), C25–K1 3.210(3), C26–C27 1.349(4), C26–K2 3.197(3), C27–K2 3.504(4), C28–N2 1.478(4), K1–N1 2.863(2), K1–O1 2.691(2), C8–C9–C10 120.7(3), K1–C9–C10 81.0(2), K2–C26–C27 91.6(2).

Hierbei ergibt sich jedoch als Besonderheit, dass sich die beiden in der asymmetrischen Einheit vorgefundenen monomeren Monomere deutlich in ihrer Geometrie und den Bindungslängen des Kaliumzentrums zu den restlichen Bindungspartnern unterscheiden (vgl. Abb. 4.66, Tab. 4.2).

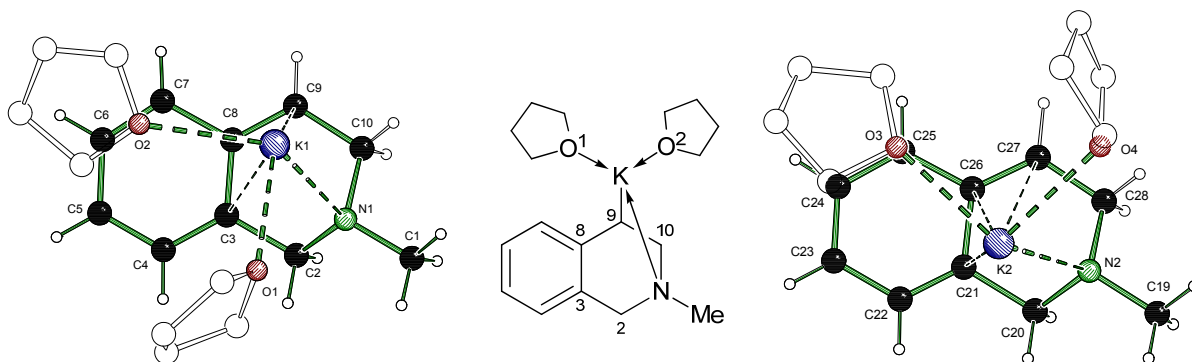


Abb. 4.66 Darstellung der beiden unterschiedlichen in der asymmetrischen Einheit von $[205 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ vorgefundenen monomeren Einheiten der Benzylkaliumverbindung **205** und ihrer Koordinationsumgebungen (Ansicht jeweils entlang der Normalen der Aromatenebene unter Verzicht der Darstellung der η^6 -Koordination des Kaliumszentrums durch den Aromaten der jeweils nächsten monomeren Einheit): **205a** (links) und **205b** (rechts).

Auf Grund des im Vergleich zu Lithium deutlich größeren Ionenradius geht Kalium in kaliumorganischen Verbindungen bevorzugt Multihapto-Wechselwirkungen ein,^[215] was sich im Fall von $[205 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ nicht nur in den intermolekularen η^6 -Wechselwirkungen der

Kaliumzentren, sondern auch in den intramolekularen Abständen zu den aromatischen Kohlenstoffen der Tetrahydroisochinolineinheit zeigt.

Tab. 4.28 Gegenüberstellung einiger Geometrieparameter in den beiden unterschiedlichen in der asymmetrischen Einheit von $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ monomeren Einheiten **205a** und **205b** (Nummerierungsschema gemäß Abb. 4.66).

| Abstände (Å) | K–C9 | K–C8 | K–C3 | K–C2 | K–C10 | K–N | K–O1 | K–O2 | C8–C9 | C3–C8 | $\Sigma^\circ(\text{C9})$ |
|--------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|---------------------------|
| 205a | 3.01 | 3.16 | 3.48 | 3.69 | 3.19 | 2.87 | 2.71 | 2.70 | 1.36 | 1.42 | 359.7° |
| 205b | 3.56 | 3.20 | 3.01 | 3.27 | 3.57 | 2.82 | 2.70 | 2.72 | 1.34 | 1.45 | 359.8° |

In der monomeren Einheit **205a** ist wie zu erwarten der kürzeste K–C-Abstand derjenige zum formal carbanionischen Kohlenstoff mit 3.01 Å. Zum benachbarten verbrückenden Kohlenstoff C8 beträgt der Abstand noch 3.16 Å, während die Distanz zu dessen Nachbarn C3 mit 3.48 Å schon merklich größer ist, wobei immer noch von einer η^3 -Koordination auszugehen ist. Interessanterweise ist der Abstand des Kaliums zum Methylenkohlenstoff C10 mit 3.19 Å deutlich kürzer und damit in einem Bereich, der für agostische K–C-Wechselwirkungen diskutiert wird.^[216] Dies spiegelt sich auch in einem entsprechend kurzen K1–H10-Abstand von 3.09 Å wieder. Andererseits folgen diese kurzen Abstände zwingend aus der Molekülgeometrie, da beide Nachbarsubstituenten der C10-Methylengruppe, also Stickstoff und carbanionischer Kohlenstoff, Bindungen zum Kalium ausbilden – die zwischenliegende Methylenbrücke kommt also zwangsläufig ebenfalls dem Metallzentrum sehr nahe.

Die monomere Einheit **205b** zeigt im Vergleich zu **205a** ein abweichendes Bild: Im Rahmen der η^3 -Koordination entfernt sich das Kaliumatom deutlich vom metallierten Kohlenstoffzentrum C27 hin zum übernächsten Brücken-Kohlenstoff C21. Die Tendenz der Bindungslängen dreht sich vollständig um: Der Abstand zum metallierten Kohlenstoffatom K2–C27 ist mit 3.56 Å am größten (**205a**: K1–C9 = 3.01 Å), die Entfernung zum nächsten Kohlenstoff C26 ist mit 3.20 Å etwas geringer (**205a**: K1–C9 = 3.16 Å) und der kürzeste Abstand K–C-Abstand ergibt sich zu C21 mit 3.01 Å (**205b**: K1–C9 = 3.48 Å). Im Gegensatz dazu sind die K–N-Abstände zum β -ständigen Stickstoff bzw. K–O-Abstände zu den THF-Molekülen nahezu identisch.

In beiden Einheiten fällt mit 1.36 (C26–C27, **205b**) bzw. 1.34 Å (C8–C9, **205a**) der Abstand zwischen benzylich metalliertem und *ipso*-Kohlenstoff noch deutlich kürzer aus als in der analogen Lithiumverbindung [**195**·TMEDA] [1.403(2) Å]. Im Vergleich ist außerdem die Planarisierung der benzylichen Kohlenstoffzentren in $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ mit Winkelsummen von 359.7° noch stärker ausgeprägt ([**195**·TMEDA]: 358.7°). Diese beiden Faktoren belegen zusammen mit der zusätzlich beobachteten, sehr flexiblen η^3 -Koordination des Kaliumzentrums über der aromatischen Ebene, dass in der Kaliumverbindung die negative Ladung deutlich besser in den Aromaten delokalisiert wird als in der analogen lithiierten Verbindung.

Bei der Betrachtung der Struktur von $205 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ zeigt sich, dass eine eindeutige Haptizitätszuweisung teilweise schwierig ist. Im Folgenden soll deshalb für die Diskussion der Koordinationsumgebungen von Stickstoff-substituierten Benzylmetall-Verbindungen im Haptizitäts-Term η^x die Zahl x nur für die Anzahl der planarisierten, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren stehen, die an der Koordination eines Metallzentrums beteiligt sind; der intramolekulare Kontakte zu einem weiteren Stickstoffzentrum würde als „+1“ in den Term einfließen. Unter strenger Anwendung des Begriffs würde eine Haptizität von vier – η^4 – für die Koordination des Kaliumzentrums durch Benzylkohlenstoff, *ipso*-Kohlenstoff, *ortho*-Kohlenstoff sowie β -ständigen Stickstoff resultieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein solcher Koordinationsmodus unter Vernachlässigung der Stickstoff-Koordination allerdings als η^3 -Koordination bezeichnet und die Stickstoff-Koordination separat genannt und diskutiert (vgl. Abb. 4.67).

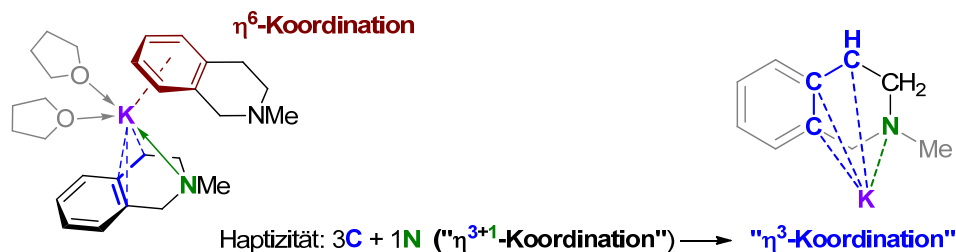
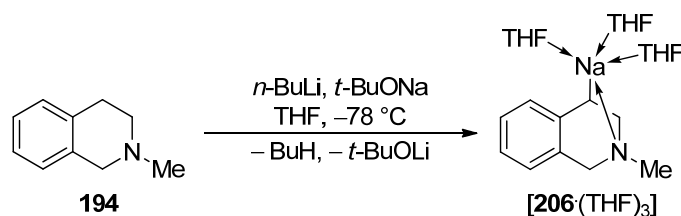


Abb. 4.67 Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Konvention für den Haptizitätsbegriff η^x .

Auf Grund der selektiven Bildung einer Benzylkaliumspezies aus einem bimetalischen Lithium/Kalium-Deprotonierungsgemisch wurde im Folgenden untersucht, ob sich ein analoges Verhalten auch für die Verwendung eines Lithium/Natrium-Gemischs beobachten lässt. Hierzu wurde **194** mit stöchiometrischen Mengen *n*-BuLi/*t*-BuONa in THF bei -78°C zur Reaktion gebracht, woraufhin die Reaktionslösung eine rote Farbe annahm. Nach vorsichtigem Einengen der Reaktionsmischung und Lagerung bei -78°C konnte die Benzylnatriumverbindung **206** als Tris-THF-Solvat [**206**·(THF)₃] in Form von roten, nadelförmigen Kristallen erhalten werden.



Schema 4.131 Darstellung von [**206**·(THF)₃] durch Metallierung von **194** mit *n*-BuLi/*t*-BuONa.

Die Organonatriumverbindung [**206**·(THF)₃] kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül der monomeren

Verbindung – $[\mathbf{206}\cdot(\text{THF})_3]$ stellt somit ein monomeres Natriumorganyl dar, eine Substanzklasse, für die es in der Literatur nur sehr wenige Vertreter gibt.^[217]

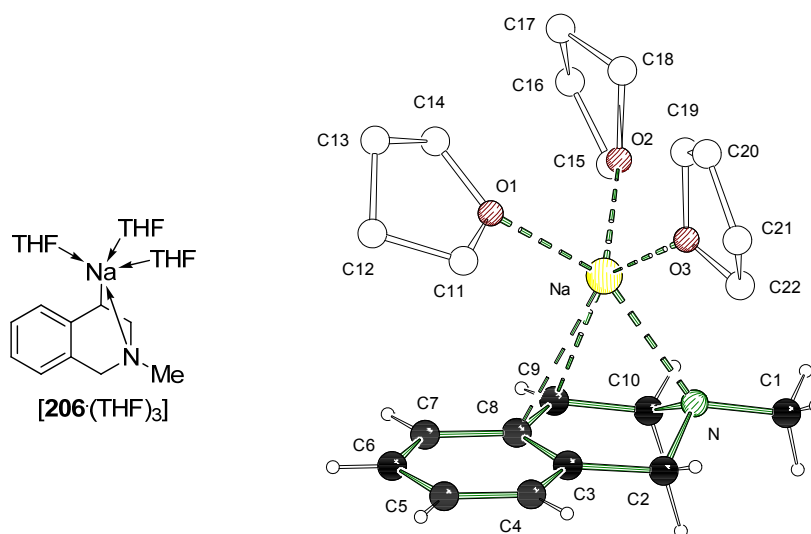


Abb. 4.68 Asymmetrische Einheit und Nummerierungsschema von $[\mathbf{206}\cdot(\text{THF})_3]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C8–C9 1.380(3), C9–C10 1.484(3), C9–Na 2.696(3), C10–N 1.472(3), N–Na 2.503(2), Na–O1 2.300(2), Na–O2 2.341(2), Na–O3 2.337(2), C8–C9–Na 81.9(1), C10–C9–Na 82.4(1), C9–C10–N 111.6(2).

Es handelt sich um eine Benzylnatriumspezies, bei der wie in den beiden analogen Lithium- und Kaliumspezies $[\mathbf{195}\cdot\text{TMEDA}]$ und $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ das Natriumzentrum durch Koordination des β -ständigen Stickstoffs einen Vierring aufspannt. Mit 2.696(3) Å ist unter den Na–C-Abständen der Abstand zum benzylichen Kohlenstoffzentrum der geringste. Es folgt der Abstand zum benachbarten *ipso*-Kohlenstoff C8 mit 2.850(2) Å und letztendlich zu C3 mit 3.052(3) Å, so dass $[\mathbf{206}\cdot(\text{THF})_3]$ mit einer η^2 -artigen Koordination die Zwischenstufe zwischen der η^1 -Koordination des Metallzentrums durch die benzylianionische Einheit in $[\mathbf{195}\cdot\text{TMEDA}]$ und der η^3 -Koordination in $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ darstellt. Die carbanionische Einheit um C9 ist nahezu planar – mit einer Winkelsumme von 357.2° liegt $[\mathbf{206}\cdot(\text{THF})_3]$ zwischen den für die Benzyl lithiumstrukturen $\mathbf{195}\cdot\text{TMEDA}$ und $[\mathbf{195}\cdot(R,R)\text{-TMEDA}]$ sowie den für die Benzylkaliumstruktur $[\mathbf{205}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ ermittelten Werten. Gleiches gilt für die Länge der C8–C9-Bindung, die in $[\mathbf{206}\cdot(\text{THF})_3]$ 1.380(3) Å beträgt.

Tab. 4.29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [205·(THF)₂]_∞ und [206·(THF)₃] und 207.

| Verbindung | [205·(THF) ₂] _∞ | [206·(THF) ₃] | 207 |
|--|--|--|---|
| Empirische Formel | C ₁₈ H ₂₈ KNO ₂ | C ₂₂ H ₃₆ NNaO ₃ | C ₁₀ H ₁₆ BN |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 329.51 | 385.51 | 161.05 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 1 (1) | <i>P</i> $\bar{1}$ (2) | <i>Pbca</i> (61) |
| a [Å] | 9.5449(6) | 8.8260(13) | 11.3812(7) |
| b [Å] | 9.8534(5) | 8.9325(11) | 10.1551(7) |
| c [Å] | 11.6027(6) | 14.2900(18) | 16.6599(12) |
| α [°] | 81.047(5) | 81.523(10) | |
| β [°] | 74.192(5) | 89.580(11) | |
| γ [°] | 61.176(6) | 75.630(12) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 919.49(9) | 1078.9(3) | 1925.5(2) |
| Z | 2 | 2 | 8 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.161 | 1.187 | 1.111 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.295 | 0.094 | 0.063 |
| <i>F</i> (000) | 340 | 420 | 704 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.50 x 0.40 x 0.30 | 0.40 x 0.30 x 0.30 | 0.40 x 0.40 x 0.40 |
| Messbereich θ [°] | 2.36 – 27.00 | 2.38 – 27.00 | 2.95 – 27.00 |
| Index-Breite | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 |
| | -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 | -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 |
| | -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14 | -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21 |
| Gemessene Reflexe | 14339 | 16270 | 13159 |
| Unabhängige Reflexe | 7893 (<i>R</i> _{int} = 0.0320) | 4702 (<i>R</i> _{int} = 0.0304) | 6568 (<i>R</i> _{int} = 0.0351) |
| Strukturverfeinerung | | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 7893 / 3 / 431 | 4702 / 0 / 265 | 2091 / 0 / 133 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.004 | 1.010 | 1.038 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0432, w <i>R</i> 2 = 0.0613 | <i>R</i> 1 = 0.0485, w <i>R</i> 2 = 0.1218 | <i>R</i> 1 = 0.0376, w <i>R</i> 2 = 0.0794 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0853, w <i>R</i> 2 = 0.0645 | <i>R</i> 1 = 0.0895, w <i>R</i> 2 = 0.1367 | <i>R</i> 1 = 0.0569, w <i>R</i> 2 = 0.0830 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.03(3) | | |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.336 und -0.231 | 0.353 und -0.189 | 0.164 und -0.175 |

Die Koordinationssphäre des Natriums wird durch drei THF-Moleküle vervollständigt; die Na–O-Abstände sind mit 2.300(2) bis 2.341(2) Å im erwarteten Bereich für Ether-Addukte von Natriumorganen.^[218] Hieraus ergibt sich für das Natriumzentrum eine Koordinationszahl von sechs, wenn man die η^2 -artige Koordination der Benzyleinheit mit einbezieht. Damit zeigt Natrium in der Reihe der untersuchten Benzylmetallverbindungen im Gegensatz zum kleineren Lithium die Bevorzugung von höheren Koordinationszahlen, ohne jedoch wie das noch größere Kalium Koordinationspolymere auszubilden. Innerhalb der Reihe der untersuchten metallierten THMIQ-Strukturen nimmt erwartungsgemäß mit steigender Größe des Alkalimetalls dessen Koordinationszahl in der Reihe Li < Na < K zu. Der Planarisierungsgrad des carbanionischen Benzylkohlenstoffs nimmt ebenfalls in der Reihe zu. Diese Beobachtungen decken sich mit kürzlich publizierten Untersuchungen von *Mulvey et al.*

zur Struktur von Me₆TREN-Addukten der Benzylverbindungen der ersten drei Alkalimetalle.^[71]

4.8.3 Darstellung und Deprotonierung des Aminoboran-Addukts THMIQ·BH₃

Die Komplexierung von tertiären Aminen mit *Lewis*-basischen Boranen wie BH₃ oder BF₃ kann einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Amine gegenüber Deprotonierungsreagenzien haben. Der Aminoborankomplex THMIQ·BH₃ (**207**)^[219] spielt als Ausgangsverbindung eine wichtige Rolle für die α -Deprotonierung von THMIQ. Die Darstellung von **207** ist literaturbekannt, allerdings war die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall bisher nicht beschrieben. Im Hinblick auf die Metallierung von **207** wurde das Aminoboran zunächst synthetisiert und strukturell charakterisiert, um u. a. auch als neutrale Referenzverbindung für die Änderung des THMIQ-Grundgerüsts durch Metallierung zu dienen.

Die Synthese von **207** erfolgte durch Umsetzung von **194** mit BH₃·THF-Komplex und anschließende Umkristallisation aus THF.

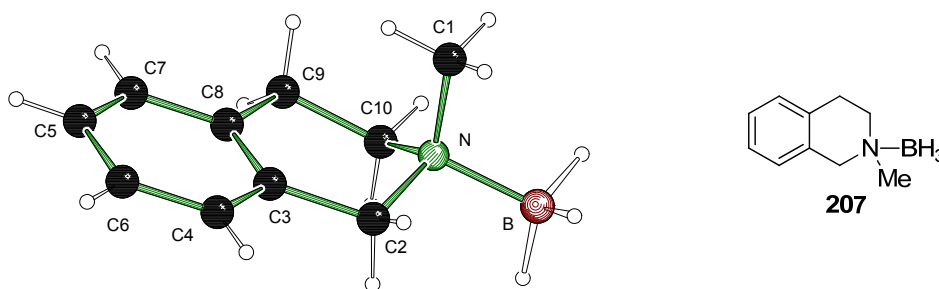


Abb. 4.69 Asymmetrische Einheit und Nummerierungsschema von **207** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B–N 1.613(2), C1–N1 1.483(1), C2–N 1.485(1), C2–C3 1.508(2), C3–C8 1.387(2), C8–C9 1.506(2), C9–C10 1.514(2), C10–N1 1.494(1).

207 kristallisiert aus THF in der Raumgruppe *Pbca* im orthorhombischen Kristallsystem aus; die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül.

Zunächst scheint die äquatoriale Position der Boran-Gruppe verwunderlich, da sie nominell der sterisch weniger anspruchsvolle Substituent ist. Allerdings bestätigen quantenchemische Rechnungen, dass in der Tat diese äquatoriale Anordnung energetisch um 6 kJ·mol⁻¹ gegenüber der möglichen axialen Position bevorzugt ist (Abb. 4.70).

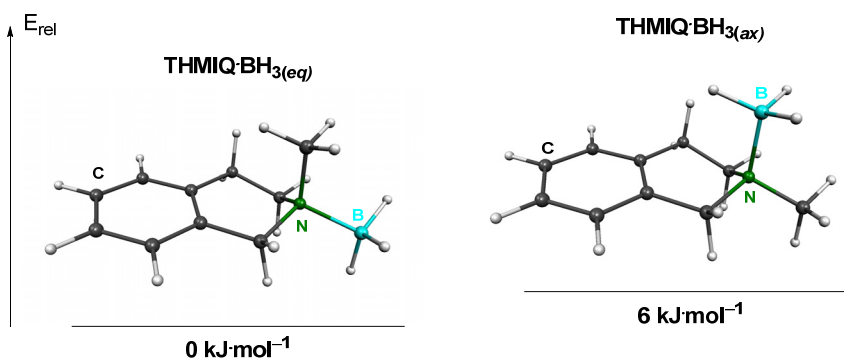
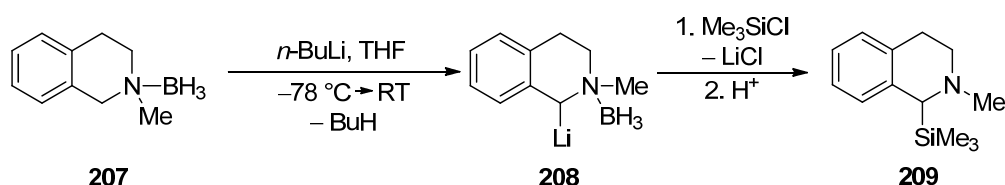


Abb. 4.70 Berechneter energetischer Unterschied der beiden möglichen Isomere von **207**: äquatoriale (links) und axiale (rechts) Stellung der BH_3 -Gruppe; M052x/6-31+G(d).

Literaturbekannte Studien durch die Arbeitsgruppen von *Kessar* und *Simpkins*^[220] haben bereits gezeigt, dass die Regioselektivität der Metallierung vom **194** sowie einer Reihe weiterer tertiärer Amine durch einen vorgeschalteten Komplexbungsschritt mit Boranen entscheidend beeinflusst werden kann. So wird im Boran-Komplex **207** anders als im freien Amin **194** keine Lithiierung in β -, sondern in α -Position festgestellt. Zwar demonstrierten *Kessar* und *Simpkins* in einigen Umsetzungen mit Elektrophilen bereits den synthetischen Nutzen dieser Komplexbung-/Metallierungs-Kombination, allerdings wurden bisher noch keine strukturellen Studien der involvierten lithiierten Derivate oder quantenchemische Untersuchungen zu der Deprotonierung durchgeführt.^[221]



Schema 4.132 α -Lithiierung von **207** mit *n*-Butyllithium in THF durch *Kessar* und *Simpkins*.

Wie lässt sich die veränderte Regioselektivität der Lithiierung im Boran-Addukt verglichen mit der des freienamins erklären? Mit der Einführung der Boran-Gruppe in das THMIQ-Grundgerüst sind zwei wichtige Effekte verbunden: Die Quaternisierung des Stickstoffzentrums hat dessen formelle Positivierung zur Folge – in **207** trägt der stark elektronegative Stickstoff eine positive Formalladung, wohingegen das Bor der Borangruppe formell negativ geladen ist. Tatsächlich sollte die Lewis-Basen-Koordination und der damit verbundene negative induktive Effekt die benachbarten C–H-Bindung stärker polarisieren und somit die Acidität in α -Stellung zum Stickstoffzentrum erhöhen. Diese Erklärung wird auch in den Arbeiten von *Kessar et al.* favorisiert (Abb. 4.71).

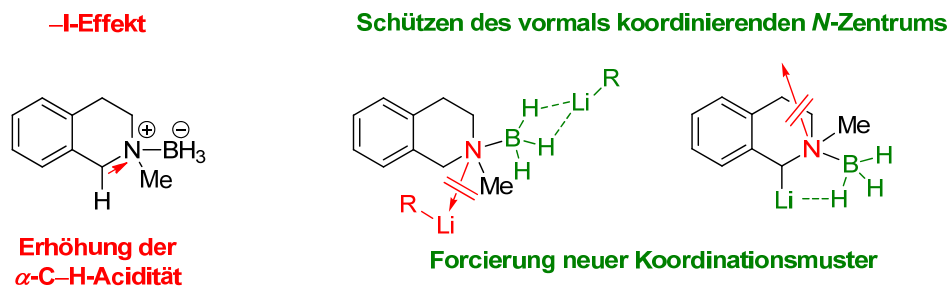


Abb. 4.71 Mögliche Effekte bei der Beeinflussung der Regioselektivität der Deprotonierung im Boranaddukt.

Ein weiterer Grund für die Erhöhung der α -Acidität liegt in der Vermeidung von elektrostatischen Abstoßungseffekten, die sich ansonsten aus der Nähe des freien Elektronenpaars am Stickstoff und der negativen Ladung am benachbarten carbanionischen Kohlenstoff ergeben würden. Diese destabilisierende Wechselwirkung wird durch die Komplexierung des Stickstoffs und die damit verbundene stärkere Lokalisierung des vormals freien zu einem bindenden Elektronenpaar verhindert. Im Gegensatz zum freien Amin kommt es bei der Deprotonierung des Boran-geschützten Addukts außerdem nicht zur Ausbildung eines gespannten Li-C-N-Dreirings, sondern höchstens zur Ausbildung eines weitaus weniger gespannten Li-C-N-B-H-Fünfrings unter Miteinbeziehung der hydridischen Koordination des Lithiums durch die Borangruppe.

Das (Vor-)Koordinationsvermögen des zu deprotonierenden Substrates wird durch Adduktbildung, also durch Schützung des Stickstoffzentrums durch Einführung einer Boran-Gruppe, entscheidend beeinflusst: Das vormals freie Elektronenpaar des Stickstoffzentrums, welches erwiesenermaßen als Donor für die Lithiumkoordination dienen kann, ist durch die Borangruppe blockiert; es steht also weder zur Vorkoordination des Alkylolithiumreagenzes vor dem eigentlichen Deprotonierungsschritt als auch im Anschluss zur intramolekularen Stabilisierung durch Koordination des Metallzentrums in der lithiierten Spezies zur Verfügung. Stattdessen können jedoch schwache Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffen der Borangruppe und dem Lithiumzentrum angenommen werden: Da die Elektronegativität von Bor etwas geringer als die des Wasserstoffs ist [$EN_B = 2.0$; $EN_H = 2.2$; $\Delta EN_{BH} \approx 0.2$ (gemäß Pauling-Skala)], besitzen die Wasserstoffzentren in der BH_3 -Gruppe hydridischen Charakter, sind also negativ polarisiert. Folglich stehen sie als potenzielle „Koordinationsstellen“ zur Verfügung, um das Lithiumzentrum zu stabilisieren. Belege für solche stabilisierenden Wechselwirkungen sind in Festkörperstrukturen zahlreicher Lithiumhydridoboranate zu finden.^[222] Für lithiumorganische Verbindungen sind Vertreter dieses Strukturmotivs allerdings deutlich seltener: Es existieren bisher zwei strukturell charakterisierte Vertreter α -lithiierten Phosphinoborane, in denen solche Wechselwirkungen festgestellt werden,^[223] darunter eine dilithiierte Verbindung aus dem eigenen Arbeitskreis,^[224] allerdings existiert bisher noch keine Festkörperstruktur eines an einer Stickstoff-gebundenen Alkylgruppe α -lithiierten Aminoborans in der Literatur.^[225]

4.8.3.1 Versuche zur Kristallisation des lithiierten Aminoboranaddukts **208**

Das Aminoboranaddukt **207** ist in unpolaren Lösungsmitteln und in Et₂O fast unlöslich. Deswegen müssen metallorganische Umsetzungen in sehr polarem THF durchgeführt werden, was die Kristallisation des metallierten Intermediats erheblich erschwert. Wird bei tiefen Temperaturen eine Lösung von **207** in THF mit *n*-BuLi behandelt, so färbt sich die vormals farblose Reaktionslösung ab ca. –60 °C langsam orange, ein Indiz für das Einsetzen der Metallierung unter Bildung einer Benzylolithiumspezies. Vorsichtiges Einengen der Reaktionslösung resultiert lediglich in einem zähen, orange-farbenen Öl. Eine vorsichtige Überschichtung mit Pentan bzw. Pentan/TMEDA hat nicht die langsame Kristallisation an der Phasengrenze, sondern nur das amorphe Ausflocken der metallierten Spezies zur Folge. Der Niederschlag ist unlöslich in Pentan und kann nur durch erneute Zugabe von THF in Lösung gebracht werden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Verwendung von Schlosser-Base-Mischungen zur Deprotonierung von **207** gemacht. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit deshalb weder, die lithiierte Spezies **208** noch verwandte andere Alkalimetallverbindungen des Aminoborans zu kristallisieren und strukturell zu charakterisieren.

4.8.3.2 Quantenchemische Berechnungen zur Lithiierung von THMIQ·BH₃

Zur Abschätzung des induktiven Effekts, den die Boran-Addukt-Bildung auf die Acidität der C–H-Bindungen im Grundgerüst von **194** ausübt, bot sich zunächst eine Betrachtung der NBO-Ladungen im freien Amin **194** und im Aminoboran-Addukt **207** an (Abb. 4.72).

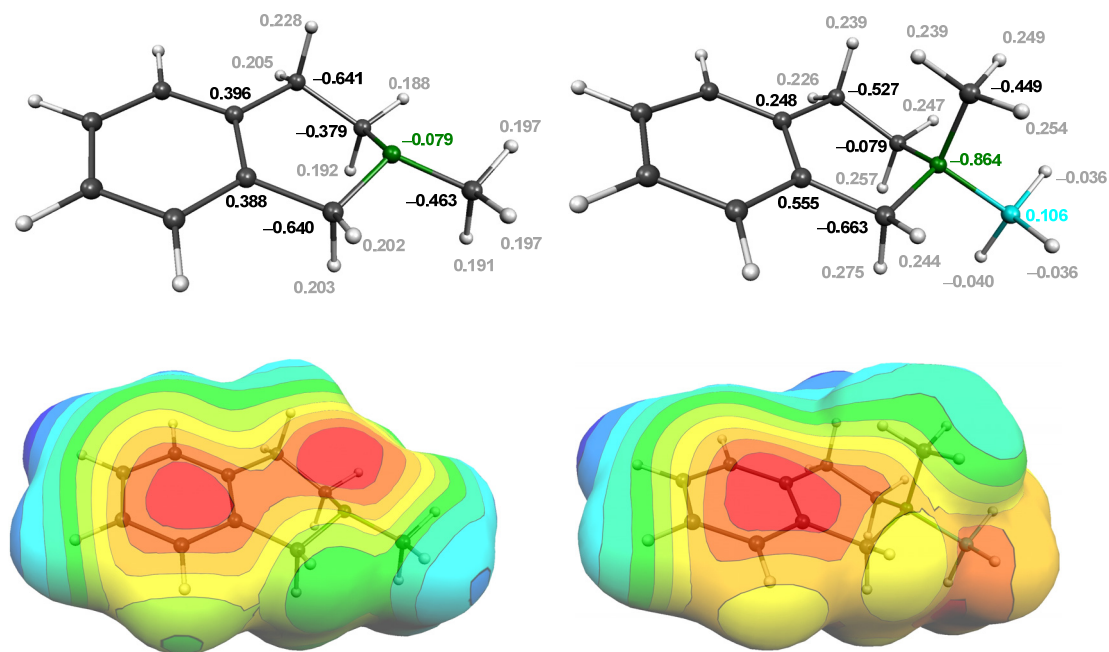


Abb. 4.72 Oben: Berechnete NBO-Ladungen von **194** (links) und **207** (rechts). Unten: Visualisierung des elektrostatischen Potentials [MEP (Conolly-Oberfläche, Sondenradius 1.4 Å); B3LYP/6-31+G(d); elektrostatisches Potential V [a. u.]: **194**: $V_{\max} = 0.03976$ $V_{\min} = -0.06779$; **207**: $V_{\max} = 0.05650$ $V_{\min} = -0.07771$].

Hierbei zeigt sich, dass durch die Komplexierung in der Tat die Polarisierung der C–H-Bindungen in benzylicher α -Position am stärksten zunimmt ($\Delta\text{NBO}_{\alpha\text{-C-H}}$: **194**: 0.842; **207**: 0.907). Die Aktivierung der α -Protonen durch Boran-Komplexierung kann auch sehr gut anhand der Betrachtung des elektrostatischen Potentials beider Verbindungen nachvollzogen werden.

4.8.3.3 Anionenstabilitäten in deprotoniertem THMIQ·BH₃

In Analogie zur Deprotonierung des freienamins **194** wurden auch für das Boranaddukt die Energien der verschiedenen durch formale Protonenabstraktion an den möglichen Positionen entstehenden denkbaren Anionen errechnet. Dies sollte Aufschluss über die Stabilität der deprotonierten Systeme bieten, um eine Aussage über die bevorzugte Regioselektivität der Metallierung zu treffen (Abb. 4.73).

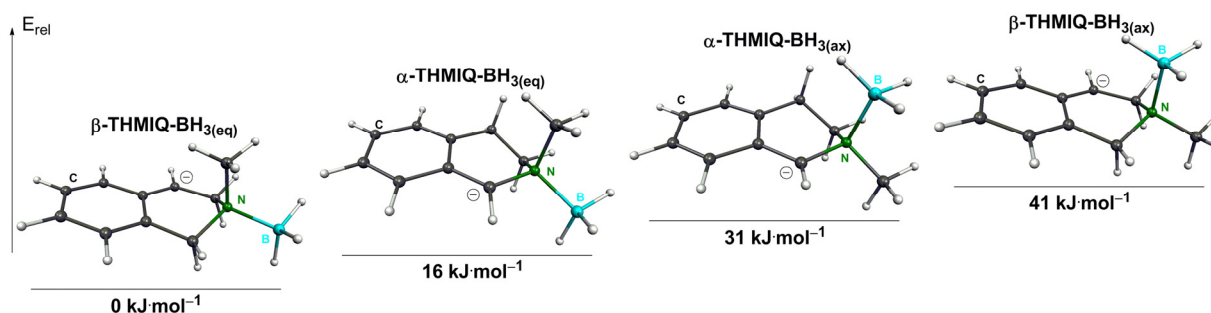


Abb. 4.73 Relativen Energien der Konformere der α - und β -Anionen von **207**; M052x/6-31+G(d).

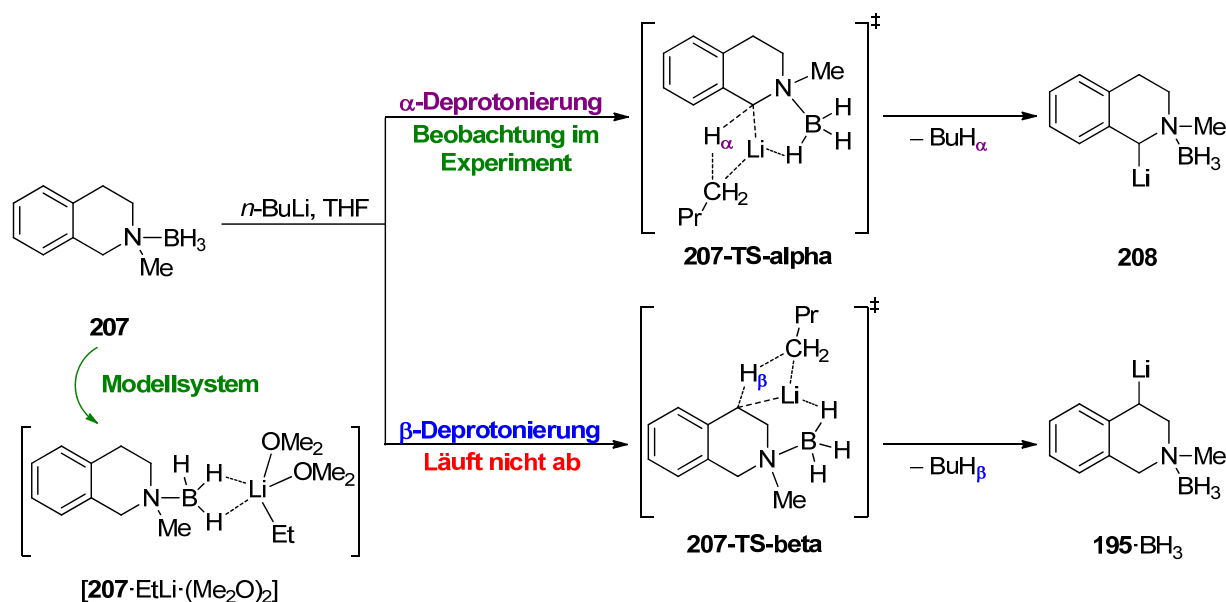
Auch hier zeigt sich eine Bevorzugung der Konformationen, in denen die Borangruppe äquatorial steht. Wider Erwarten ist allerdings die β -deprotonierte Spezies **β -THMIQ-BH_{3(eq)}** mit einem Energievorteil von $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber **α -THMIQ-BH_{3(eq)}** das stabilste errechnete Anion. Bei axialer Stellung der Borangruppe ist die Tendenz allerdings genau entgegengesetzt: **α -THMIQ-BH_{3(ax)}** ist mit einer relativen Energie von $+31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ um $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als **β -THMIQ-BH_{3(ax)}** ($+41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Fügt man zu den berechneten anionischen Spezies ein Metallkation in räumliche Nähe zum carbanionischen Benzylkohlenstoff zu, so erlauben nur die drei ungünstigeren Spezies die intramolekulare Koordination des Metalls durch die hydridischen Protonen der Borangruppe. Im „günstigen“ β -Anion **β -THMIQ-BH_{3(eq)}** kann auf Grund dessen Geometrie solch eine stabilisierende Wechselwirkung jedoch nicht stattfinden.

4.8.3.4 Übergangszustände der Deprotonierung von THMIQ·BH₃

Da die quantenchemische Betrachtung des deprotonierten Systems **207** unter rein thermodynamischen Aspekten nicht die Realität im Experiment widerspiegelt, wurden die Übergangszustände der Lithiierung modelliert und ihre relativen Energien bestimmt, um

Aufschluss über das Deprotonierungsverhalten des Systems unter kinetischen Bedingungen zu erhalten.



Schema 4.133 Metallierungsverhalten von **207** gegenüber $n\text{-BuLi}/\text{THF}$ im Experiment und für die quantenchemischen Berechnungen verwendetes Modellsystem $[\text{207} \cdot \text{EtLi} \cdot (\text{Me}_2\text{O})_2]$.

Zur Verringerung der Freiheitsgrade im betrachteten System wurden im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen statt n -Butyllithium Ethyllithium verwendet; weiterhin wurde statt THF Dimethylether als Lösungsmittel für die Vervollständigung der Koordinationssphäre an das Lithiumzentrum modelliert (vgl. Schema 4.133).

Es wurden vier denkbare Deprotonierungsrouten inklusive der möglichen Übergangszustände für die Reaktion von **207** mit $\text{EtLi} \cdot (\text{Me}_2\text{O})_2$ untersucht; sowohl für die α - als auch die mögliche β -Deprotonierung wurde die axiale und die äquatoriale Stellung der Boran-Gruppe betrachtet. Hierbei zeigt sich, dass für die reaktiven Geometrien tatsächlich Kontakte zwischen Lithiumzentrum und den hydridischen Wasserstoffen der Borangruppe existieren, welche das metallierte Zentrum stabilisieren.

Die beiden für die α -Deprotonierung gefundenen Übergangszustände besitzen mit 26 bzw. $27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für Deprotonierungsreaktionen mit Lithiumalkylen selbst für eine aktivierte benzyliche Position sehr geringe Aktivierungsenergien – im Vergleich zur nicht-borangeschützten Spezies (vgl. Schema 4.125) sind die Barrieren um ca. $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringer (Abb. 4.74). Ein Grund hierfür kann die zuvor besprochene erhöhte Polarisierung der α -ständigen C–H-Bindung durch die Boranschützung der Stickstofffunktion sein.

Im Vergleich zur α -Deprotonierung sind die Barrieren für die Abstraktion eines β -ständigen Protons höher: Mit $41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den günstigeren der beiden möglichen Übergangszustände ist die β -Deprotonierung um mindestens $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ungünstiger als die α -Deprotonierung.

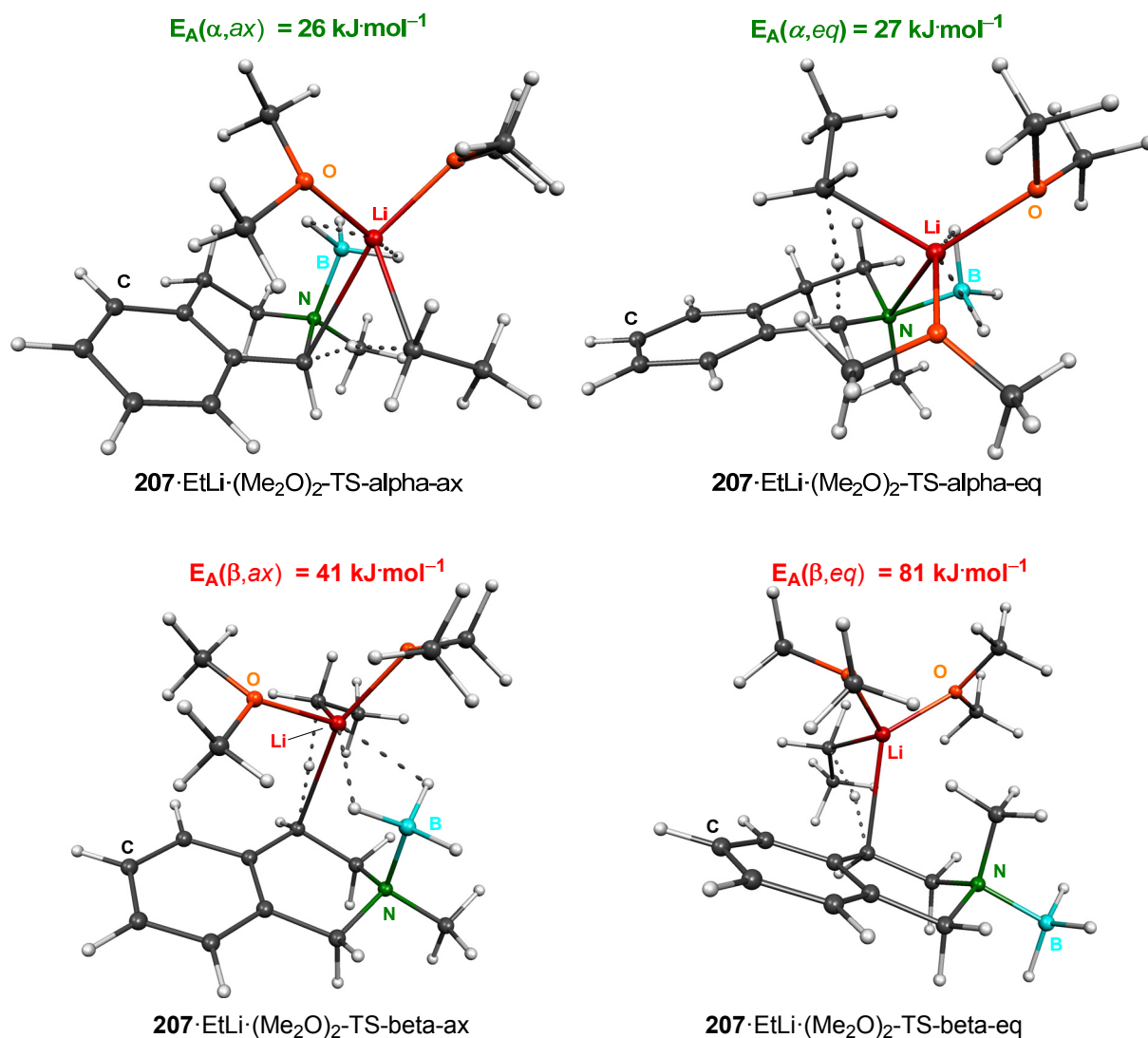
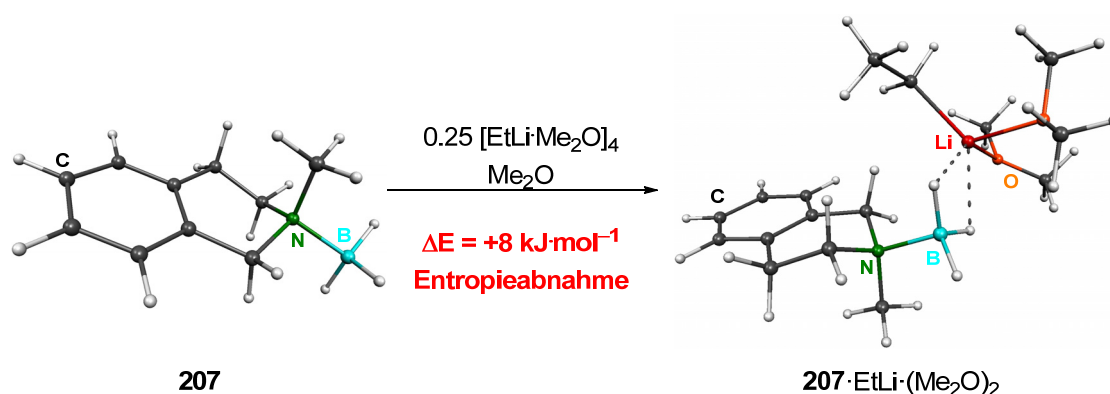


Abb. 4.74 Strukturen und relative Energien der Übergangszustände für die Deprotonierung von **207** mit [EtLi·(Me₂O)₂] in α -Position (oben) sowie β -Position (unten) bei axialer (links) und äquatorialer (rechts) Stellung der Boran-Gruppe; M052x/6-31+G(d).

Für die äquatoriale Position der Boran-Gruppe wird mit $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sogar eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie berechnet: Für die β -Deprotonierung kann bei Einnahme dieser Konformation keine stabilisierende Wechselwirkung zwischen Borangruppe und Lithiumzentrum stattfinden, was in einer drastischen Erhöhung der Aktivierungsenergie resultiert; die „Vorkoordination“ der hydridischen Wasserstoffe an das Lithiumzentrum und die damit einhergehende Stabilisierung scheint also sehr wohl eine wichtige Rolle für die Reaktivität des Systems zu spielen.

Im Experiment wird diese hohe Reaktivität, die aus den quantenchemischen Berechnungen ermittelten niedrigen Barrieren resultieren, jedoch nicht beobachtet: Wie oben beschrieben, reagieren **207** und *n*-Butyllithium in THF bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht. Erst bei Erwärmung auf -60 bis $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die langsame Reaktion. Ein möglicher Grund für die im Vergleich zum freien Amin **194** geringere Reaktivität gegenüber Alkylolithiumreagenzien kann in der geringeren Donor-Fähigkeit des Boranaddukts begründet liegen: Im Gegensatz zum freien

Elektronenpaar des Stickstoffzentrums in **207** sind die hydridischen Wasserstoffe in **207** deutlich schlechtere Lewis-Basen, um die Vorkoordination des Lithiumalkyls einzuleiten. Deshalb sollte der Energieaufwand für das Aufbrechen des in THF vorliegenden tetrameren *n*-Butyllithium-Aggregats $[n\text{-BuLi}\cdot\text{THF}]_4$ ^[53] deutlich ansteigen. Da das Aufbrechen dieses Aggregats dem eigentlichen Deprotonierungsschritt vorgelagert ist, würde die Deaggregation somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den Prozess darstellen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Energie für die Bildung von $[\mathbf{207}\cdot\text{EtLi}\cdot(\text{Me}_2\text{O})_2]$ berechnet, also der Spezies, die als Ausgangssystem für die Rechnungen zur Deprotonierung diente (Schema 4.134). Betrachtet wurde hierbei das Aufbrechen des auf $[n\text{-BuLi}\cdot\text{THF}]_4$ basierenden Modellsystems $[\text{EtLi}\cdot\text{Me}_2\text{O}]_4$ durch das Aminoboran **207**.



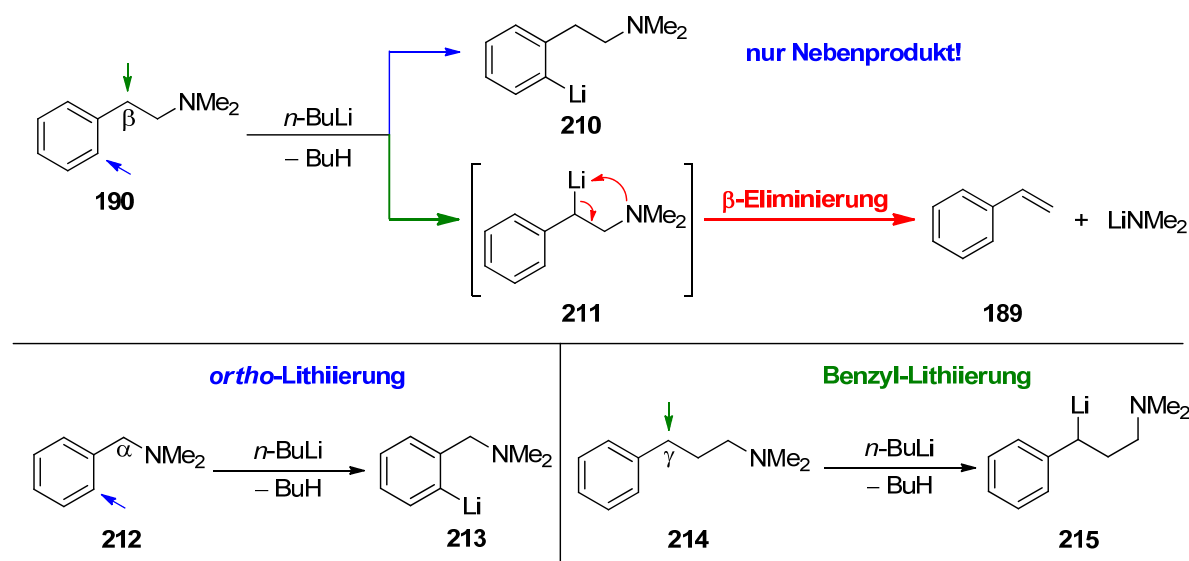
Schema 4.134 Deaggregation von $[\text{EtLi}\cdot\text{Me}_2\text{O}]_4$ durch das Aminoboran **207** zu $[\mathbf{207}\cdot\text{EtLi}\cdot(\text{Me}_2\text{O})_2]$ im Beisein von Dimethylether; M052x/6-31+G(d).

Der Energieaufwand für den berechneten Prozess wird in der Tat zu $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt, es handelt sich also um einen endothermen Vorgang. Hinzu kommt eine nicht zu vernachlässigende Abnahme der Entropie, da das Aufbrechen des Alkylolithiumtetraeders durch das Aminoboran zu einem monomeren Prälithiierungskomplex vom Typ $[\mathbf{207}\cdot\text{EtLi}\cdot(\text{Me}_2\text{O})_2]$ nur unter Zuhilfenahme weiterer Lösungsmittelmoleküle geschehen kann. Während es sich natürlich auf Grund der letztlich mangelnden Informationen zur Komplexierung von Lithiumalkylen durch Aminoborane bei dem hier diskutierten Deaggregationsschritt nur um ein erstes Modell handelt, zeigt schon die berechnete Energie für den oben dargestellten Prozess, dass Aminoborane deutlich schlechtere Liganden für Lithiumalkyle als Amine darstellen. Somit bilden diese auch erst unter deutlich höherem Energieaufwand reaktive Aggregate. Während der eigentliche Deprotonierungsschritt aus dem Prälithiierungskomplex also auf Grund des induktiven Effekts der Borangruppe im Vergleich zum freien Amin mit einer geringeren Barriere abläuft, ist die eigentliche Bildung des Komplexes aus dem Alkylolithiumaggregat und freiem Aminoboran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, der dafür sorgt, dass die eigentliche Metallierung letztlich doch erst bei höheren Temperaturen ablaufen kann.

4.9 Metallierung von Dimethylphenethylamin

4.9.1 Metallierung von Dimethylphenethylamin **190**

Die Deprotonierung des Bausteins *N,N*-Dimethyl-2-phenylethylamin (Dimethylphenethylamin, **190**) durch Alkylolithiumverbindungen wurde bereits in den 1970er Jahren von *Slocum* und *Schlosser* studiert.^[226] In diesen Untersuchungen wurde **190** mit *n*-Butyllithium in Hexan/Et₂O behandelt und bei 0 °C gerührt. Allerdings wurde im Rahmen dieser Untersuchungen nach Umsetzung mit Elektrophilen kein entsprechendes β -funktionalisiertes Derivat erhalten. Stattdessen wurde nur *ortho*-substituierte Derivate als Nebenprodukt der Kopplung der *ortho*-Lithio-Spezies **210** in einer Ausbeute von nur 7 % isoliert. Das Hauptprodukt der Lithiierung war hingegen Styrol, was auf eine Zersetzung der β -lithiierten Spezies **211** unter den gewählten Reaktionsbedingungen hindeutete. Die Regioselektivität der Lithiierung von **190** ist damit uneinheitlich und scheint nicht vollständig zwischen der Metallierung der *ortho*- bzw. der Benzylposition zu differenzieren. Ein Vergleich mit den beiden homologen Verbindungen *N,N*-Dimethylbenzylamin (**212**) und *N,N*-Dimethyl-3-phenylpropylamin (**214**) kann hierbei Aufschluss über das Verhalten von **190** liefern (vgl. Schema 4.135).



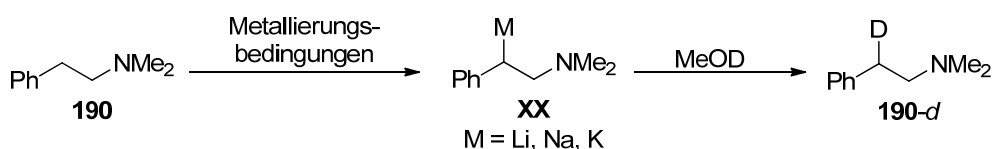
Schema 4.135 Oben: Problematik bei der Lithiierung von **190**. Unten: Regioselektivität der Lithiierung der beiden „homologen“ Aralkylamine **212** (links) und **214** (rechts).

212 wird durch Lithiumreagenzien in THF glatt *ortho*-metalliert, **214** wird hingegen unter identischen Bedingungen an benzyli-scher Position deprotoniert. Die Phenethylverbindung **190** nimmt somit auf Grund der uneinheitlichen Regioselektivität der Lithiierung eine Zwischenstufe zwischen den beiden homologen Verbindungen ein. *D. W. Slocum* zog bereits damals schon folgendes Fazit aus seinen Untersuchungen zur Deprotonierung von **190**:

„Die Ausarbeitung und Perfektionierung dieser Metallierungstechniken sollte sich als unschätzbar wertvoll erweisen bei der Synthese verschiedener Typen von substituierten β -Phenethylaminen, einer Verbindungsklasse, die für ihre halluzinogenen und adrenergischen Eigenschaften bekannt ist.“^[227]

Aufbauend auf diesen Untersuchungen sollten im Folgenden Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden, unter denen auch eine Metallierung von **190** in β -Position, also am benzylichen Kohlenstoff durchgeführt werden kann, ohne dass es zum Auftreten einer Eliminierungsreaktion kommt. Ein zentrales Ziel war es, die Übertragung der metallierten Spezies auf externe Elektrophile zu ermöglichen. Von großer Wichtigkeit war hierbei die Reaktivitätssteigerung des Substrats gegenüber einer Metallierung, um deren Ablauf schon bei tiefen Temperaturen zu gewährleisten und so das Auftreten der β -Eliminierung aus der metallierten Spezies zu unterdrücken.

Hierzu wurde zunächst eine Reihe von Metallierungsreagenzien bezüglich ihrer Eignung zur Durchführung einer Deprotonierung von **190** unter milden Bedingungen untersucht. Als Elektrophil wurde für diese Testansätze Methanol- d_4 verwendet, es wurde im Rohproduktspektrum der Reaktionsmischung der Deuterierungsgrad der Benzylposition untersucht, um eine Aussage über den erwünschten Reaktionsumsatz zu treffen (vgl. Schema 4.136).



Schema 4.136 Deprotonierung von Phenethyl dimethylamin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Zunächst wurde die Reaktion von rein Alkyl lithium-basierten Metallierungsmischungen untersucht (vgl. Tab. 4.30, Einträge 1-5). Es zeigte sich hierbei, dass **190** weder in Gegenwart von reinem *n*-Butyllithium noch *tert*-Butyllithium in Pentan bis zu einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ eine Metallierung eingeht (Einträge 1-2). Auch der Zusatz von stöchiometrischen Mengen von TMEDA (Eintrag 3) oder der Wechsel des Lösungsmittels zu THF oder Et_2O (Einträge 4-5) führte im Temperaturbereich bis $0\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu einer Deprotonierung von **190**. Höhere Reaktionstemperaturen wurden nicht untersucht, da bereits von *Slocum* bei längeren Reaktionszeiten von $0\text{ }^\circ\text{C}$ bis RT eine Metallierung gefolgt von sofortiger Fragmentierung durch Eliminierung festgestellt wurde.

Allerdings zeigte sich, dass die Verwendung der klassischen Schlosser-Base *n*-BuLi/*t*-BuOK in THF oder Et_2O bereits bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Metallierung von **190** führt (Einträge 6-7) – im Rohprodukt konnten bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen *n*-BuLi und *t*-BuOK Deuterierungsgrade von bis zu 50 % festgestellt werden. Selbst bei Verwendung von 2 Äq. *n*-BuLi (Eintrag 8) oder dem Zusatz von 1 Äq. TMEDA zur Schlosser-Base (Eintrag 9) konnte kein Umsatz über 50 % erreicht werden. Bei substöchiometrischer Zugabe der

Kaliumkomponente wurde entsprechend weniger Umsatz beobachtet, so resultierte z. B. die Verwendung von 1 Äq. *n*-BuLi/0.1 Äq. *t*-BuOK in einer Metallierung von nur ca. 5 % (Einträge 10-11). Erst die Verwendung eines doppelten Überschusses sowohl der Alkylolithium-, als auch der Kaliumalkoholat-Komponente resultierte in nahezu quantitativer Metallierung des Amins (Eintrag 12). Wurde statt *n*-Butyllithium *tert*-Butyllithium verwendet, so reichte schon 1 Äq. *t*-BuLi/*t*-BuOK, um **190** quantitativ zu deprotonieren (Eintrag 13). Diese deutlich voneinander abweichenden Umsetzungen in Abhängigkeit von der Verwendung der Alkylolithium-Komponente deuten auf zwei unterschiedliche Mechanismen für die Deprotonierung mit den beiden unterschiedlichen Lithiumalkylen hin. Die Anwesenheit von Kalium in der Reaktionslösung ist von entscheidender Bedeutung, wie der Wechsel von Kalium- auf das entsprechende Lithium-*tert*-butanolat zeigt: Das System *t*-BuLi/*t*-BuOLi konnte **190** unter identischen Bedingungen nicht metallieren (Eintrag 14). Wurde Natrium in Form von *t*-BuONa als Alkalimetallalkoholat-Komponente verwendet, so konnte analog zu *t*-BuOK ebenfalls eine Metallierung von **190** beobachtet werden (Eintrag 15).

Tab. 4.30 Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Metallierung von **190** und anschließender Deuterierung mit MeOD. Die Ausbeute entspricht dem festgestellten Deuterierungsgrad.

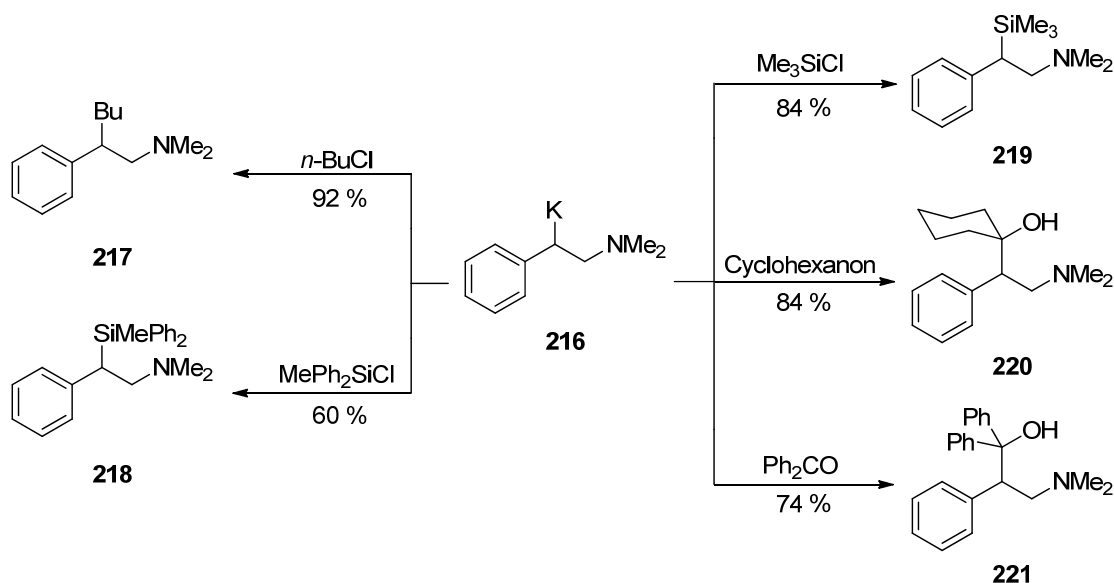
| Eintrag | RLi (Äq.) | Additiv (Äq.) | Solvens | T (°C) | t (h) | Ausbeute |
|---------|--------------------|-------------------------------|-------------------|--------|-------|-------------------|
| 1 | <i>n</i> -BuLi (1) | - | Pentan | -20 | 2 | - ^a |
| 2 | <i>t</i> -BuLi (1) | - | Pentan | -20 | 2 | - ^a |
| 3 | <i>t</i> -BuLi (1) | TMEDA (1) | Pentan | -20 | 1 | - ^a |
| 4 | <i>t</i> -BuLi (1) | - | THF | -20 | 2 | - ^a |
| 5 | <i>t</i> -BuLi (1) | - | Et ₂ O | 0 | 2 | - ^b |
| 6 | <i>n</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOK (1) | THF | -50 | 1 | ≤50 % |
| 7 | <i>n</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOK (1) | Et ₂ O | -50 | 1 | ≤50 % |
| 8 | <i>n</i> -BuLi (2) | <i>t</i> -BuOK (1) | THF | -50 | 1 | ≤50 % |
| 9 | <i>n</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOK (1), TMEDA (1) | THF | -50 | 1 | ≤50 % |
| 10 | <i>n</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOK (0.1) | THF | -50 | 1 | ≤5 % ^c |
| 11 | <i>n</i> -BuLi (2) | <i>t</i> -BuOK (0.1) | THF | -50 | 1 | 10 % ^c |
| 12 | <i>n</i> -BuLi (2) | <i>t</i> -BuOK (2) | THF | -78 | 1 | >95 % |
| 13 | <i>t</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOK (1) | THF | -78 | 1 | >95 % |
| 14 | <i>n</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOLi (1) | THF | -50 | 1 | - ^a |
| 15 | <i>t</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuONa (1) | THF | -50 | 2 | >95 % |
| 16 | <i>t</i> -BuLi (1) | <i>t</i> -BuOK (1) | THF | -30 | 2 | - ^b |

^a Edukt reisoliert. ^b Styrol isoliert. ^c Bestimmung erfolgte aus dem Rohprodukt mittels ¹H-NMR.

Wird die durch die Behandlung von **190** mit BuLi/*t*-BuOK erhaltene metallierte Spezies über längere Zeit Temperaturen von über -40 °C ausgesetzt, so tritt letztlich β-Eliminierung ein. Im Rohprodukt wird bei Überschreitung dieser Temperatur folglich Styrol als Produkt der Abspaltung der Amidkomponente bzw. bei noch höheren Temperaturen Polystyrol als Folgeprodukt der einsetzenden anionischen Polymerisation des Styrols detektiert.

4.9.2 Umsetzung mit Elektrophilen

Die Funktionalisierung der metallierten Spezies erfolgt durch Umsetzung mit Elektrophilen im Temperaturbereich zwischen $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Umsetzung mit dem Alkylhalogenid 1-Chlorbutan, den beiden Chlorsilanen Trimethylchlorsilan und Methyldiphenylchlorsilan sowie den beiden Ketonen Benzophenon und Cyclohexanon durchgeführt (Schema 4.137).



Schema 4.137 Umsetzung von metalliertem Dimethylphenethylamin mit verschiedenen Elektrophilen.

Die entsprechenden β -funktionalisierten Phenethylaminderivate konnten nach wässriger Aufarbeitung und Destillation in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden. Die beiden ebenfalls erhaltenen γ -Aminoalkohole **220** und **221** konnten durch Umkristallisation aus Et_2O in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Bei **220**, dem Produkt der Umsetzung mit Cyclohexanon, handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung,^[228] deren Struktur allerdings erstmals im Festkörper aufgeklärt werden konnte.

Beide γ -Aminoalkohole kristallisieren aus Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in Form von farblosen Nadeln. **220** kristallisiert in der Raumgruppe $Pma2_1$, **221** in der Raumgruppe $Fdd2$. Die asymmetrischen Einheiten enthalten jeweils ein Molekül der Verbindung. In beiden Verbindungen bildet das Stickstoffzentrum des tertiären Amins eine Wasserstoffbrückenbindung zum Wasserstoff der Hydroxyfunktion aus, wodurch intramolekular ein Sechsering aufgespannt wird. Der Winkel, den die beiden Zentren der Hydroxylgruppe mit dem Stickstoff aufspannen, ist mit 146° bzw. 152° im zu erwartenden Bereich für ähnliche durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildete zyklische Strukturen.^[229]

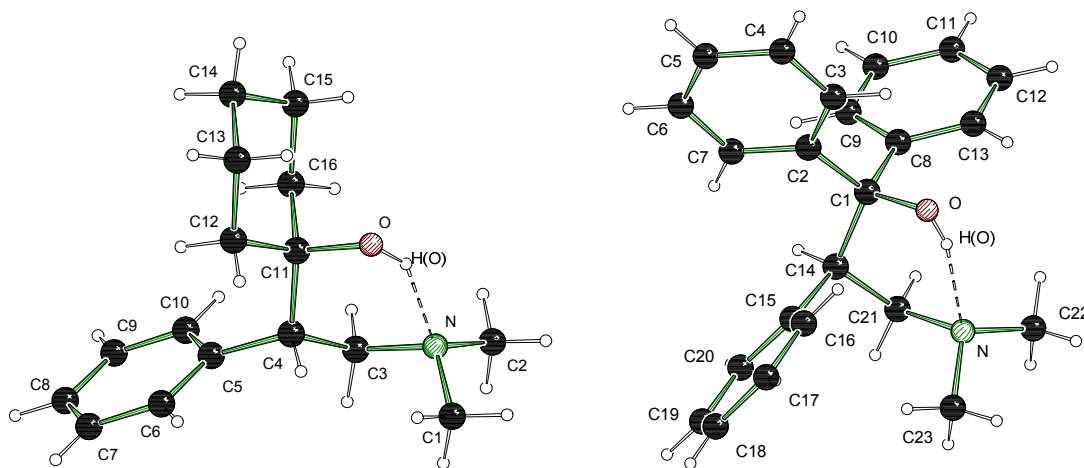


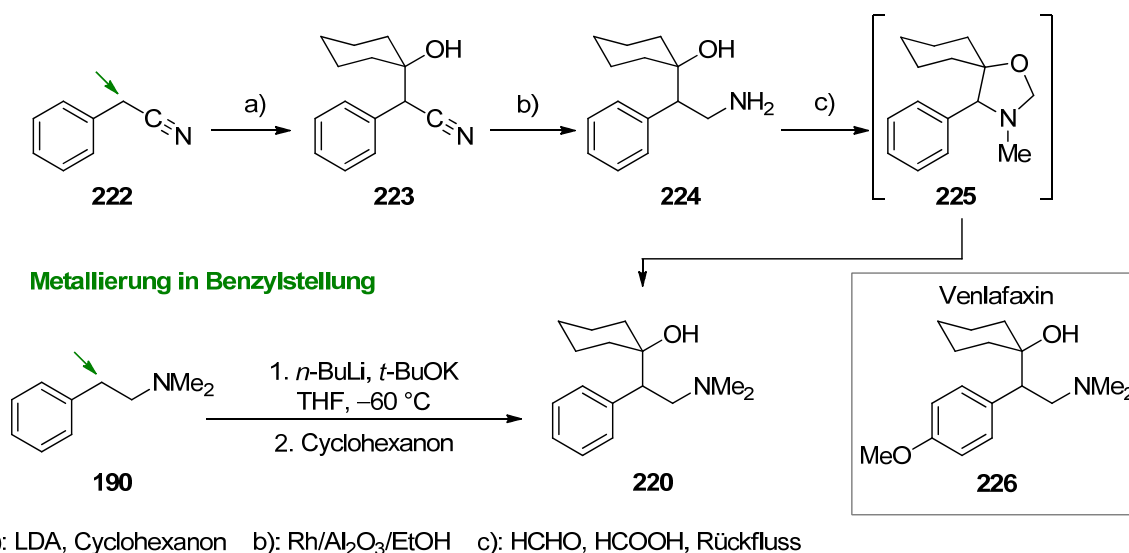
Abb. 4.75 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der beiden γ -Aminoalkohole **220** (links) und **221** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): **220**: N–C3 1.465(2), N–C2 1.459(3), N–C1 1.471(2), N–H(O) 2.015(20), N–H(O)–O 146(2). **221**: C21–N 1.490(2), C22–N 1.469(3), C23–N 1.474(2), N–H(O) 1.956(19), N–H(O)–O 152(2).

Tab. 4.31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **220** und **221**.

| Verbindung | 220 | 221 |
|--|--|--|
| Empirische Formel | C ₁₆ H ₂₄ NO | C ₂₃ H ₂₅ NO |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 247.37 | 331.44 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>Pma</i> 2 ₁ (33) | <i>Fdd</i> 2 (43) |
| a [Å] | 8.3576(10) | 9.3923(3) |
| b [Å] | 19.611(2) | 9.3923(3) |
| c [Å] | 8.8256(9) | 67.355(3) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1446.5(3) | 5145.7(3) |
| Z | 4 | 16 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.136 | 1.222 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.070 | 0.074 |
| <i>F</i> (000) | 544 | 2848 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.20 | 0.60 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.53 bis 26.99 | 2.44 – 25.99 |
| | -10 < <i>h</i> < 7 | -48 < <i>h</i> < 48 |
| | -23 < <i>k</i> < 24 | -34 < <i>k</i> < 37 |
| | -11 < <i>l</i> < 5 | -7 < <i>l</i> < 7 |
| Index-Breite | | |
| Gemessene Reflexe | 5187 | 9834 |
| Unabhängige Reflexe | 2204 [<i>R</i> _{int} = 0.0389] | 3448 [<i>R</i> _{int} = 0.0563] |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 2204/1/169 | 3448/1/232 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.010 | 0.843 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0369 <i>wR</i> 2 = 0.0531 | <i>R</i> 1 = 0.0375 <i>wR</i> 2 = 0.0344 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0674 <i>wR</i> 2 = 0.0555 | <i>R</i> 1 = 0.0881 <i>wR</i> 2 = 0.0368 |
| Absoluter Strukturparameter | -1.1(15) | 0.9(13) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.166 und -0.216 | 0.187 und -0.151 |

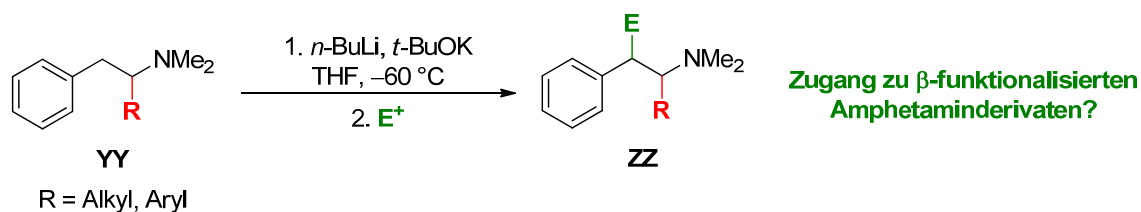
Bei Verbindung **220** handelt es sich um „Desmethoxy-Venlafaxin“, also um ein Derivat des zugelassenen Antidepressivums Venlafaxin (**226**). Wie die Stammverbindung Venlafaxin weist auch **220** inhibitorische Wirkung auf den [^3H]-Imipraminrezeptor auf, was als Indiz für die Eignung als Antidepressivum dienen kann. Der IC_{50} -Wert des Hydrochlorids von **220** wurde im Experiment *in vitro* zu 300 nM bestimmt, also eine ungefähr um den Faktor vier höhere Konzentration als der des sich in der Anwendung befindlichen Therapeutikums Venlafaxin ($\text{IC}_{50} = 90 \text{ nM}$ für *rac*-Venlafaxin·HCl).^[228]

Durch die hier gezeigte direkte Deprotonierung von Dimethylphenethylamin mittels Schlosser-Base wird die direkte Kupplung der β -metallierten Spezies mit Cyclohexanon möglich. Hierdurch verkürzt sich zum einen der literaturbekannte Syntheseweg für „Desmethoxy-Venlafaxin“ ausgehend von kommerziell erhältlichen Edukten (vgl. Schema 4.138) im Vergleich zur Synthese ausgehend von Benzylnitrid (**222**).



Schema 4.138 Oben: Literaturbekannte, mehrstufige Syntheseroute von „Desmethoxyvenlafaxin“ **220**.^[228] Unten: Im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Eintopf-Reaktion durch direkte β -Metallierung von Dimethylphenethylamin. Im Kasten: Struktur des zugelassenen Antidepressivums Venlafaxin (**226**).

Hierdurch ist außerdem prinzipiell die Funktionalisierung des α -Kohlenstoffs neben dem Stickstoffzentrum möglich, Dieser ist in Benzylnitrid, dem Edukt der literaturbekannten Route, sp -hybridisiert, so dass keine weitere Funktionalisierung möglich ist. In **190** liegt hingegen eine sp^3 -hybridisierte Methylengruppe vor, die prinzipiell weiter substituierbar ist (vgl. Schema 4.139).

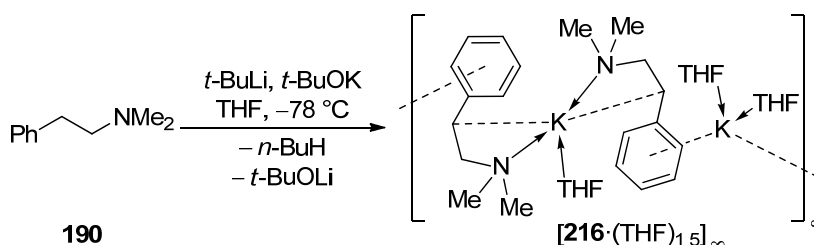


Schema 4.139 Mögliche Deprotonierungs/Funktionalisierungs-Sequenz zur Darstellung von α,β -disubstituierten Phenethylamin-Derivaten.

Somit wäre auch die Deprotonierung und weitere Funktionalisierung z. B. von Dimethylamphetamin (R = Me) oder anderen Derivaten von **190** mit dem hier vorgestellten Metallierungsprotokoll denkbar. Auf Untersuchungen zur Metallierung von Amphetaminderivaten wurde allerdings auf Grund der Wirkung des Amphetamin-Grundkörpers als starke Droge verzichtet.

4.9.3 Struktur von metalliertem Dimethylphenethylamin

Um die Struktur im Festkörper von **216** aufzuklären, wurden Kristallisationsexperimente aus der Reaktionsmischung durchgeführt. Hierzu wurde Dimethylphenethylamin in THF mit $t\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ bei -78°C behandelt. Tiefrote, hexagonale Kristalle der metallierten Verbindung **216** konnten nach Einengen und Lagern der Reaktionsmischung bei -78°C nach 3 d erhalten werden. Sie stellten sich als Koordinationspolymer $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_\infty$ heraus.



Schema 4.140 Metallierung von Phenethyl dimethylamin mit Hilfe von $t\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ unter Bildung des Koordinationspolymers $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_\infty$.

$[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_\infty$ kristallisiert aus THF im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P3_121$. Die asymmetrische Einheit enthält die in Abb. 4.76 dargestellte Repetiereinheit eines Koordinationspolymers. Diese enthält insgesamt zwei Kaliumatome, zwei deprotonierte Phenethylamin-Einheiten und drei THF-Moleküle. Die Kaliumzentren sind hierbei auf drei Kristalllagen verteilt, von denen K2 voll und K1 und K3 nur halb besetzt sind, da sie auf Symmetrieäquivalenten liegen. Dasselbe gilt für die insgesamt vier Lagen der Sauerstoffzentren der THF-Moleküle, von denen zwei (O2 und O3) voll und zwei (O1 und O4) nur halb besetzt sind. Dementsprechend sind auch nur zwei Kohlenstoffzentren der zu O1 bzw. O4 gehörenden THF-Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden; erst durch Drehung der asymmetrischen Einheit um die C_2 -Drehachsen K1–O1 bzw. K3–O4 werden die

THF-Moleküle vervollständigt und insgesamt ein Koordinationspolymer gebildet. Diese „äußeren“ THF-Moleküle sind fehlgeordnet, woraus eine geringe Güte der Kristalldaten resultiert. So war es im Gegensatz zu den entsprechenden metallierten THMIQ-Strukturen für **216** nicht möglich, die Wasserstoffatome an den benzylichen Kohlenstoffen frei zu verfeinern, weswegen keine definitive Aussage über die Winkelsumme an den carbanionischen Einheiten um C6 und C24 und damit über deren Planarisierungsgrad getroffen werden kann.

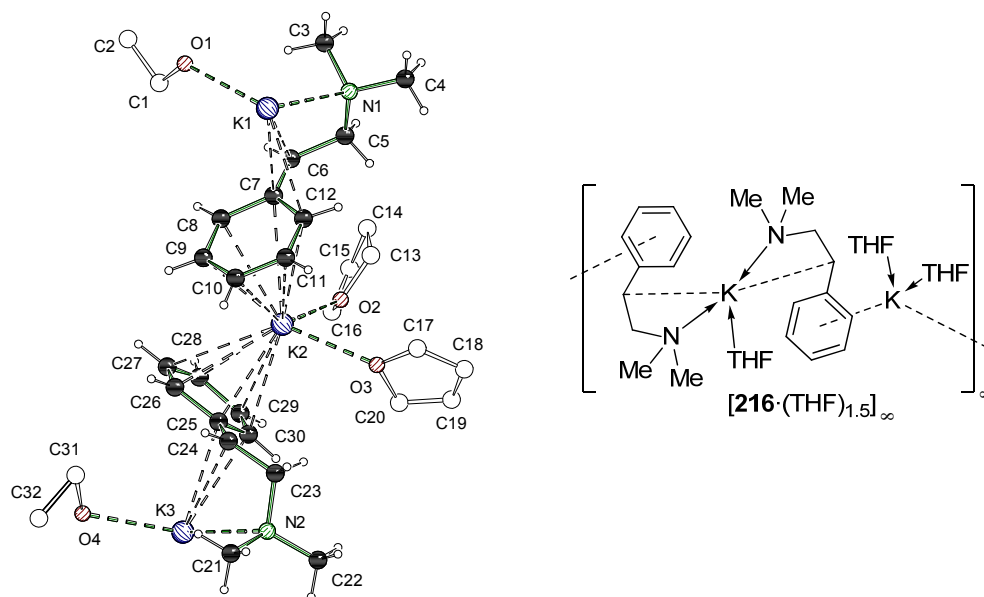


Abb. 4.76 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ im Kristall. Dargestellt ist der Inhalt einer asymmetrischen Einheit; die beiden Kaliumlagen K1, K2 sowie die Sauerstoffe O1 und O4 sind jeweils halb besetzt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C3–K1 3.174(20), C6–K1 3.196(11), C7–K1 2.993(8), C7–K2 2.954(8), C8–K1 3.021(9), C8–K2 3.020(8), C9–K2 3.214(12), C12–K2 3.150(11), C24–K3 3.164(10), C25–K3 2.983(8), C26–K3 3.099(9), C27–K2 3.101(12), C28–K2 2.991(10), C30–K2 3.150(10), C29–K2 3.024(9), K1–N1 2.898(13), K1–O1 2.597(9), K2–O2 2.680(10), K2–O3 2.629(8), K3–O4 2.678(13), K3–N2 2.7582(6), K3–C22 3.148(12), N2–C22 1.442(16), N2–C21 1.449(13), C5–C6 1.479(25), C6–C7 1.405(22), C7–C8 1.380(14), C23–C24 1.495(13), C24–C25 1.366(15), C25–C26 1.398(20), O2–K2–O3 78.2(4), O4–K3–N2 103.2(1).

Bei $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ handelt es sich wie bei der verwandten THMIQ-abgeleiteten Struktur $[\mathbf{205} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ um ein Benzylkaliumderivat, das im Festkörper eine polymere Struktur ausbildet. Wie bei $[\mathbf{205} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ finden sich sowohl η^6 -Wechselwirkungen als auch η^3 -Wechselwirkungen des deprotonierten Phenethyl dimethylamins mit den Kaliumzentren, allerdings resultieren daraus zwei vollkommen unterschiedliche Koordinationsumgebungen des Metalls: Das Kaliumzentrum K2 wird sandwichartig von zwei Phenyleinheiten des Phenethylaminfragments η^6 -artig koordiniert und bildet daneben noch zusätzlich Kontakte zu zwei THF-Molekülen aus (vgl. Abb. 4.77).

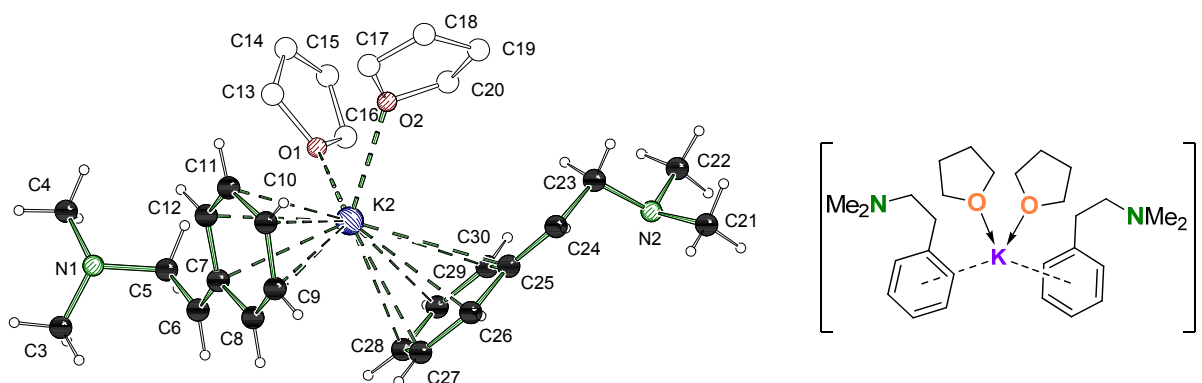


Abb. 4.77 Detaildarstellung der ersten Kalium-Koordinationsumgebung (der „Sandwich“-Einheit) in der polymeren Struktur von $[216 \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$.

K2 bildet somit keinen Kontakt zu einem benzylichen Kohlenstoff-Zentrum aus, sondern wird rein durch π -Wechselwirkungen von den „Rückseiten“ der beiden Phenethylamin-Einheiten fixiert. Der Winkel, den die beiden Zentroiden der beiden η^6 -gebundenen Phenyleinheiten mit dem Kaliumzentrum einschließen, beträgt 123.8° . Die Länge der Kontakte zwischen den Kohlenstoffen der Phenylringe und K2 liegt zwischen $2.954(8)$ und $3.358(12)$ Å; die kürzesten Abstände bildet K2 im Fall der ersten Phenyleinheit zum *ipso*-Kohlenstoff C7 mit $2.954(8)$ Å aus. Der kürzeste Kontakt zur zweiten Phenyleinheit besteht hingegen mit $2.991(10)$ Å zum *para*-Kohlenstoff C28. Daneben existiert allerdings für die Kaliumlagen K1 und K3 ein weiterer Koordinationsmodus, der in Abb. 4.78 dargestellt ist.

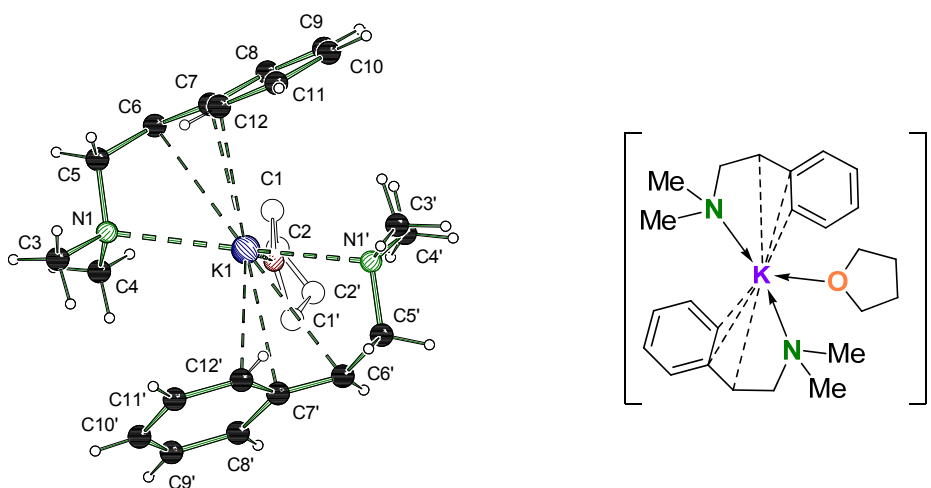


Abb. 4.78 Detaildarstellung der zweiten Kalium-Koordinationsumgebung in der polymeren Struktur von $[216 \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $-x, -x+y, -z+2/3$.

Hier wird das Kalium nur von einem THF-Molekül koordiniert. Die verbleibende Koordinationssphäre wird durch zwei Phenethylaminanionen vervollständigt, die das Kalium jeweils η^3 -artig über die „Allyl“-Einheit koordinieren, die durch den Benzyl-, den *ipso*- sowie einen *ortho*-Kohlenstoff gebildet wird. Mit K1–C7 [$2.993(8)$ Å] sowie K3–C25 [$2.983(8)$ Å] wird jeweils der kürzeste Abstand zum *ipso*-Kohlenstoff des Phenylrings festgestellt, der

nächstlängere Abstand zum *ortho*-Kohlenstoff [K1–C8 = 3.021(9) Å; K3–C26: 3.099(9) Å] und erst dann folgt jeweils der benzyliche Kohlenstoff [K1–C6 = 3.196(11) Å; K3–C24 = 3.164(10) Å]. Der Abstand zum β -ständigen Kohlenstoff ist mit 3.517(12) Å für K1–C5 bzw. 3.441(11) Å für K2–C23 außerhalb des Bereichs, der auf agostische Wechselwirkungen hindeutet.

Betrachtet man nur die Koordinationsumgebung eines Phenethylmethylamin-Anions zu den zwei benachbarten Kaliumzentren, so ist diese vergleichbar mit der in der analogen THMIQ-Struktur (Abb. 4.79): Die „Vorderseite“ des Anions koordiniert ein Kaliumzentrum allylartig über die Benzylfunktion und den Stickstoff-Seitenarm, während die „Rückseite“ des aromatischen Systems η^6 -Kontakte zum nächsten Kalium ausbildet. Auf Grund der geringen Güte der Strukturdaten kann keine ausreichend genaue Aussage über die Verhältnisse der Bindungslängen im Kohlenstoffgerüst getroffen werden.

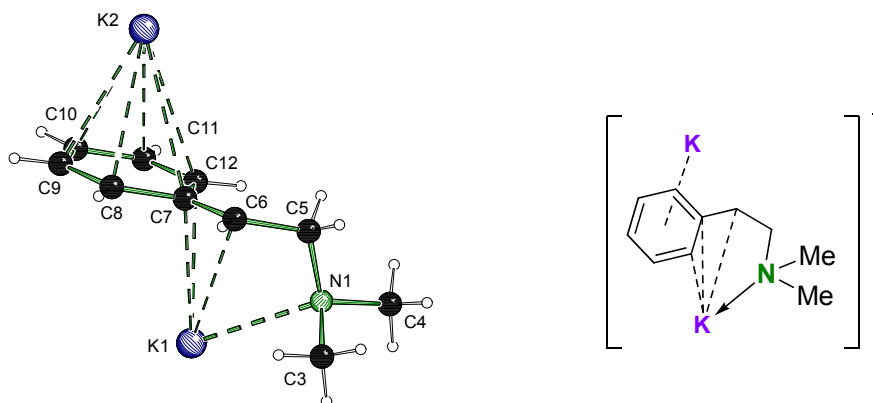


Abb. 4.79 Detaildarstellung der Koordination eines anionischen Phenethylmethylamin-Fragments an die beiden benachbarten Kaliumzentren.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Struktur von $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ konnte auch eine weitere Kristallform in den Kristallisationsansätzen der metallierten Verbindung isoliert werden. Im Gegensatz zu den tiefroten, hexagonalen Kristallen der Verbindung $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ handelte es sich hierbei um hellrote, blockförmige Kristalle. Während der Präparation der Kristalle auf dem Objektträger konnte im gekühlten Stickstoffstrom der X-TEMP-Vorrichtung teilweise eine Umwandlung beider Kristallformen ineinander beobachtet werden. Grund hierfür war das kurze Antauen und Wegschmelzen sowie die anschließende Rekristallisation der Verbindung hervorgerufen durch Temperaturschwankungen während der Manipulation der Kristalle auf dem Objektträger. Die hellroten Kristalle konnten als das Koordinationspolymer $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ identifiziert werden.

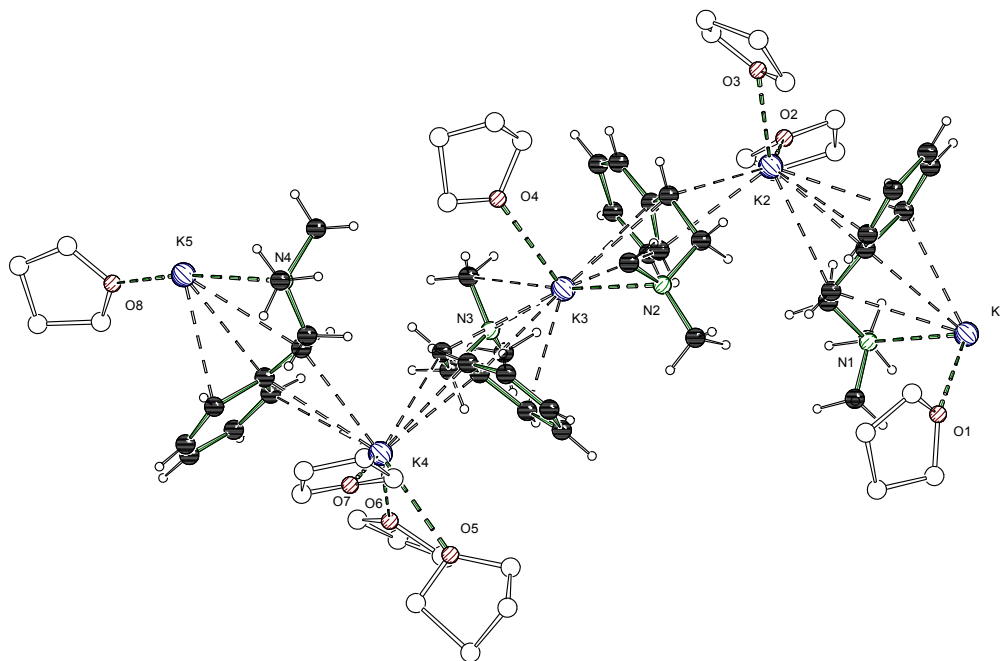


Abb. 4.80 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ im Kristall. Dargestellt ist die Hälfte des Inhalts der asymmetrischen Einheit; die Kaliumlagen K1 und K5 sind jeweils halb besetzt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C5–K1 3.193(10), C5–K2 2.958(10), C10–K2 3.187(13), C26–K2 2.994(23), C27–K2 3.112(12), C27–K3 2.982(11), C32–K2 3.227(9), C32–K3 3.018(9), C40–K4 3.108(8), C41–K3 3.001(8), C41–K4 3.020(8), C42–K4 3.1637(8), C46–K3 3.1236(8), C62–K4 3.1143(9), C63–K4 3.1444(8), C63–K5 3.2173(7), C64–K5 3.1699(6), K1–N1 2.8710(10), K1–O1 2.6674(7), K2–O2 2.6685(8), K2–O3 2.7371(9), K3–N2 2.8480(9), K3–N3 2.8841(7), K3–O4 2.7134(6), K4–O5 2.6200(7), K4–O6 2.9086(7), K4–O7 2.6354(6), K5–N4 2.8467(6), K5–O8 2.6804(7), N1–K1–O1 157.2(3), O2–K2–O3 109.6(3), N2–K3–N3 152.2(2), N2–K3–O4 103.6(2), N3–K3–O4 104.3(2), O5–K4–O6 72.7(2), O5–K4–O7 129.7(2), O6–K4–O7 70.0(2), N4–K5–O8 163.2(2).

$[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Wie in Abb. 4.81 dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Verbindung insgesamt acht anionische Phenethylamineinheiten mit Kaliumgegenionen. Zusätzlich sind insgesamt 16 THF-Moleküle an die Kaliumzentren koordiniert. Wie bei $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_\infty$ existieren auch in der Packung von $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ spezielle Lagen, auf denen Kaliumzentren zu liegen kommen. Insgesamt sind mit K1, K5, K6 und K10 vier Lagen nur zu 50 % besetzt. Im Gegensatz zu $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_\infty$ sind alle THF-Moleküle allerdings vollständig in der asymmetrischen Einheit vertreten; keines der Lösungsmittel liegt auf speziellen Lagen. Die Güte der Struktur ist relativ gering, da neben einigen stark schwingenden THF-Molekülen auch z. T. Fehlordnungen der Benzyleinheit des deprotonierten Phenethylamins vorliegen.

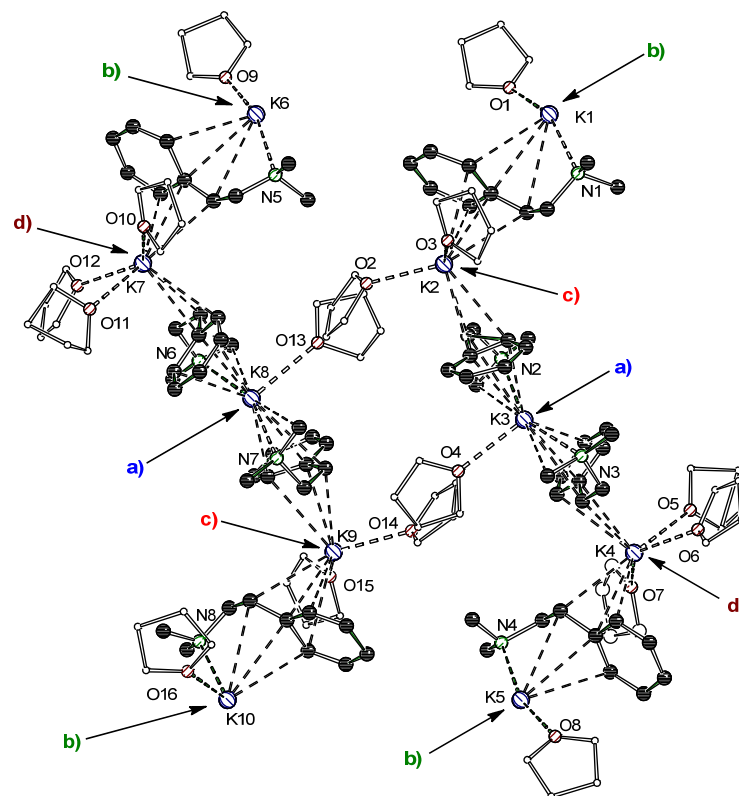


Abb. 4.81 Vollständiger Inhalt der asymmetrischen Einheit von $[216 \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ sowie Angabe der Koordinationsmuster zu jedem Kaliumzentrum (Das vollständige Koordinationsmuster b) wird durch eine Symmetrieoperation aufgebaut; die entsprechenden „endständigen“ Kaliumlagen sind nur halb besetzt).

Somit unterscheidet sich $[216 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ schon in der stöchiometrischen Zusammensetzung von $[216 \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$. Während bei letzterem das Verhältnis Kaliumorganyl zu koordinierendem Lösungsmittel 1:1.5 beträgt, ist das Verhältnis bei $[216 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ 1:2, es ist also mehr THF in die Struktur von $[216 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ eingelagert. Da alle THF-Moleküle in $[216 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ an der Koordination der Kaliumzentren involviert sind, wirkt sich dies auf die beobachteten Koordinationsumgebungen aus. In $[216 \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ werden somit insgesamt vier unterschiedliche Koordinationsformen der Kaliumzentren beobachtet (Abb. 4.81).

Das Koordinationsmuster a) ist bereits aus der verwandten Struktur $[216 \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ bekannt; hier wird das Kaliumzentrum sowohl durch die „Vorderseiten“ zweier Phenethylamin-Einheiten sowohl über deren Stickstoffzentrum aus auch im η^3 -Modus über ihre Benzyleinheiten koordiniert. Außerdem koordiniert zusätzlich *ein* THF-Molekül an das Kalium. Der Winkel, den das Kaliumzentrum und die beiden *ipso*-Kohlenstoffe der Phenethylamin-Einheit miteinander einschließen, beträgt bei diesem Koordinationsmodus 177.0° für C27–K3–C41 bzw. 178.2° für C103–K8–C117 und ist damit vergleichbar mit den analogen Umgebungen in $[216 \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ von 172.5° (C7–K1–C7') und 173.3° (C25–K3–C25').

Im Muster b) gestaltet sich die Metallumgebung zwar ähnlich, allerdings sind die Phenethylamin-Einheiten so um das Kaliumzentrum arrangiert, dass zusätzlich nicht nur ein, sondern *zwei* THF-Moleküle an dieses koordinieren können. Dies schlägt sich ebenfalls in

einem etwas niedrigeren Winkel zwischen Kaliumzentrum und *ipso*-Kohlenstoffen von 170.1° (C5–K1–C5') bzw. 174.4° (C135–K10–C135') nieder.

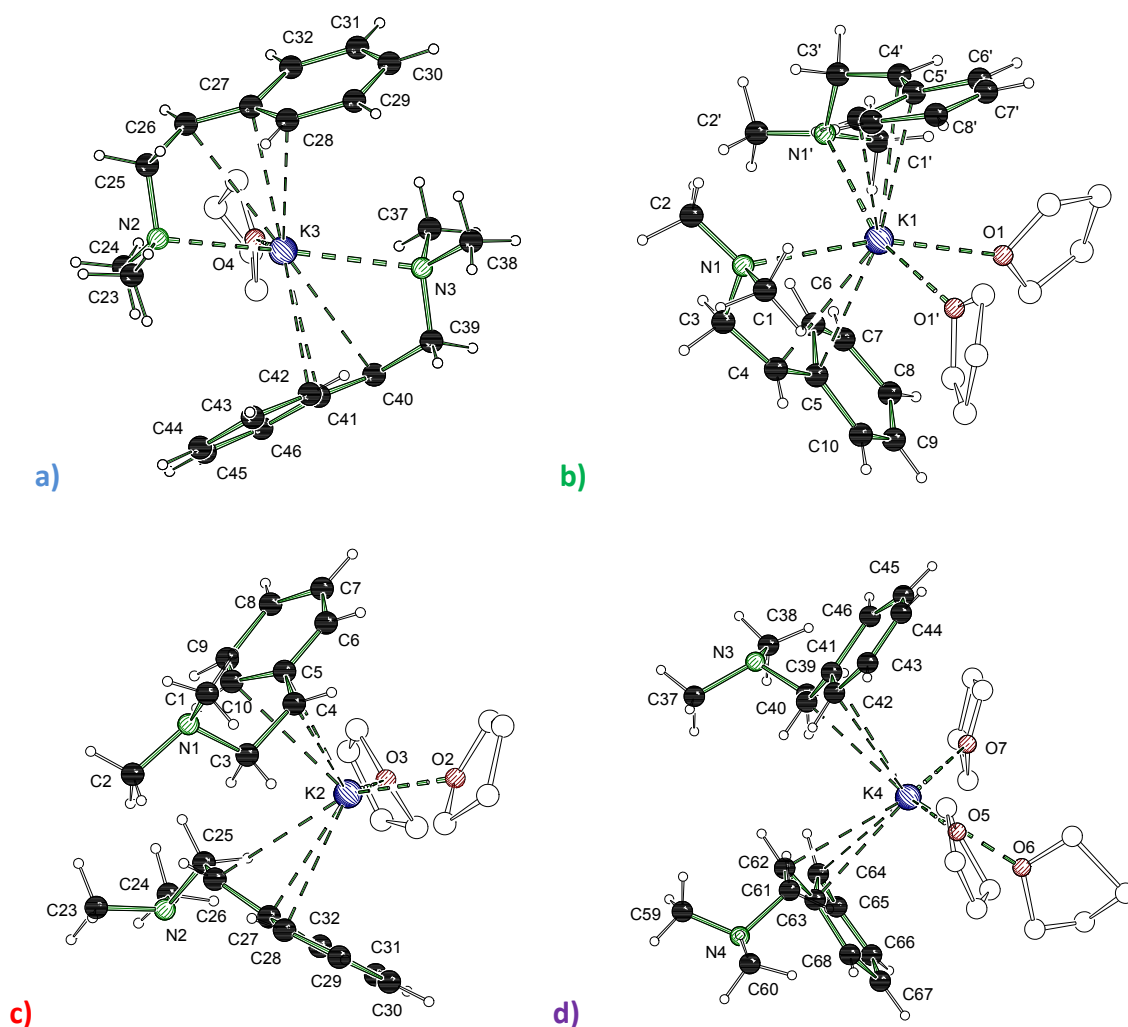


Abb. 4.82 Detaildarstellung der in $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ beobachteten Kalium-Koordinationsumgebungen (Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome im Fall b): $-x, y, -z$).

Im Koordinationsmuster c) koordinieren ähnlich wie im Fall des aus $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_\infty$ bekannten „Sandwich“-Koordinationsmodus die Rückseiten zweier Phenethylamin-Einheiten sowie zwei THF-Moleküle an ein Kaliumzentrum. Im Gegensatz zur doppelten η^6 -Koordination durch die beiden Phenyleinheiten, die in $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_\infty$ vorgefunden wird, liegt in $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ stattdessen eine η^4 -artige Koordination vor, bei der statt aller sechs Phenylkohlenstoffe nur das *ipso*- sowie die beiden *ortho*-Kohlenstoffe an der Kalium-Koordination teilnehmen; der vierte Kontakt wird durch den benzylichen Kohlenstoff ausgebildet. Zu *meta*- und *para*-Kohlenstoffen bestehen mit Abständen zum Kaliumzentrum von deutlich über 3.5 \AA hingegen keine Wechselwirkungen mehr. Der Winkel, den die *ipso*-Kohlenstoffe mit dem Kaliumzentrum einschließen, beträgt 122.4° (C5–K2–C27) bzw. 119.9° (C117–K9–C135); diese „Sandwich“-Struktur ist also etwas stärker gekippt als die des

vergleichbaren Koordinationsmodus b) bzw. des Sandwich-Koordinationsmotivs in $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$.

Letztendlich existiert mit Fall d) sogar eine Koordinationsumgebung, in der das Kaliumzentrum neben zwei Phenethylamin-„Rückseiten“ Kontakte zu *drei* THF-Molekülen ausbildet. Hierdurch wird die für Fall c) beschriebene η^4 -artige zu einer η^3 -Koordination verringert; es koordiniert nur noch vergleichbar mit a) und b) die Rückseite der „Allyleinheit“ bestehend aus dem benzylichem, dem *ipso*- und einem *ortho*-Kohlenstoff. Die beiden Phenethylamin-Einheiten sind noch etwas stärker als in Fall c) gekippt, was sich in einem noch geringeren Winkel widerspiegelt, den die *ipso*-Kohlenstoffe mit dem Kaliumzentrum einschließen: Diese betragen 109.0° für K4 (C41–K4–C63) sowie 106.6° für K7 (C77–K7–C103). Auf Grund der geringen Güte der Kristalle von $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ und $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ können im Gegensatz zu den Strukturdaten des analogen THMIQ-Derivats $[\mathbf{205} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ keine stichhaltigen Aussagen zum Planarisierungsgrad der Benzyleinheit sowie zu der Änderung der C–C-Bindungsabstände der deprotonierten Phenethylamin-Einheit getroffen werden. Vor allem die Anwesenheit von koordinierenden THF-Molekülen im Molekül ist eine Quelle für eine Verringerung der Qualität der Strukturdaten – die THF-Fünfringe sind häufig fehlgeordnet, was v. a. in Kombination mit den teilweise relativ symmetrischen Koordinationsumgebungen in $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ und $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ eine genaue Verfeinerung des Datensatzes erschwert bzw. unmöglich macht. Ein Wechsel des Lösungsmittels von THF zum sechsgliedrigen Analogon THP oder der aromatischen Aminbase Pyridin könnte hierbei helfen, die Freiheitsgrade des gebildeten Aggregats derart einzuschränken, dass Fehlordnungen vermieden werden könnten.

Im Folgenden wurde versucht, die zum Kaliumgrundkörper **216** analoge Natriumverbindung zu kristallisieren, um ihre Struktur ebenfalls aufzuklären. Hierzu wurde Dimethylphenethylamin mit *t*-BuLi/*t*-BuONa in THF bei -78°C behandelt. Nach Verminderung des Lösungsmittelvolumens der Reaktionsmischung bei maximal -60°C und anschließender Aufbewahrung bei -78°C für 2 d konnten orangefarbene Kristalle erhalten werden. Diese erwiesen sich allerdings als extrem temperaturempfindlich und konnten deshalb nicht erfolgreich präpariert werden – schon das Überführen der Kristalle aus dem Schlenk-Gefäß auf den N_2 -gekühlten Objektträger des Mikroskops konnte nicht unter Vermeidung der Zersetzung der intermediär gebildeten Benzylnatriumspezies durchgeführt werden.

Tab. 4.32 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ und $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$.

| Verbindung | $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ | $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_{\infty}$ |
|--|--|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_{144}\text{H}_{194}\text{K}_8\text{N}_8\text{O}_{16}$ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 590.96 | 2650.23 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | hexagonal | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | $P3_121$ (153) | $P2$ (3) |
| <i>a</i> [Å] | 9.3923(3) | 19.0292(6) |
| <i>b</i> [Å] | 9.3923(3) | 10.5670(3) |
| <i>c</i> [Å] | 67.355(3) | 37.8428(13) |
| β [°] | | 92.803(3) |
| Zellvolumen [Å ³] | 5145.7(3) | 7600.4(4) |
| Z | 6 | 28 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.144 | 1.325 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.307 | 0.302 |
| <i>F</i> (000) | 1920 | 3160 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.40 | 0.40 x 0.40 x 0.30 |
| Messbereich θ [°] | 2.50 bis 25.00 | 2.28 bis 26.00 |
| | -7 < <i>h</i> < 5 | -23 < <i>h</i> < 23 |
| Index-Breite | -7 < <i>k</i> < 11 | -12 < <i>k</i> < 12 |
| | -62 < <i>l</i> < 80 | -46 < <i>l</i> < 46 |
| Gemessene Reflexe | 11013 | 96180 |
| Unabhängige Reflexe | 6035 [$R_{\text{int}} = 0.0508$] | 29020 [$R_{\text{int}} = 0.603$] |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Daten / Restraints / Parameter | 6035 / 0 / 339 | 29020/1/1603 |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.016 | 1.001 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.1111,$ $wR2 = 0.3274$ | $R1 = 0.1048,$ $wR2 = 0.2868$ |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | $R1 = 0.1609,$ $wR2 = 0.3522$ | $R1 = 0.1491,$ $wR2 = 0.3174$ |
| Absoluter Strukturparameter | 0.03(16) | 0.46(6) ^[230] |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.566 und -0.474 | 2.214 und -1.046 |

4.9.4 Untersuchungen zur Struktur von metalliertem Dimethylphenethylamin in Lösung

Neben der Struktur von **216** im Festkörper war auch die Kenntnis der Struktur in Lösung von entscheidendem Interesse, um herauszufinden, ob sich die polymeren Benzylkaliumstrukturen auch in Lösung bilden bzw. Bestand haben.

Zur Bestimmung des Aggregationsgrads von metallorganischen Verbindungen existieren eine Reihe von Methoden. Eine von *Bauer* und *Seebach* entwickelte kryoskopische Apparatur erlaubt beispielsweise die Bestimmung des Aggregationsgrads von lithiumorganischen Verbindungen in THF unter Schutzgas.^[231] Die DOSY-Methode (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) ist eine zweidimensionale NMR-Methode, die der NMR-spektroskopischen Separation einzelner Spezies in einer Probe nach ihren unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten dient. Diese Methode hat sich in den letzten Jahren im Bereich der Metallorganik ebenfalls stark etabliert, da sie gegebenenfalls einen direkten Rückschluss auf die Molmasse des in Lösung gebildeten Aggregats einer Verbindung erlaubt.^[232]

Zur Vermessung der Struktur von **216** in Lösung wurde die Ausgangsverbindung **190** in THF- d_8 mit t -BuLi/ t -BuOK bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ metalliert und von der Reaktionsmischung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ein ^1H -DOSY-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Spektrum der Reaktionsmischung lässt sich ein Signalsatz dem Benzylkaliumderivat **216** zuordnen ($D_{213\text{K}} = 9.77 \cdot 10^{-11}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, vgl. Abb. 4.83).

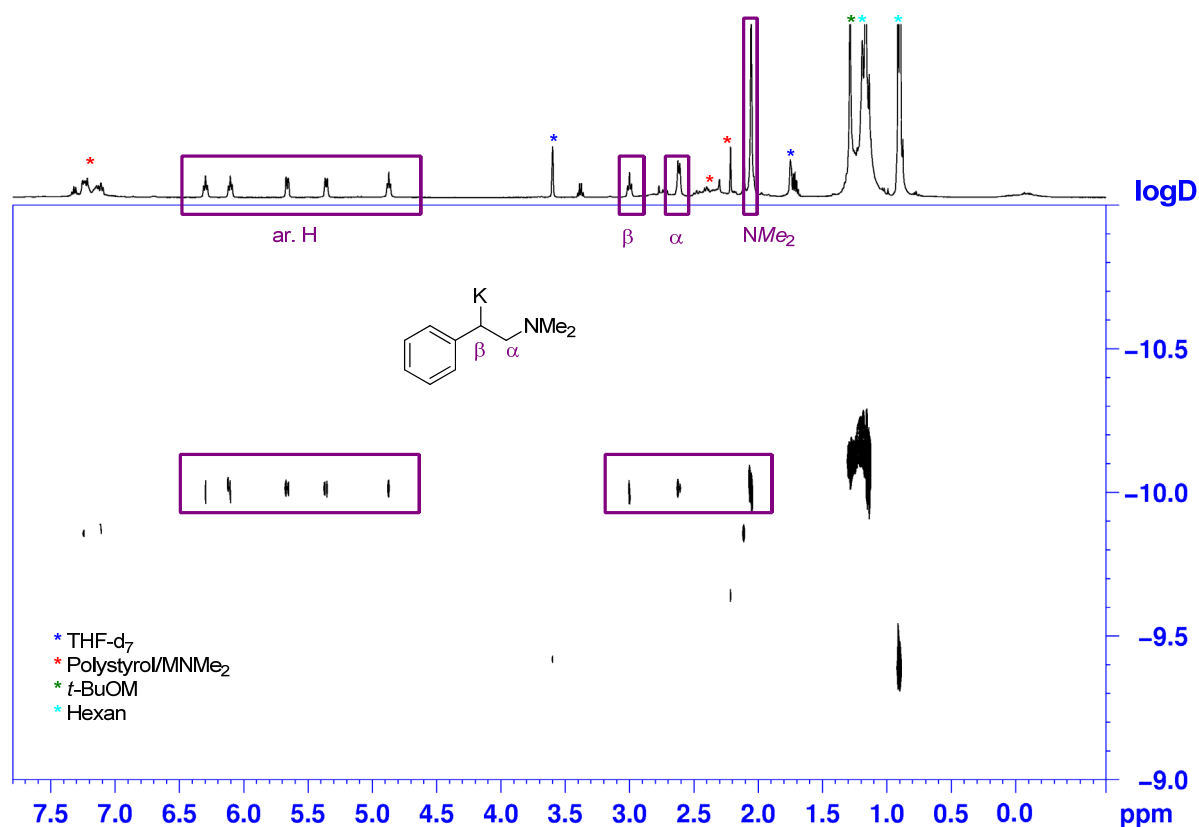


Abb. 4.83 ^1H -DOSY-Spektrum bei 500.1 MHz von *in situ* erzeugtem **216** in THF- d_8 : Die NMR-Signale und Kreuz-Peaks für **216** sind separat markiert, die Zuordnung der anderen Signale erfolgt gemäß der Legende.

Für die aromatischen Protonen an der Phenyleinheit werden für Verbindung **216** Signale im Bereich von 4.8-6.3 ppm detektiert. Zwei Umstände sind hierbei hervorzuheben: Die fünf Ringprotonen besitzen fünf deutlich separierte Signale; die magnetische Äquivalenz der jeweils zwei *ortho*- sowie der *meta*-Protonen ist somit in der Lösungsspezies von **216** aufgehoben. Dies deutet darauf hin, dass die aromatische Einheit des Phenethylaminanions durch die Koordination des Metallkations so fixiert wird, dass eine schnelle Rotation um die C_β - C_α -Bindungsachse bzw. eine Inversion des benzylichen Kohlenstoffzentrums zumindest auf der NMR-Zeitskala bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nicht stattfindet. Dies ermöglicht eine saubere Differenzierung zwischen den durch die Fixierung diastereotop gewordenen *ortho*- bzw. *meta*-ständigen Ringprotonen.

Die Signale der Ringprotonen sind außerdem im Vergleich zu typischen aromatischen Protonen deutlich hochfeld-verschoben und erscheinen eher im olefinischen Bereich. Ein Vergleich mit Verschiebungen literaturbekannter Benzylalkalimetallverbindungen deutet auf die Bildung einer Benzylkalium-Spezies hin: In der durch *Mulvey et al.* charakterisierten Reihe

der Benzylmetall-TREN-Komplexen erfolgt ein deutlicher Hochfeld-Shift der Ringprotonen in der Reihe Li (6.2-7.1 ppm) > Na (5.6-6.9 ppm) > K (5.2-6.5 ppm).^[71] Es handelt sich bei Anwendung von diesem Trend auf das erhaltene Spektrum also bei dem metallierten Phenethylamin auch in Lösung um eine Benzylkaliumspezies.

Die Größe der $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung lässt sich auf Grund einer Überlagerung im Spektrum nicht eindeutig messen, allerdings kann eine Abschätzung vorgenommen werden. Der Abstand des tieffeld-verschobenen ^{13}C -Satelliten zum Signal des benzyllischen Protons bei 2.98 ppm beträgt 78.5 Hz, der hochfeldverschobene Satellit ist von der Überlagerung betroffen und kann deshalb nicht eindeutig identifiziert werden. Die Verdopplung dieses Werts würde in einer hypothetischen Kopplungskonstante von ca. 147 Hz resultieren, also einem Wert, der einem sp^2 -hybridisierten und somit eher planaren Benzylcarbanion entspricht.^[72] Dieser Trend deckt sich mit den an der Struktur der THMIQ-abgeleiteten Benzylkaliumverbindung **206** gemachten Beobachtung eines nahezu planaren carbanionischen Zentrums.

Der durch die DOSY-Messung erhaltene Diffusionskoeffizient von $D_{213\text{K}} = 9.77 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für die in Lösung vorliegende Spezies erlaubt gemäß der *Stokes-Einstein*-Gleichung einen Rückschluss auf den hydrodynamischen Radius des Aggregats. Mit einer gemäß der *Andrade*-Beziehung^[233] an Hand von empirisch bestimmten Werten^[234] für 213 K extrapolierten Viskosität von THF von $15.704 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich hierdurch ein hydrodynamischer Radius von ca. 10.2 Å für das Aggregat von **216** in Lösung (Abb. 4.84).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (\text{Stokes-Einstein-Gleichung})$$

$$R_0 = \frac{1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 213 \text{ K}}{6\pi \cdot 9.77 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 15.704 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}} = 10.1684 \text{ \AA}$$

Abb. 4.84 Herleitung des hydrodynamischen Radius R_0 von **216** in THF bei 213 K gemäß der *Stokes-Einstein*-Gleichung. D : Diffusionskoeffizient; k_B : Boltzmann-Konstante; T : Temperatur; η : Viskosität des Lösungsmittels).

Nimmt man die Kristallstrukturen von $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_\infty$ und $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ als Basis, so ergeben sich im Festkörper Abstände zwischen 5.8 Å bis 6.1 Å zwischen den einzelnen Kaliumzentren innerhalb eines Strangs des polymeren Aggregats. Ein hydrodynamischer Radius von 10.2 Å deutet also auf ein höhermolekulares Aggregat in Lösung hin, also keine diskrete monomere Spezies wie z. B. eine vollständig durch THF koordinierte monomere Spezies von **216**. Dies spricht dafür, dass selbst in Lösung intermolekulare π -Kationen-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen und Kaliumzentren verschiedener Einheiten des Grundkörpers **216** auftreten können. Dies wird auch durch die hochfeld-verschobenen, diastereotopen Signale der Ringprotonen im ^1H -NMR von **216** bestätigt.

Um genaue Aussagen über die Molmasse der Spezies von **216** in Lösung zu treffen, sind detaillierte DOSY-Studien an der Reinverbindung, die z. B. durch Kristallisation aus der Reaktionsmischung abgetrennt wurde, durchzuführen. Weiterhin muss ein System an mehreren internen Standards gefunden werden, die zum einen nicht mit dem zu vermessenden Aggregat reagieren oder wechselwirken, einen ausreichend hohen Molmassenbereich abdecken, um entsprechende Eichbeziehungen aufstellen zu können.

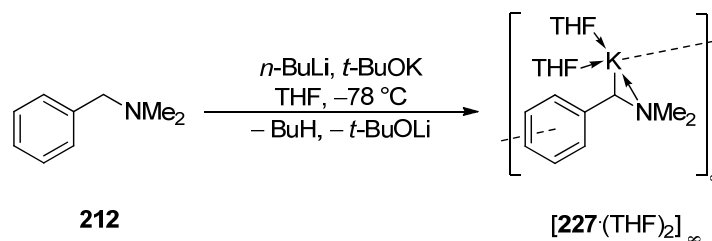
Desweiteren müssen die Signale des Standards im NMR separat auftauchen, um eine eindeutige Korrelation mit ihrem entsprechenden Diffusionskoeffizienten herstellen zu können. Während sich für die DOSY-Vermessung von weniger reaktiven Metallamiden und Metallalkylen beispielsweise die Standards Tetramethylsilan, Phenyl-naphthalin und Tetraphenyl-naphthalin bewährt haben,^[232] ist die Eignung vor allem der letzten beiden genannten Verbindungen zur Messung neben der Organokaliumverbindung **216** zweifelhaft, da es sich um elektronenreiche Aromaten handelt, die entweder mit **216** wechselwirken und somit beobachtete Diffusionskoeffizienten verfälschen oder sogar von **216** metalliert werden könnten.

Auf weiterführenden NMR- und DOSY-Studien zur Struktur von **216** in Lösung wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung und der oben kurz skizzierten Problematik verzichtet, allerdings konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung einer Benzylkaliumspezies aus dem Reaktionsgemisch selektiv verläuft und eine starke Interaktion von aromatischem System und Kaliumzentren besteht.

4.10 Metallierung von Benzyl-dimethylamin mit der Schlosser-Base

Um zu untersuchen, ob Benzylamine analog zu den untersuchten Phenethylamin-Derivaten von der Schlosser-Base ebenfalls unter selektiver Ausbildung einer Benzylkaliumspezies metalliert werden, wurde Benzyl-dimethylamin (**212**) unter identischen Bedingungen wie das länger-kettige Dimethylphenethylamin **190** metalliert. Zwar wurde die benzyliche Deprotonierung von **190** durch *n*-BuLi/*t*-BuOK bereits früh von *Schlosser* beschrieben, allerdings wurde die hieraus resultierende Struktur bisher noch nicht aufgeklärt (vgl. Kapitel 4.9.1).^[13c]

190 wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit *n*-BuLi/*t*-BuOK behandelt, wobei sich die Reaktionslösung sofort intensiv rot färbte. Nach Verminderung des Lösungsmittelvolumens und Aufbewahren der Reaktionslösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte nach 3 d das Metallierungsprodukt $[\mathbf{227}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$ in Form von dunkelroten, blockförmigen Kristallen isoliert werden (Schema 4.141).



Schema 4.141 Deprotonierung von Benzyl-dimethylamin (**212**) mit *n*-BuLi/*t*-BuOK unter Bildung der Benzylkaliumspezies $[\mathbf{227}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$.

$[\mathbf{227}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$ kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält eine vollständige monomere Einheit des Koordinationspolymers.

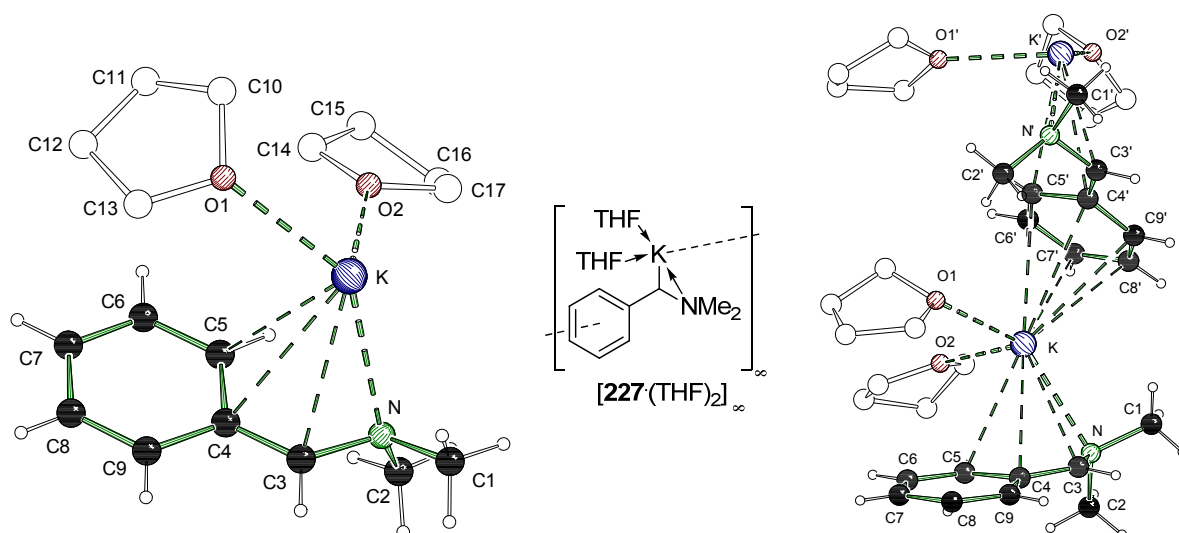
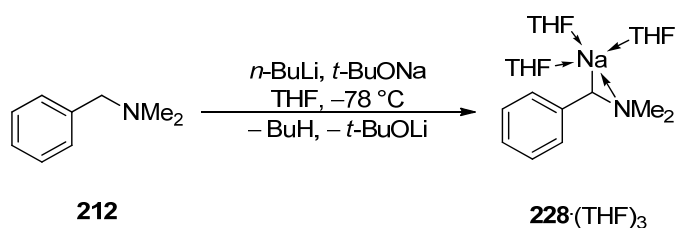


Abb. 4.85 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[227 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ im Kristall: Asymmetrische Einheit (links) sowie Verknüpfung zweier monomerer Einheiten über Kalium-Aryl-Kationen- π -Wechselwirkungen (rechts; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $1/2-x$, $1/2+y$, $1/2-z$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C3–C4 1.378(2), C3–N1 1.447(2), C3–K 3.073(2), C4–C5 1.442(2), C4–C9 1.443(2), C4–K 3.218(3), C5–K 3.135(3), C5–C6 1.380(2), K–O1 2.647(1), K–O2 2.763(1), K–N 2.839(2), K–C4' 3.512(2), K–C5' 3.303(2), K–C6' 3.116(2), K–C7' 3.079(2), K–C8' 3.202(2), K–C9' 3.385(2), C4–C3–N 122.3(2), N–C3–K 67.0(1).

Das Kaliumzentrum wird intramolekular neben dem Stickstoff auch durch die Benzyleinheit C3–C4–C5 koordiniert, insgesamt resultiert also eine Koordination durch vier benachbarte Zentren. Der Kontakt zum Stickstoffzentrum ist mit 2.839(2) Å im Bereich, der auch für die anderen Stickstoff-substituierten Benzylkaliumverbindungen gefunden wird (vgl. Kapitel 4.9.3). Der Kontakt des Kaliums zum benzylichen Kohlenstoff C3 ist mit 3.073(2) Å kürzer als die Abstände zum *ipso*-Kohlenstoff [C4–K 3.218(3) Å] und zum *ortho*-Kohlenstoff [C5–K 3.135(3) Å]. Zusätzlich koordinieren zwei THF-Moleküle an das Kaliumzentrum [K–O1 2.647(1) Å, K–O2 2.763(1) Å]. Die Koordinationssphäre wird letztendlich durch einen Kontakt zum Phenylring eines benachbarten Monomers vervollständigt; hierbei liegen die Abstände des Kaliumzentrums im Bereich von 3.079(2) Å zum *para*-Kohlenstoff bis 3.512(2) Å für den Abstand zum *ipso*-Kohlenstoff. Es handelt sich somit um einen vergleichsweise „asymmetrischen“ η^6 -Koordinationsmodus, da das Kaliumzentrum sich deutlich näher zur *para*-Position des Phenylrings hin orientiert. Die carbanionische Einheit um den Benzylkohlenstoff C3 ist mit einer Winkelsumme von 359.2° nahezu planar. Die Bindung von C3 zum *ipso*-Kohlenstoff C4 ist mit 1.378(2) Å stark verkürzt. Diese beiden strukturellen Eigenschaften deuten darauf hin, dass auch in $[227 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ eine starke Delokalisierung der negativen Ladung in das aromatische System vorliegt.

Aufbauend auf die Darstellung der Benzylkaliumverbindung wurde untersucht, ob sich **212** durch die Behandlung mit *n*-BuLi/*t*-BuONa ebenfalls in Benzylposition unter selektiver Bildung einer Benzylnatriumverbindung metallieren lässt. Hierzu wurde **212** bei -78°C in THF mit *n*-BuLi/*t*-BuONa behandelt, wobei sich die Reaktionslösung ebenfalls sofort intensiv rot verfärbte. Nach Verminderung des Lösungsmittelvolumens und Aufbewahren der

Reaktionslösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte nach 2 d die Benzylnatriumverbindung $[\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3]$ in Form von hellroten, blockförmigen Kristallen isoliert werden (vgl. Schema 4.142).



Schema 4.142 Deprotonierung von Benzyl dimethylamin mit $n\text{-BuLi}/t\text{-BuONa}$ unter Bildung der Benzylnatriumspezies $\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3$.

$\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3$ kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül des monomeren Benzylnatriumderivats. Das Natriumzentrum ist von drei zusätzlichen THF-Donoren koordiniert und bildet somit keine weiteren intermolekularen Kontakte aus. Auch hier wird das Metallzentrum vom α -Stickstoffzentrum koordiniert.

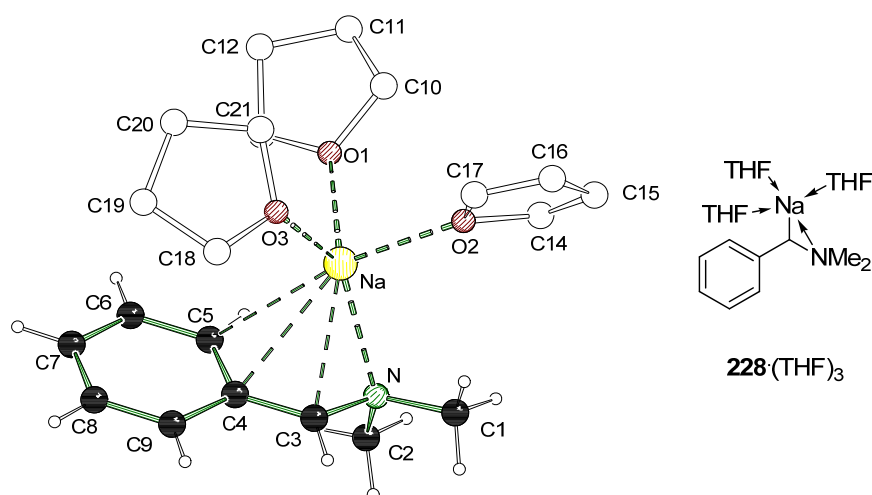


Abb. 4.86 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3$ im Kristall. Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): C1–N 1.452(3), C2–N 1.466(3), C3–C4 1.383(3), C3–N 1.453(3), C3–Na 2.649(3), C4–Na 2.825(2), C5–Na 2.787(3), N–Na 2.500(2), Na–O3 2.308(2), Na–O2 2.318(2), Na–O1 2.343(2), C4–C3–N 120.6(2), C4–C3–Na 82.5(1), N–C3–Na 68.0(1).

Durch diesen forcierten intramolekularen Lewis-Basen-Kontakt resultiert für die Benzyleinheit insgesamt eine η^3 -artige Koordination des Metalls, da auch der *ortho*-Kohlenstoff dem Natriumzentrum relativ nahe kommt. Die Abstände nehmen hierbei in der Reihe Benzylkohlenstoff [C3–Na 2.649(3) Å] < *ortho*-Kohlenstoff [C5–Na 2.787(3) Å] < *ipso*-Kohlenstoff [C4–Na 2.825(2) Å] zu und folgen damit dem Trend der Kaliumverbindung. Es liegt also selbst zum *ortho*-Kohlenstoff noch ein kurzer Kontakt vor. $\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3$ unterscheidet sich hierbei von der analogen THMIQ-abgeleiteten Verbindung $\mathbf{206}\cdot(\text{THF})_3$, in der insgesamt

nur eine η^2 -Koordination des Natriums durch die Benzyleinheit vorliegt. Dies ist auf die etwas höhere Flexibilität im Vergleich zu **228**·(THF)₃ zurückzuführen, da in diesem keine zusätzliche Methylenheit zwischen Benzylkohlenstoff und Stickstoff vorliegt.

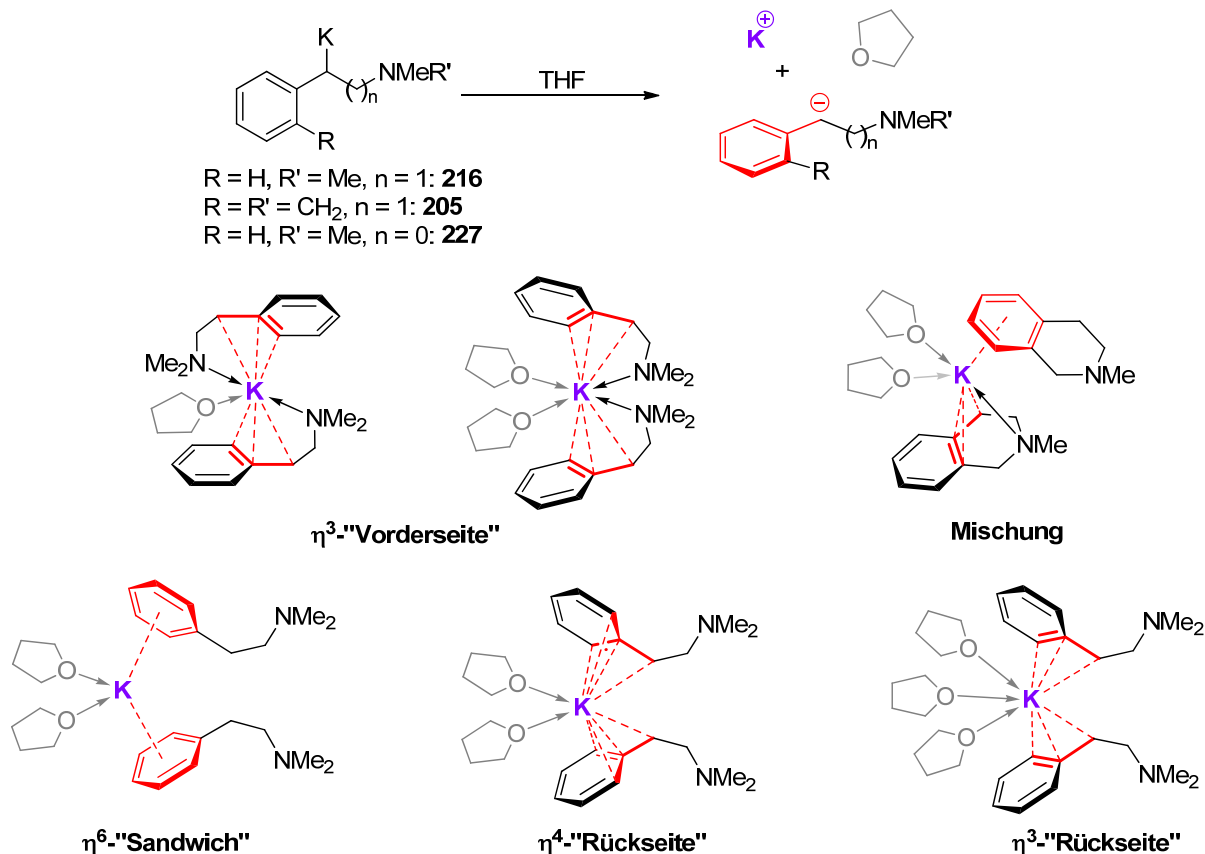
Mit einer Winkelsumme von 357.3° ist die carbanionische Einheit um Benzylkohlenstoff C3 zwar sehr stark planarisiert, jedoch in etwas geringerem Maß als in der analogen Kaliumverbindung [**227**·(THF)₂]_∞ (359.2°). Die Bindung C3–C4 ist ebenfalls verkürzt, mit 1.383(3) Å allerdings etwas länger als in der Kaliumverbindung [1.378(2) Å]. Es handelt sich also auch bei **228**·(THF)₃ um eine Benzylmetall-Verbindung mit einer starken Ladungsdelokalisierung über das aromatische System, allerdings fällt dieser Effekt etwas geringer aus als bei der analogen Kaliumverbindung.

Tab. 4.33 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [**227**·(THF)₂]_∞ und **228**·(THF)₃.

| Verbindung | [227 ·(THF) ₂] _∞ | 228 ·(THF) ₃ |
|--|--|---|
| Empirische Formel | C ₁₇ H ₂₈ KNO ₂ | C ₂₁ H ₃₆ NNaO ₃ |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 317.50 | 373.50 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (11) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) |
| <i>a</i> [Å] | 8.9444(4) | 12.9842(11) |
| <i>b</i> [Å] | 18.2725(7) | 8.9645(8) |
| <i>c</i> [Å] | 11.0996(4) | 19.018(3) |
| β [°] | 102.749(5) | 97.181(13) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1769.36(13) | 2196.3(4) |
| Z | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.192 | 1.130 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.325 | 0.079 |
| <i>F</i> (000) | 790 | 752 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.70 x 0.50 x 0.30 | 0.60 x 0.40 x 0.40 |
| Messbereich θ [°] | 2.59 bis 27.00 | 2.77 bis 26.00 |
| | -11 < <i>h</i> < 11 | -16 < <i>h</i> < 15 |
| Index-Breite | -22 < <i>k</i> < 23 | -10 < <i>k</i> < 11 |
| | -14 < <i>l</i> < 14 | -23 < <i>l</i> < 23 |
| Gemessene Reflexe | 12779 | 11488 |
| Unabhängige Reflexe | 3819 [R _{int} = 0.0292] | 4300 [R _{int} = 0.0241] |
| Strukturverfeinerung | | |
| Daten / Restraints / Parameter | 3819 / 0 / 196 | 4300 / 0 / 245 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.001 | 1.006 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0392, w <i>R</i> 2 = 0.1123 | <i>R</i> 1 = 0.0570, w <i>R</i> 2 = 0.1593 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0544, w <i>R</i> 2 = 0.1172 | <i>R</i> 1 = 0.01010, w <i>R</i> 2 = 0.1723 |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.607 und -0.418 | 0.343 und -0.371 |

4.11 Koordinationsmuster in Kaliumverbindungen deprotonierter Aralkylamine

In Verbindung $[\mathbf{227} \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ liegt nur eine Kalium-Koordinationsumgebung vor; wie in der bicyclischen metallierten Verbindung $[\mathbf{205} \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ wird jedes Metallzentrum intramolekular η^3 -artig von der „Vorderseite“ eines Benzylanions sowie vom aromatischen System der „Rückseite“ eines benachbarten Monomers koordiniert.



Schema 4.143 Unterschiedliche, in den Strukturen der THF-Solvate der Benzylkaliumverbindungen **205**, **216**, und **227** beobachtete Koordinationsmodi.

Damit bilden diese beiden Strukturen einen Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Kaliumverbindungen des metallierten Dimethylphenethylamins **216**, in denen unterschiedliche Koordinationsmodi für die Kaliumzentren beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür könnte in der geringeren Flexibilität des Benzylamin- bzw. Tetrahydroisochinolin-Grundgerüsts im Vergleich zu Phenethylamin liegen. Die in den beiden Koordinationspolymeren $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_{1.5}]_\infty$ und $[\mathbf{216} \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ vorgefundenen Koordinationsmotive zeigen, dass die Haptizität der Koordination des Kaliums durch die Kohlenstoffzentren der Phenethylamin-Einheit je nach Beteiligung des Lösungsmittels und/oder des Stickstoff-Seitenarms an der Metall-Koordination η^3 , η^4 oder sogar η^6 betragen kann. Der Vergleich zwischen den beiden Strukturen zeigt, dass die zusätzliche Koordination eines THF-Moleküls an ein Kaliumzentrum schon eine Verringerung der Haptizität von einem

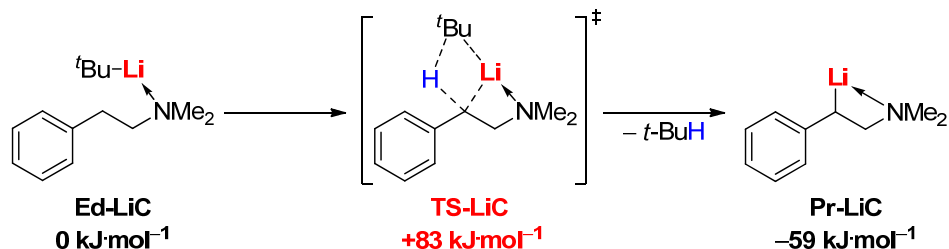
sandwichartig doppelt η^6 -koordinierten zu einem doppelt η^4 -gebundenen Kaliumzentrum hervorrufen kann.

4.11.1 Quantenchemische Studien zur β -Metallierung von Dimethylphenethylamin

Die experimentellen Befunde zeigen, dass die Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat zu Lithiumalkylen eine drastische Reaktivitätssteigerung in der Deprotonierung von Dimethylphenethylamin (**190**) nach sich zieht. Wie kann diese gesteigerte Reaktivität des so gebildeten Schlosser-Basengemischs im Vergleich zum reinen Lithiumalkyl erklärt werden? Zur Beantwortung dieser Frage wurden quantenchemische Studien herangezogen, welche im Folgenden näher diskutiert werden sollen.

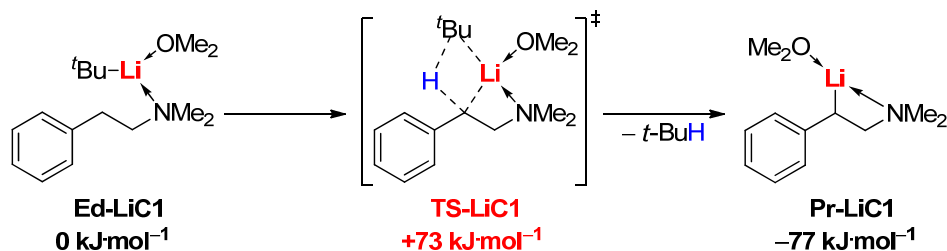
4.11.1.1 Deprotonierung mit Lithiumalkylen

Zunächst wurden hierzu die Barriere der Deprotonierung des Amins **190** durch reines *tert*-Butyllithium berechnet. Aus dem 1:1-Addukt von *tert*-Butyllithium mit Dimethylphenethylamin, **Ed-LiC** ergibt sich bereits eine sehr hohe Barriere von $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, allerdings ist bei dieser berechneten Reaktionsroute das Lithium im Edukt nur zweifach koordiniert.



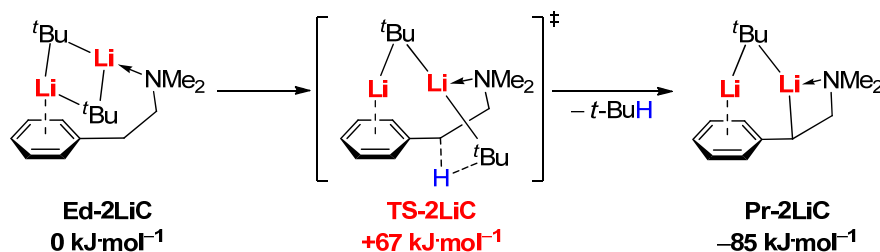
Schema 4.144 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch *tert*-Butyllithium ausgehend vom Aggregat **Ed-LiC**; M052x/6-31+G(d).

Aus diesem Grund wurde Me_2O als Donorsolvens an das Lithiumzentrum modelliert, um dessen Koordinationssphäre zu füllen. Die Barriere für die benzyliche Deprotonierung aus dem resultierenden Addukt **Ed-LiC1** sinkt hierdurch zwar auf $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, allerdings ist die Aktivierungsenergie immer noch zu hoch, um eine effiziente Reaktion bei tiefen Temperaturen zu gewährleisten.



Schema 4.145 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch (*t*-BuLi·Me₂O) ausgehend vom Aggregat **Ed-LiC1**; M052x/6-31+G(d).

Auch aus dem 2:1-Addukt von *tert*-Butyllithium mit **190**, **Ed-2LiC** wurde eine etwas geringere Reaktionsbarriere für die Deprotonierung errechnet. Mit 67 kJ·mol⁻¹ ist diese allerdings nur unwesentlich niedriger als im vorher diskutierten Addukt **Ed-LiC1**.



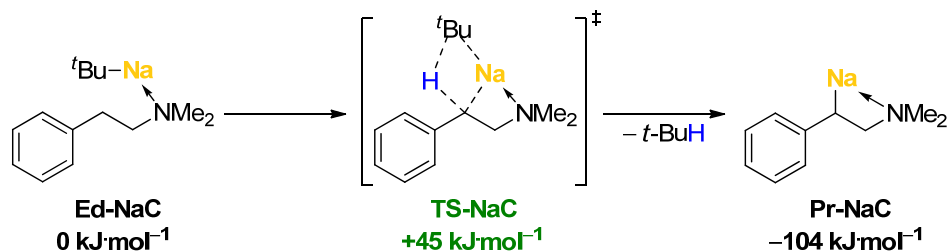
Schema 4.146 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch (*t*-BuLi)₂ ausgehend vom Aggregat **Ed-2LiC**; M052x/6-31+G(d).

Für die rein Alkyllithium-basierten Systeme ergeben sich in den Rechnungen sehr hohe Barrieren für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin **190**. Dies deckt sich mit den Befunden im Experiment: Gegenüber *n*-BuLi und *t*-BuLi erweist sich **190** selbst in polaren Lösungsmitteln wie Et₂O und THF oder sogar im Beisein des koordinierenden Additivs TMEDA in einem Temperaturbereich von -78 °C bis mindestens 0 °C als unreaktiv.

4.11.1.2 Deprotonierung mit Natrium- und Kaliumalkylen

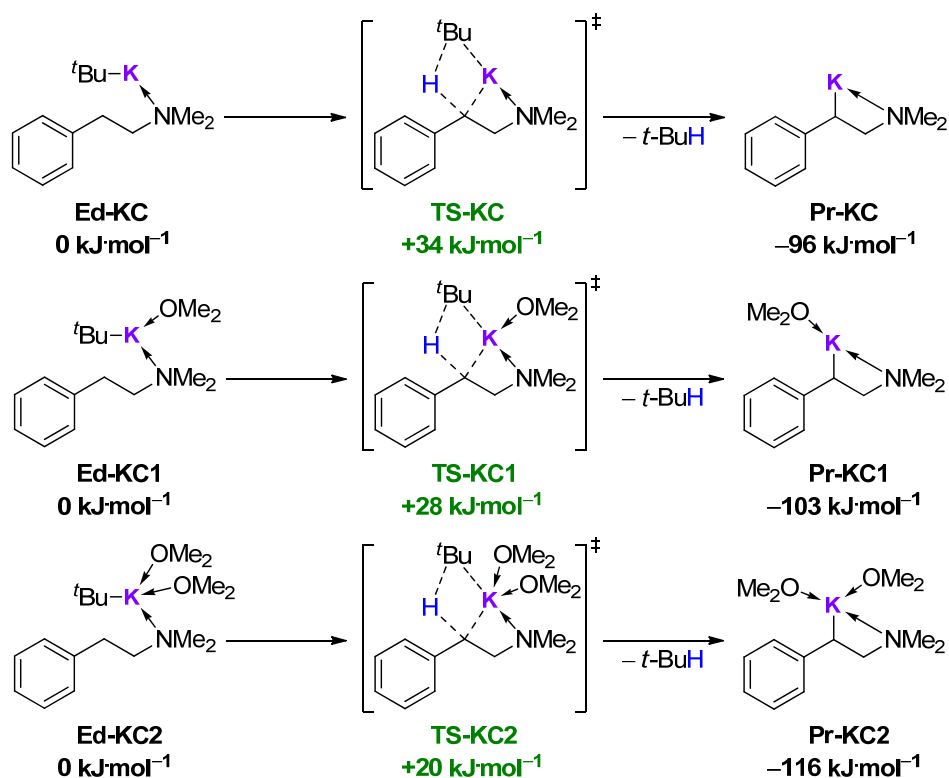
Die Bildung des reaktiveren Natrium- bzw. Kaliumalkyls aus einer Mischung des entsprechenden Metallalkoholats und einer Alkyllithiumkomponente wurde bereits früh von *Schlosser* und *Lochmann* in ihren Untersuchungen zur Reaktivität von LICKOR-Systemen postuliert.^[140] Im Rahmen der quantenchemischen Studien wurde deshalb untersucht, welchen Einfluss die reaktiveren Metallalkyle auf die resultierende Deprotonierungsbarriere haben.

Schon bei der Annahme von *tert*-Butylnatrium an Stelle von *tert*-Butyllithium als Base verringert sich die nötige Energie für den Deprotonierungsschritt aus dem entsprechenden 1:1-Addukt **Ed-NaC** mit Dimethylphenethylamin von 83 kJ·mol⁻¹ auf nur noch 45 kJ·mol⁻¹ (Schema 4.147).



Schema 4.147 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch *tert*-Butylnatrium ausgehend vom Aggregat **Ed-NaC**; M052x/6-31+G(d).

Wird hingegen *tert*-Butylkalium für die Deprotonierung verwendet, so sinkt die berechnete Aktivierungsenergie ausgehend vom entsprechenden Addukt **Ed-KC** auf $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Durch die Modellierung von zusätzlichen Donoren an das Kaliumzentrum sinkt die Barriere noch weiter. Bei Anwesenheit von einem Me_2O -Donor beträgt sie nur $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und bei zwei Me_2O -Donoren sogar nur noch $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schema 4.148).



Schema 4.148 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch $[t\text{-BuK}\cdot(\text{Me}_2\text{O})_{0-2}]$ ausgehend von den Aggregaten **Ed-KC**, **Ed-KC1** und **Ed-KC2**; M052x/6-31+G(d).

Bemerkenswert ist, dass auch der Energiegewinn bei der Ausbildung der resultierenden Produkte **Pr-KC1** und **Pr-KC2** deutlich im Vergleich zum Energiegewinn für die Bildung des Me_2O -freien **Pr-C** ansteigt. Hierfür kann allerdings die deutlich verbesserte Abschirmung des elektropositiven Kaliumzentrums durch die zusätzliche Koordination von Donoren im Vergleich zum Solvens-freien Addukt **Pr-KC** verantwortlich gemacht werden, da dessen

Metallzentrum vergleichsweise „nackt“ vorliegt und damit sehr weit von der bevorzugten Koordinationsumgebung entfernt ist.

Auf den ersten Blick scheint eine mögliche Erklärung für die beobachtete Reaktivitätssteigerung in der berechneten Deprotonierungsreaktion beim Wechsel von Lithium- auf Natrium- und Kaliumalkyle der Anstieg der Polarität der C–M-Bindung zu sein, mit dem auch eine Steigerung der Basizität des Metallalkyls einhergehen sollte. Allerdings wurde im Rahmen der Rechnungen die Deprotonierung einer C–H-Bindung durch eine metallorganische Base betrachtet, es bildet sich also wieder eine metallorganische Verbindung durch den Metallierungsschritt. Ein besserer Erklärungsansatz liegt vermutlich im *Bell-Evans-Polanyi-Prinzip* (BEP-Prinzip):^[235] Die in der Reihe $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ sinkenden Aktivierungsenergien korrelieren mit in dieser Reihenfolge steigenden Beträgen der für die Reaktion berechneten Energiegewinne. Diese Korrelation ist eine wesentliche Aussage des BEP-Prinzips. Die Anwendung des *Hammond-Leffler-Postulates*,^[236] einer Erweiterung des BEP-Lehrsatzes, ist im Rahmen der betrachteten Rechnungen nicht sinnvoll, da es sich bei den betrachteten Aggregaten und Übergangszuständen um sehr komplexe, nicht mehr unimolekulare Systeme handelt, die im Lauf der Deprotonierungsreaktion teilweise sehr komplexe Änderungen der Molekülgeometrie eingehen. Eine Korrelation zwischen „Edukt- bzw. Produkt-Ähnlichkeit“ des Übergangszustandes und dem exergonischen Charakter der jeweiligen Reaktion ist auf Grund dieser Komplexität nicht mehr sinnvoll.

4.11.1.3 Deprotonierung mit „LiCKOR“-Spezies

Unsymmetrische Addukte zwischen Butyllithium und Kalium-*tert*-butylat kommen ebenfalls als reaktive Spezies in Schlosser-Base-vermittelten Deprotonierungen in Frage.^[237] Wie die bereits diskutierten Strukturen der Benzylkalium-Derivate **205**, **216** sowie **227** zeigen, spielt die Kationen- π -Wechselwirkung zwischen Kalium und den aromatischen Systemen der Phenethylamin- bzw. THMIQ-Fragmente eine entscheidende Rolle bei der Strukturgebung – zum Beispiel im Rahmen einer η^6 -Wechselwirkung des Kaliumzentrums mit dem kompletten Phenylring.

Schon im Addukt der Schlosser-Base mit dem zu deprotonierenden Phenethylamin können solche Wechselwirkungen auftreten, die somit das π -System aktivieren und die Acidität der Benzylposition erhöhen.

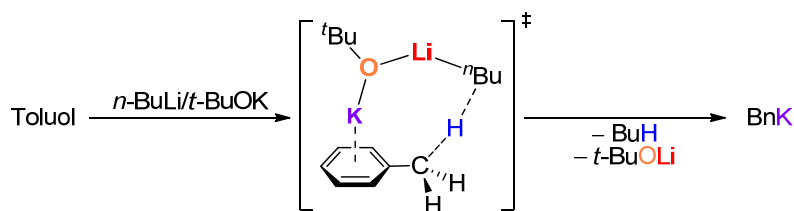
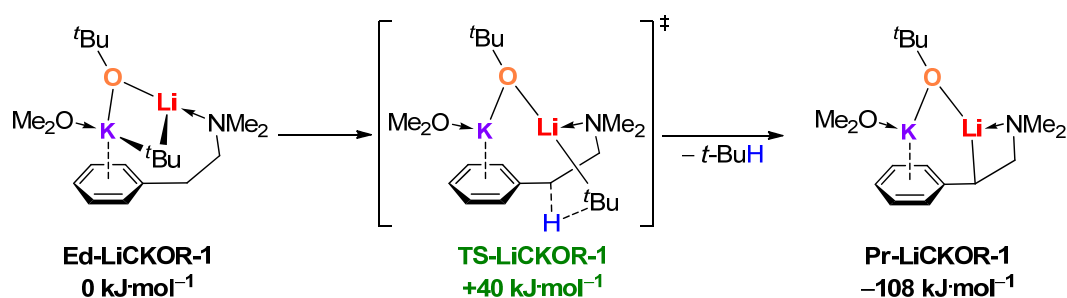


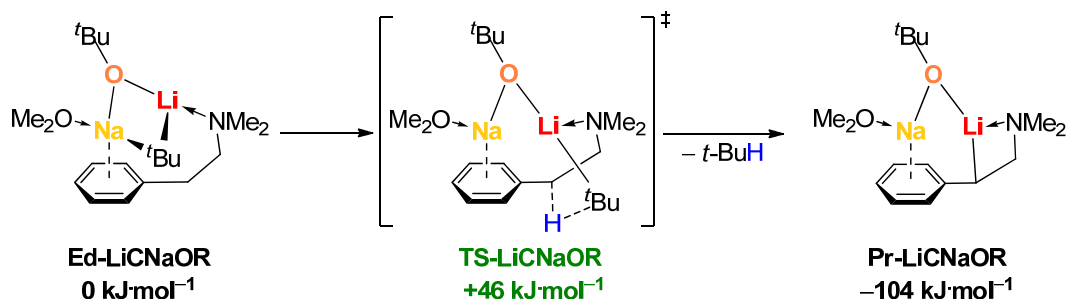
Abb. 4.87 Metallierung von Toluol mit $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$: π -Aromaten/Kalium-Wechselwirkung im Übergangszustand.^[237]

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die entsprechenden Barrieren aus den Komplexen von Dimethylphenethylamin und den *t*-BuLi/*t*-BuOM-Addukten errechnet. Zur Vervollständigung der Koordinationssphäre wurde wiederum das π -koordinierte Metall zusätzlich durch einen Donor in Form eines Me_2O -Moleküls koordiniert. Wie aus Schema 4.149 ersichtlich wird, ergibt sich so aus dem Aggregat **Ed-LiCKOR1** eine Aktivierungsenergie von nur $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Abstraktion des benzyliischen Protons.



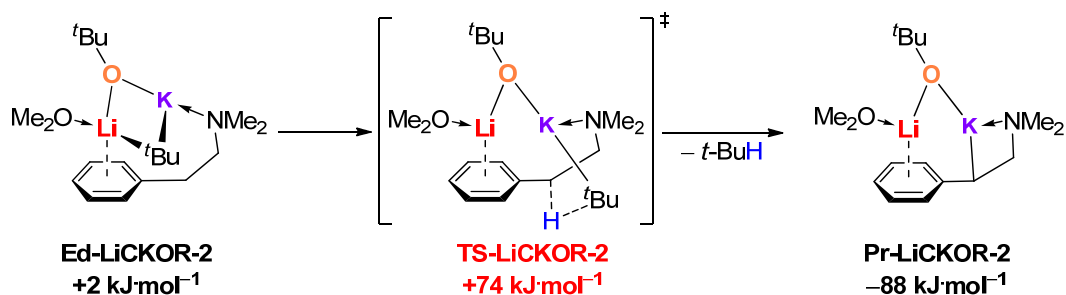
Schema 4.149 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch (*t*-BuLi·*t*-BuOK· Me_2O) ausgehend vom Aggregat **Ed-LiCKOR-1**; M052x/6-31+G(d).

Die Aktivierungsbarriere steigt nur wenig an, wenn statt Kalium Natrium an das π -System koordiniert: Aus dem *t*-BuLi/*t*-BuONa-basierten System **Ed-LiCNaOR** ist die Barriere für die Deprotonierung mit $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ebenfalls sehr niedrig (Schema 4.150).



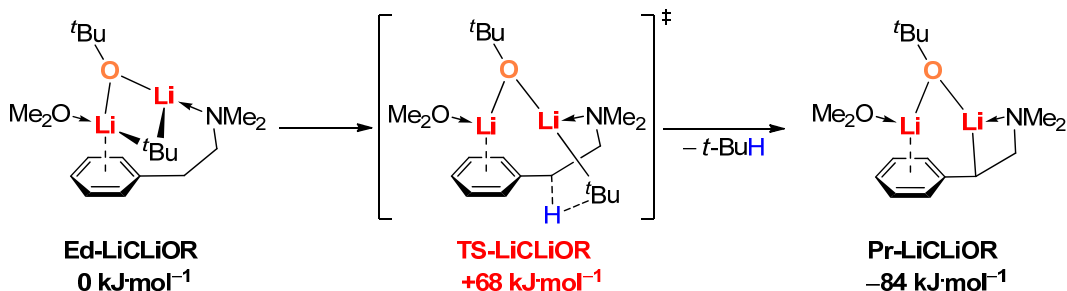
Schema 4.150 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch (*t*-BuLi·*t*-BuONa· Me_2O) ausgehend vom Aggregat **Ed-LiCNaOR**; M052x/6-31+G(d).

Ein abweichender Befund wird allerdings errechnet, wenn statt der beiden weicheren Alkalimetalle das härtere Lithium über die Aromatenebene koordiniert. Tauschen in der oben berechneten Struktur **Ed-LiCKOR1** Kalium und Lithium die Koordinationsumgebungen, so zeigt sich, dass die beiden Koordinationsisomere **Ed-LiCKOR1** und **Ed-LiCKOR2** sich mit $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nur geringfügig in ihrer Energie unterscheiden. Allerdings steigt die Barriere für die Deprotonierung aus dem Komplex **Ed-LiCKOR2** verglichen mit **Ed-LiCKOR1** drastisch auf $72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schema 4.151).



Schema 4.151 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch (*t*-BuLi·*t*-BuOK·Me₂O) ausgehend vom Aggregat **Ed-LiCKOR-2**; M052x/6-31+G(d). Die relativen Energien sind bezogen auf **Ed-LiCKOR-1**, das günstigere Koordinationsisomer von **Ed-LiCKOR-2**.

Auch das System **Ed-LiClLiOR** erweist sich in den Berechnungen als vergleichsweise unreaktiv: Die errechnete Barriere für die Deprotonierung beträgt für die Verwendung des Addukts *t*-BuLi/*t*-BuOLi 68 kJ·mol⁻¹ und ist damit annähernd so hoch wie für den Fall des reinen *tert*-Butyllithium-Reagenzes.



Schema 4.152 Relative Energien der stationären Punkte für die Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch (*t*-BuLi·*t*-BuOLi·Me₂O) ausgehend vom Aggregat **Ed-LiClLiOR**; M052x/6-31+G(d).

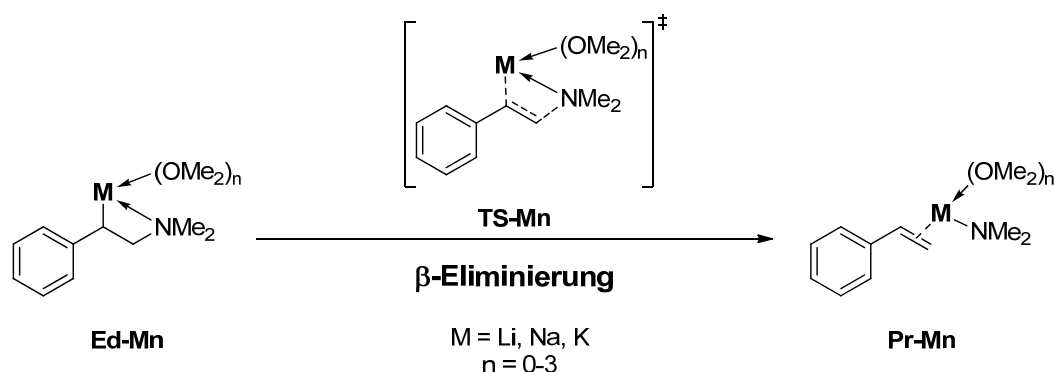
Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen decken sich zufriedenstellend mit den Befunden im Experiment: Demnach wird eine drastische Erhöhung der Metallierungsreaktivität in Anwesenheit der „schweren“ Alkalimetall-Alkoholate *t*-BuOK bzw. *t*-BuONa festgestellt. Die Reaktion läuft bereits bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und liefert schon innerhalb kurzer Reaktionszeiten gute Umsätze. Dies spiegelt sich in den errechneten Barrieren wieder, die für die Natrium- und Kalium-beihaltenden Modellsysteme nur ca. 40 kJ·mol⁻¹ betragen. Für die rein Lithium-basierten Systeme sind sie mit mindestens 67 kJ·mol⁻¹ jedoch deutlich höher, was sich im Experiment in der erst bei höheren Temperaturen einsetzenden Metallierung desamins **190** durch Lithiumalkyle zeigt: Hier tritt die Lithiierung von Dimethylphenethylamin erst ab ca. 0 °C ein. Die so entstandene lithiierte Spezies ist unter diesen Bedingungen nicht stabil und reagiert sofort unter β -Eliminierung zu Lithiumamid und Styrol.

Durch die Verwendung von Schlosser-Basenmischungen wird die Metallierung jedoch bei sehr niedrigen Temperaturen möglich, so dass ohne Probleme die β -metallierte Spezies stöchiometrisch erzeugt werden kann, ohne dass eine Eliminierung einsetzt.

4.11.2 Quantenchemische Untersuchungen zur Stabilität der β -metallierten Spezies

Wie die Untersuchungen zur Struktur des metallierten Phenethylamins **216** im Festkörper zeigen, liegen in der Verbindung supramolekulare Kontakte zwischen den einzelnen Einheiten der Organokaliumverbindung **216** vor, so dass es insgesamt zu einer Ausbildung eines 1D-Polymers kommt. NMR- und DOSY-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass diese höher aggregierte Form zumindest teilweise auch in Lösung beibehalten wird.

Im Rahmen der quantenchemischen Rechnungen wurde von einer vollständigen Solvatisierung des metallierten Phenethylamins ausgegangen; die berechneten Spezies waren demnach monomer. Oligomere Spezies, in denen z. B. die in Schema 4.143 (Kap. 4.9.3) dargestellten Struktur motive vorliegen, wurden auf Grund ihrer Komplexität nicht berücksichtigt. Deshalb wurde die Eliminierungsreaktion aus monomerem β -metallierten Phenethylamin untersucht, wobei die drei im Experiment verwendeten Metalle Lithium, Natrium und Kalium betrachtet wurden (Schema 4.153).



Schema 4.153 β -Eliminierung aus den monomeren metallierten Phenethylaminen vom Typ **Ed-Mn**.

Die Koordinationssphäre des Metalls wurde neben dem Kontakt zu dem benzyliischen Kohlenstoff bzw. der „Allyleinheit“ des Phenethylamin-Anions vom Stickstoffzentrum vervollständigt, so dass die für die β -Eliminierung nötige *syn*-Konformation gewährleistet war. Die verbleibenden freien Koordinationsstellen am Metallzentrum wurden durch ein bis drei Dimethylether-Moleküle belegt, je nach Größe des betrachteten Metalls – im Fall des kleinen Lithiums wurden nur maximal zwei, im Fall von Kalium auch drei Me_2O -Donoren berechnet. Me_2O diente hierbei als vereinfachter etherischer Donor für das im Experiment verwendete stark koordinierende Lösungsmittel THF. Die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen sind in Tab. 4.34 zusammengefasst.

Für die errechneten Barrieren ergeben sich für die drei Metalle schon ohne Berücksichtigung von weiteren Me_2O -Donoren sehr unterschiedliche Energieprofile des untersuchten Reaktionsverlaufs: Die Barriere für die Eliminierung aus der Lithium-Spezies **Ed-Li0** ist mit nur $+27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr niedrig und auch das Produkt ist mit $+10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zur Ausgangsverbindung nur schwach endotherm. Dies ist schon ein erstes Indiz für die geringe Stabilität der β -lithiierten Spezies, da dieser schwach positiven Energiebilanz ein deutlicher Entropiegewinn durch die ablaufende Fragmentierung entgegensteht. Für die weicheren, größeren Metalle Natrium und Kalium hingegen wird ausgehend von den entsprechenden Spezies **Ed-Na0** und **Ed-K0** mit $+72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $+81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine deutlich höhere Reaktionsbarriere für die Eliminierung errechnet. Auch die Energieunterschiede der Produkte zu den jeweiligen Edukten fallen mit $+61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $+71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr viel höher aus als im Fall der analogen Lithiumspezies.

Mit Berücksichtigung der Lösungsmittelhülle um die Metallzentren nivellieren sich die Energieunterschiede zwischen den drei Metallen etwas, allerdings bleibt die oben diskutierte Tendenz erhalten:

Für die $(\text{Me}_2\text{O})_2$ -koordinierte Lithiumspezies **Ed-Li2** wird mit $+67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine wesentlich höhere Eliminierungsbarriere errechnet als für die donorfrem Spezies, gleichermaßen steigt auch die Energie des Fragmentierungsprodukts auf $+52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für Natrium und Kalium ändert die Berücksichtigung von Donoren kaum etwas am Energieprofil der Fragmentierung, so entsprechen die relativen Energieunterschiede der Kaliumspezies mit zwei bzw. drei Me_2O -Donoren fast genau dem donorfrem Fall.

Eine mögliche Erklärung diese berechneten Ergebnisse der Lithiumspezies **Ed-Li2** im Vergleich zu dem Übergangszustand und dem Produkt der Eliminierung könnte die Verringerung der Härte des Lithiumzentrums durch zusätzliche Koordination von Donoren sein, wodurch das „weichere“ Metallzentrum besser mit dem π -System des Aromaten wechselwirken kann.

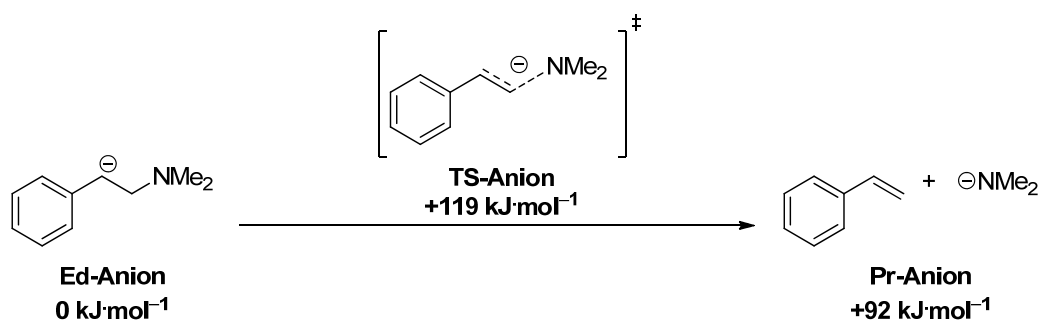
Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Stabilität der β -metallierten Spezies in den berechneten Systemen stets in der Reihenfolge $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ abnimmt.

Tab. 4.34 Relative Energien der stationären Punkte für die β -Eliminierung aus den monomeren Spezies vom Typ **Ed-Mn** (vgl. Schema 4.153); M052x/6-31+G(d).

| M | n | Bezeichnung | $E_{\text{rel}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ | M | n | Bezeichnung | $E_{\text{rel}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ |
|----|---|---------------|--|---|---|--------------|--|
| Li | 0 | Ed-Li0 | 0 | K | 0 | Ed-K0 | 0 |
| | | TS-Li0 | +63 | | | TS-K0 | +81 |
| | | Pr-Li0 | +47 | | | Pr-K0 | +71 |
| Li | 2 | Ed-Li2 | 0 | K | 2 | Ed-K2 | 0 |
| | | TS-Li2 | +67 | | | TS-K2 | +85 |
| | | Pr-Li2 | +52 | | | Pr-K2 | +74 |
| Na | 0 | Ed-Na0 | 0 | K | 3 | Ed-K3 | 0 |
| | | TS-Na0 | +72 | | | TS-K3 | +87 |
| | | Pr-Na0 | +61 | | | Pr-K3 | +73 |

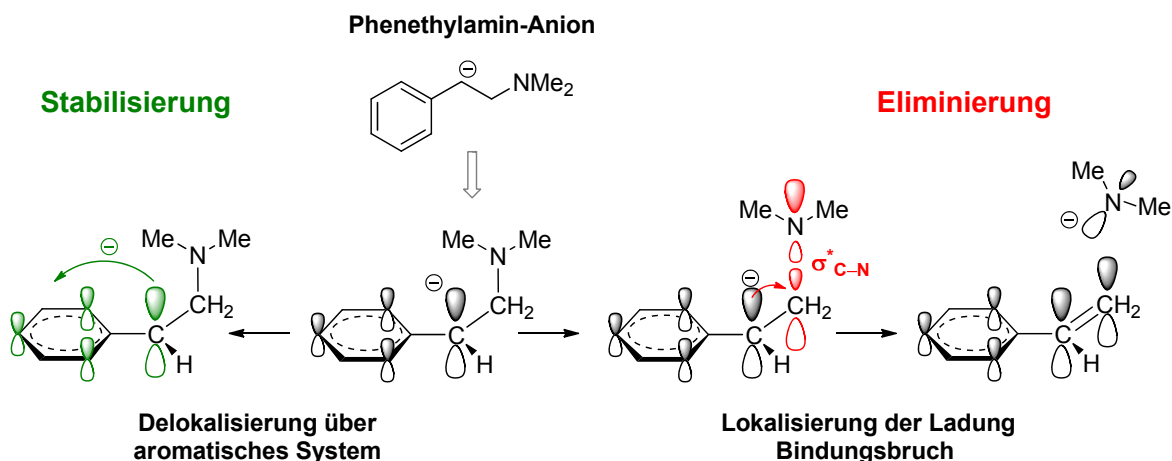
Zum Vergleich wurde neben den Aktivierungsbarrieren für die Eliminierung aus den metallierten Spezies ebenfalls die Energie für die Fragmentierung des freien Anions

untersucht (vgl. Schema 4.154). In der Gasphase wird erwartungsgemäß eine sehr hohe Barriere von $+119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Fragmentierung erhalten; auch die entstehende Spezies ist mit $+92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum Edukt-Anion stark endotherm. Dieser Befund ist zu erwarten, da in der Spezies **Ed-Anion** ein vollständig über das aromatische System delokalisiertes Benzylanion vorliegt, während die negative Ladung in **Pr-Anion** am harten Stickstoffzentrum lokalisiert ist.



Schema 4.154 Relative Energien der stationären Punkte für die β -Eliminierung von Dimethylamid aus dem freien Anion **Ed-Anion**; M052x/6-31+G(d).

Damit stellt diese Spezies den „Extremfall“ innerhalb der Reihe der berechneten Modellverbindungen dar, der die größte Stabilität der nicht fragmentierten, d. h. in diesem Fall der β -anionischen Spezies vorhersagt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in der berechneten Verbindung **Ed-Anion** kein Gegenkation vorliegt, das vom Stickstoff koordiniert wird und somit mit dem π -System des Anions wechselwirkt: Es kommt deshalb kaum zu einer Lokalisierung der negativen Ladungsdichte am benzylichen Kohlenstoff, sondern die Ladung ist optimal delokalisiert. Damit die β -Eliminierung stattfinden kann, muss für den Bindungsbruch der $\text{C}_\alpha\text{-N}$ -Bindung Ladungsdichte in ihr antibindendes Orbital verschoben werden. Die negative Ladungsdichte liegt in **Ed-Anion** allerdings über den kompletten Aromaten verteilt vor, die Aktivierungsenergie für die Eliminierung steigt also.



Schema 4.155 Stabilisierung des Phenethylamin-Anions gegenüber der Fragmentierung durch Delokalisierung der negativen Ladung über den Phenylring.

Studien an Benzyl lithiumverbindungen im eigenen Arbeitskreis stützen diese Beobachtung: Die Elektronendichteverteilung der α -substituierten Benzyl lithiumverbindung (*R,S*)-**19**-Chinuclidin wurde bereits in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *D. Stalke* mittels hochauflösender Röntgenstrukturanalyse untersucht.^[22b] Hierbei wurde eine starke Lokalisierung der negativen Ladung am Benzylkohlenstoff festgestellt, die mit -0.97 e schon für sich genommen die positive Ladung am Lithium-„Gegenion“ mit $+0.94$ e ausgleicht – im Vergleich dazu sind die Kohlenstoffe des Phenylrings kaum bzw. deutlich weniger negativiert. Es kommt also zu keiner ausgeprägten Stabilisierung des metallierten Zentrums durch Delokalisierung des carbanionischen Elektronenpaares über den Phenylring (vgl. Abb. 4.88). Die negative Ladung wird stattdessen durch die benachbarte, positive Ladung des Siliciumzentrums stabilisiert. In (*R,S*)-**19**-Chinuclidin tragen also neben Polarisierungseffekten auch die elektrostatische Anziehung zwischen stark positiviertem Silicium und negativem carbanionischen Kohlenstoff zum stabilisierenden „ α -Effekt“ des Siliciums bei.

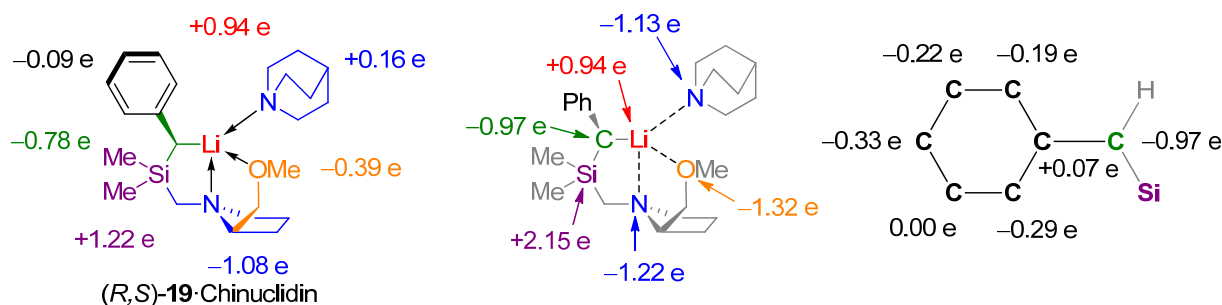
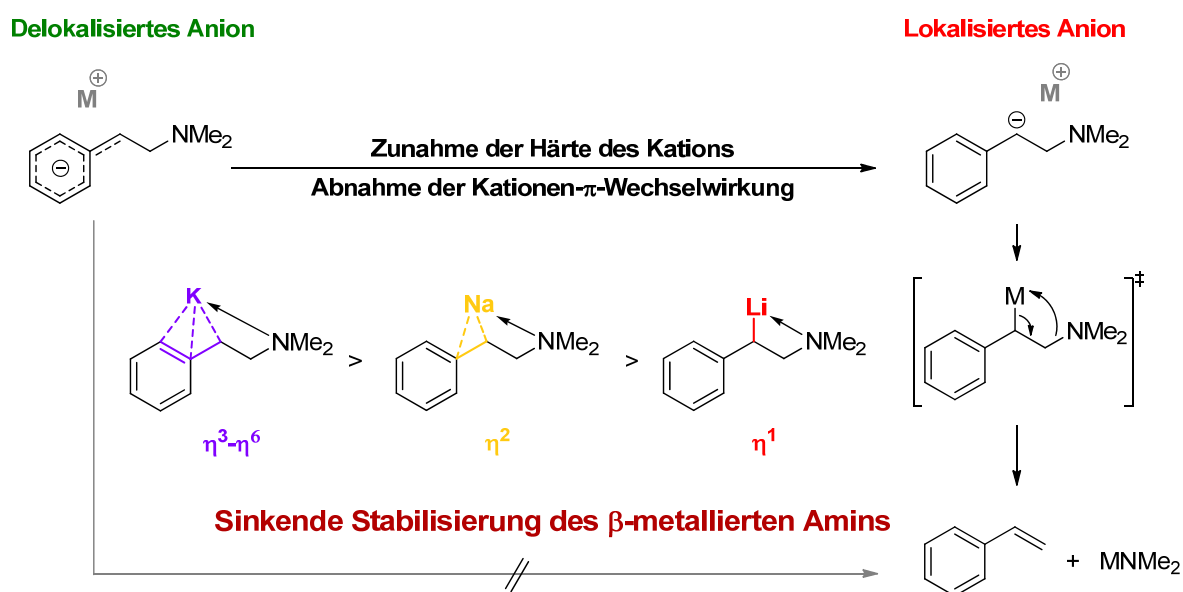


Abb. 4.88 Links: Molekülstruktur und Gruppen-Ladungen von (*R,S*)-**19**-Chinuclidin. Mitte: Integrierte Atomladungen der an der Lithiumkoordinationsumgebung beteiligten Zentren. Rechts: Integrierte Atomladungen der einzelnen Kohlenstoffzentren der Benzyleinheit in (*R,S*)-**19**-Chinuclidin.^[22b]

In den hier diskutierten Metallverbindungen des β -deprotonierten Phenethylamins fehlt zwar der elektropositive α -Silicium-Substituent neben dem metallierten Benzylkohlenstoff, allerdings liefert (*R,S*)-**19**-Chinuclidin zumindest einen Hinweis auf das Ausmaß der Ladungslokalisierung in der Phenethylamin-abgeleitete Benzyl lithium-Verbindung, die nicht erfolgreich charakterisiert werden konnte. Strukturelle Studien an dem entsprechenden lithiierten THMIQ-Baustein deuten ebenfalls darauf hin, dass die Delokalisierung der negativen Ladung am Benzylkohlenstoff in den Lithium-Spezies [**195**·TMEDA] und [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA] geringer ausfällt als in den entsprechenden Natrium- bzw. Kaliumanaloga [**206**·(THF)₃] und [**205**·(THF)₂]_∞. Für die hochauflösende Röntgenstrukturanalyse werden extrem gute Kristalle einer Verbindung benötigt, um stichhaltige Aussagen über die Elektronendichteverteilung in ihrer Struktur zu treffen. Auf Grund der Neigung der koordinierenden THF-Moleküle zum starken Schwingen bzw. zu Fehlordnungen im Kristallverbund der Natrium- und Kaliumverbindungen war die Erzeugung von Kristallen mit einer für eine Hochauflösungsmessung ausreichend hohen Qualität im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht möglich.

Die quantenchemischen Studien an den Modellsystemen geben in Kombination mit strukturellen Untersuchungen an literaturbekannten Systemen sowie an den im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten THMIQ-abgeleiteten Analoga geben somit die im Experiment vorgefundenen Stabilitäten der metallierten Phenethylamin-Spezies zumindest qualitativ gut wieder – die Lithium-Spezies weist die geringste Stabilität auf, während die Kalium-Spezies sich über einen breiteren Temperaturbereich als stabil erweist. Komplexere Effekte wie die supramolekularen π -Wechselwirkungen, wie sie in den Kap. 4.9.3 diskutierten Strukturen $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ und $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$ auftreten, lassen sich allerdings theoretisch nur ungenügend mit Modellsystemen beschreiben. Allerdings ist davon auszugehen, dass die Multihapto-Wechselwirkungen der intermolekularen Kalium- π -Wechselwirkungen ebenfalls zur Stabilität der β -metallierten Spezies beitragen.



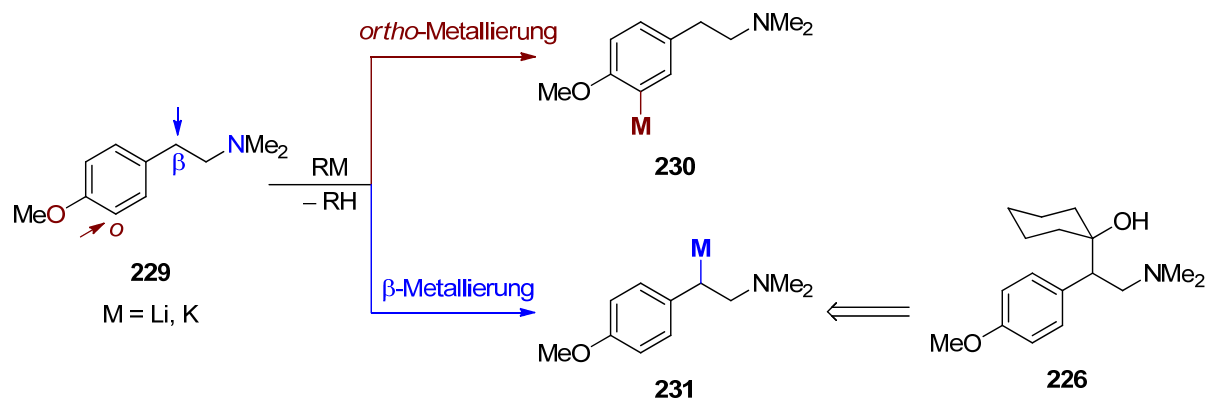
Schema 4.156 Zusammenfassung der quantenchemischen Ergebnisse zum Stabilitäts-Trend von β -metallierten Phenethylaminen: Der Einfluss des Gegenkations auf die β -Eliminierung im Phenethylamin-Anion.

Organolithiumverbindungen bevorzugen hingegen an Stelle von weichen π -Wechselwirkungen die Koordination von „harten“ Stickstoff- und Sauerstoff-Donoren.^[237] Dieser Umstand trägt dazu bei, dass die β -lithiierte Spezies gegenüber einer Eliminierung im Vergleich zu den beiden weicheren homologen Benzylmetall-Spezies destabilisiert wird (Schema 4.156).

4.11.3 Versuche zur direkten Darstellung von Venlafaxin mittels β -Metallierung

Da wie im vorigen Kapitel beschrieben die β -Deprotonierung von Dimethylphenethylamin durch die Schlosser-Base schon unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann, sollte im Folgenden untersucht werden, inwiefern sich diese Reaktion zur Darstellung von Venlafaxin eignet. Im Prinzip sollte sich dieses synthetische Phenethylamin-Derivat durch die

β -Metallierung von *para*-methoxy-substituiertem Phenethyl(dimethyl)amin **229** darstellen lassen. Aus der Substitution des aromatischen Systems ergeben sich allerdings konkurrierende Effekte, welche diese Direktsynthese erschweren können. Wie in Schema 4.157 dargestellt besteht auf Grund des stark dirigierenden Effekts der Methoxy-Gruppe die Möglichkeit, dass 4-Methoxyphenethyl(dimethyl)amin **229** mit starken metallorganischen Basen unter *ortho*-Metallierung am Aromaten an Stelle von Metallierung in Benzylposition reagiert. Diese Reaktivität wurde beispielsweise schon bei der Umsetzung von **229** mit *n*-Butyllithium/TMEDA/Et₂O durch *Slocum* und *Jennings* beobachtet.^[238]



Schema 4.157 Zwei mögliche Reaktionspfade der Metallierung von **229** sowie Möglichkeit der direkten Synthese von Venlafaxin durch Umsetzung der benzylich metallierten Spezies mit Cyclohexanon.

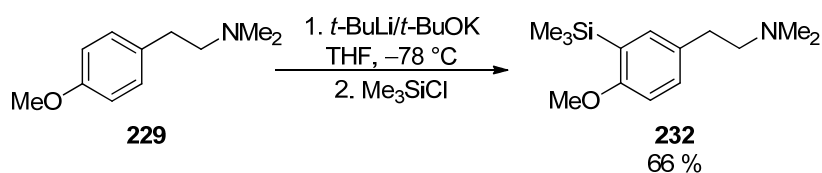
Es stellte sich somit die Frage, ob sich die Regioselektivität der Metallierung von **229** durch die Verwendung der Schlosser-Base oder durch Änderung anderer Reaktionsparameter so beeinflussen lässt, dass die *ortho*-Metallierung zu Gunsten der Metallierung in benzylicher Position, also in β -Position zum Stickstoffzentrum unterdrückt wird. Dies würde wie eingangs erwähnt die Eintopfsynthese von Venlafaxin ausgehend von **229** ermöglichen.

Die Methoxygruppe schafft neben ihrer Eigenschaft als konkurrierende dirigierende Gruppe allerdings auch ein weiteres Problem bei der β -Metallierung von **229**. Als elektronenschiebende Gruppe mit starkem +M-Effekt erhöht die Methoxygruppe den Elektronenreichtum des aromatischen Systems und senkt damit zum einen die Acidität der C–H-Bindungen in Benzylposition, zum anderen sollte auf Grund des elektronenreicheren Benzylianions auch dessen Stabilität gegenüber der β -Eliminierung sinken.

4.11.3.1 Umsetzung von **229** mit Schlosser-Basen-Gemischen

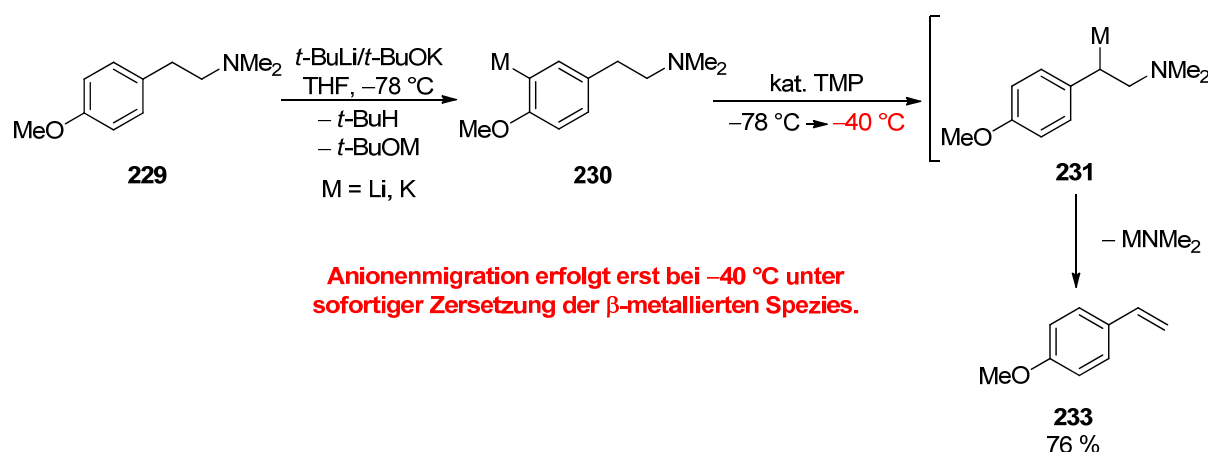
229 wurde zunächst mit *t*-BuLi/*t*-BuOK in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde hierbei im Gegensatz zur Metallierung des unsubstituierten Analogons **190** nicht tiefrot, sondern nahm nur eine gelbe Farbe an. Nach Umsetzung mit dem Elektrophil Me₃SiCl und anschließender Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang konnte das *ortho*-substituierte Produkt **232** erhalten werden. Die bisher noch nicht in der Literatur beschriebene Verbindung **232** konnte in einer Ausbeute von 66 % erhalten und

vollständig charakterisiert werden. Es kommt also selbst unter Zuhilfenahme der Schlosser-Base unter identischen Bedingungen zu einer selektiven *ortho*-Metallierung (Schema 4.159).



Schema 4.158 Reaktivität von **229** gegenüber dem System *t*-BuLi/*t*-BuOK – Isolierung des *ortho*-substituierten Derivats **232** nach Umsetzung mit Me_3SiCl .

Die Zugabe von TMP nach *Fleming* und *O'Shea* wurde ebenfalls getestet, um herauszufinden, ob eine Beeinflussung der Regioselektivität der Metallierung erreicht werden kann. Allerdings zeigte sich im Experiment, dass **229** mit dem System *t*-BuLi/*t*-BuOK/TMP ebenfalls unter *ortho*-Metallierung reagiert. Auch die nachträgliche Zugabe von TMP zum Reaktionsgemisch hat bei -78°C keinen Einfluss auf die Regioselektivität nach der Umsetzung mit Elektrophilen – es wurde selbst nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur selektiv nur das *ortho*-substituierte Produkt isoliert. Erst bei einer Erwärmung des Reaktionsgemischs auf -40°C wurde im Rohprodukt eine neue Hauptkomponente detektiert: 4-Methoxystyrol **233** konnte in einer Ausbeute von 76 % erhalten werden. Dies deutet zwar darauf hin, dass eine Anionenwanderung von der Phenylmetallspezies **230** zur Benzylmetallspezies **231** stattgefunden hatte; allerdings war diese Verbindung nicht stabil und zerfiel unter diesen Bedingungen sofort unter β -Eliminierung zur Styrolkomponente und dem Metallamid (vgl. Schema 4.159).



Schema 4.159 Reaktivität von **229** gegenüber dem System *t*-BuLi/*t*-BuOK/TMP.

4.11.3.2 Quantenchemische Studien zur Bildung und Stabilität von metalliertem 229

Die experimentellen Befunde zur Metallierung von **229** deuten darauf hin, dass das durch die Anionenmigration generierte β -Anion der Verbindung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bereits nicht mehr stabil ist und sofort quantitativ unter β -Eliminierung zerfällt. Die Einführung einer Methoxy-Gruppe am Aromaten scheint also in der Tat wie bereits erwähnt einen destabilisierenden Effekt auf die β -metallierte Phenethylamin-Spezies auszuüben – während Lösungen der Phenethylindimethylamin-abgeleiteten Benzylkaliumverbindung **216** durchaus kurzzeitig Temperaturen von über $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt werden können, ohne dass es zu einer Zersetzung durch Eliminierung kommt, kann nach Erwärmen des Reaktionsgemischs der Metallierung von **229** aus diesem bereits nur noch das Eliminierungsprodukt *para*-Methoxystyrol isoliert werden. Um diesen Unterschied in der Stabilität beider Phenethylamin- β -Anionen zu untersuchen, wurden deshalb ebenfalls quantenchemische Studien unternommen. Wie in Abb. 4.89 zu sehen ist, verschiebt sich wie zu erwarten der Stabilitätstrend der regioisomeren Phenethylamin-Anionen durch die Einführung einer Methoxy-Gruppe in *para*-Position des Aromaten.

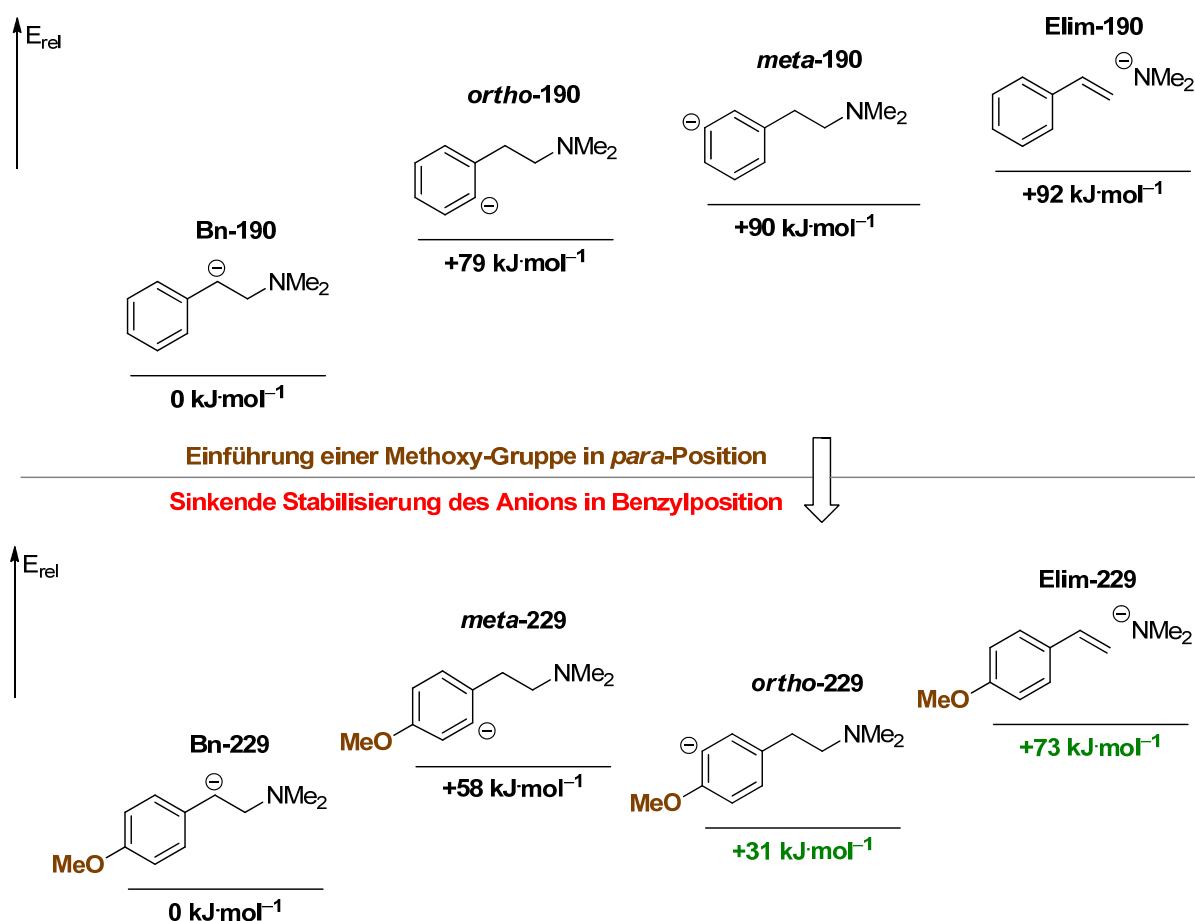
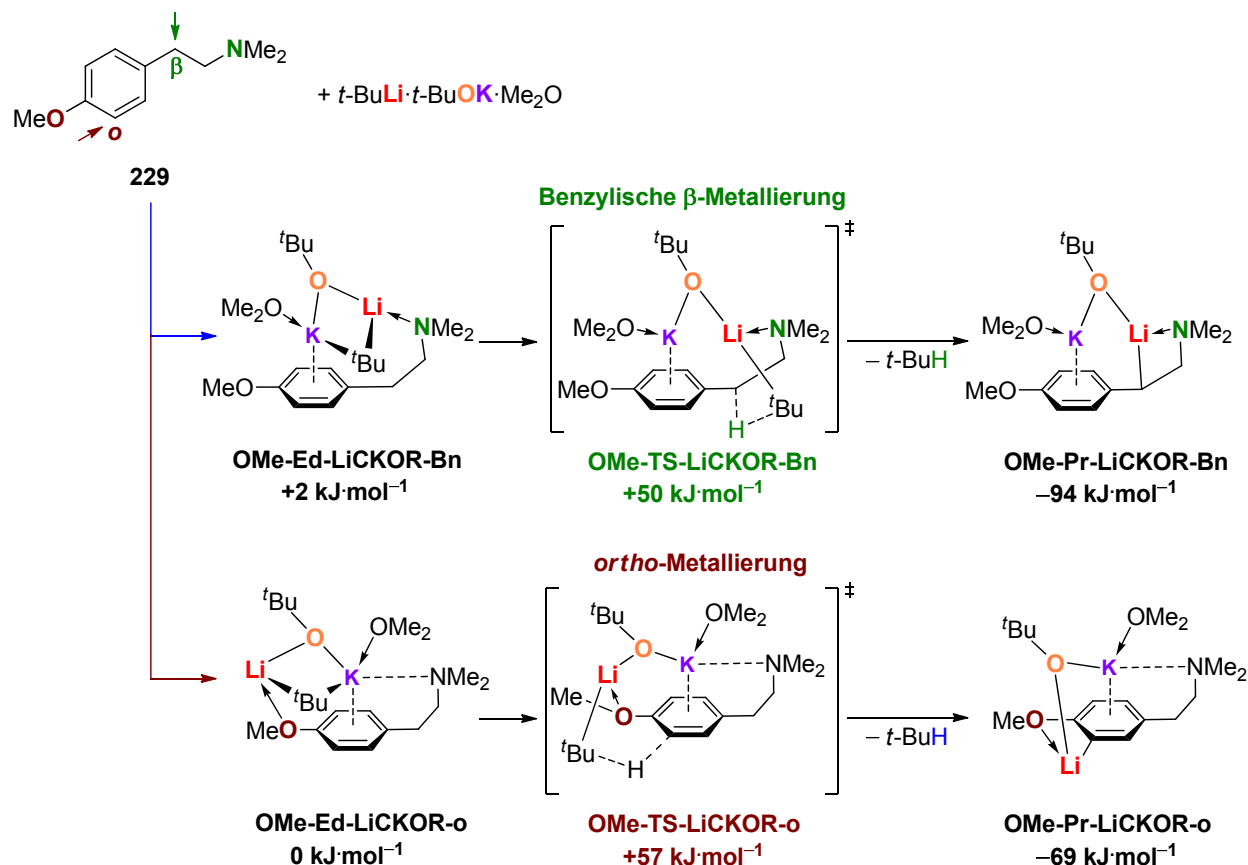


Abb. 4.89 Relative Energien der regioisomeren Anionen von **190** (oben) bzw. **229** (unten); M052X/6-31+G(d).

In Hinblick auf die beobachtete Metallierungsreaktivität des Systems **229** ist zunächst die Differenz der relativen Energien von Benzyl- und *ortho*-Anion von Interesse: Das Benzylanion ist in beiden Fällen die stabilere Spezies, was durch die Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System des Phenylrings erklärt werden kann. Allerdings sinkt die Differenz zu der „offenen“, durch Eliminierung erhaltenen Styrol/Amid-Spezies von $+92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf nur noch $+73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als Folge des +M-Effekts des Methoxy-Substituenten; die Stabilität des β -Anions wird also gegenüber der Eliminierung herabgesetzt. Im Vergleich dazu führt der $-I$ -Effekt der Gruppe dazu, dass vor allem die relative Energie des Anions in *ortho*-Position zur Methoxy-Gruppe (d. h. in *meta*-Position zum Aminoethyl-Substituenten) im Vergleich zur Benzylposition von $+90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf nur noch $+31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sinkt. Nominell ist bei reiner Betrachtung der Anionen von **229** zwar immer noch die Benzylposition die stabilste, allerdings sinkt die Stabilisierung gegenüber den isomeren Anionen deutlich im Vergleich zum unsubstituierten Grundkörper. Die quantenchemischen Studien weisen also darauf hin, dass die Stabilität der β -metallierten Spezies in **229** gegenüber einer Eliminierung auf Grund der Substitution mit einem elektronenreichen Substituenten am Aromaten abnimmt.

Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass die Methoxy-Gruppe in Verbindung **229** einen starken dirigierenden Effekt ausübt, der dafür sorgt, dass die Metallierung selbst bei Benutzung der Schlosser-Base nicht in der wie oben beschrieben in benzyllischer, sondern in der thermodynamisch ungünstigeren *ortho*-Position erfolgt. Wie in Schema 4.160 dargestellt, wurden aus diesem Grund die Energien der stationären Punkte für die beiden möglichen Reaktionsrouten unter Nutzung der schon in Kap. 4.11.1.3 vorgestellten Basenmischung *t*-BuLi/*t*-BuOK/Me₂O untersucht. Unter Annahme der π -Komplexierung des Kaliumkations durch den Aromaten kommen zwei mögliche Koordinationsisomere im Prämetallierungsaggregat in Frage, bei denen das Lithium entweder über den Stickstoff des Dimethylaminoethyl-Substituenten (**OMe-Ed-LICKOR-Bn**) oder über den Sauerstoff der Methoxygruppe koordiniert wird (**OMe-Ed-LICKOR-o**). Diese Koordination gibt dann jeweils vor, welches der beiden möglichen aciden Protonen – das *ortho*-Proton oder das benzyllische Proton – näher am carbanionischen Kohlenstoffrest ist und folglich, welcher Übergangszustand im Anschluss abläuft. Die beiden Aggregate unterscheiden sich allerdings laut Rechnungen nur um ca. $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, es sollte also offensichtlich zumindest im Modellsystem keines der beiden Isomere selektiv bevorzugt werden. Für die Übergangszustände wird allerdings ein etwas deutlicher Energieunterschied von $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen ihren relativen Energien errechnet. Hierbei wird die Metallierung in *ortho*-Stellung zur Methoxy-Gruppe mit $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ allerdings als ungünstiger vorgeschlagen als die benzyllische Metallierung mit einer relativen Energie von nur $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Gleichermäßen erscheint in Übereinstimmung mit dem Trend der freien Anionen das Produkt der benzyllischen Metallierung um $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als das entsprechende Produkt der *ortho*-Metallierung.

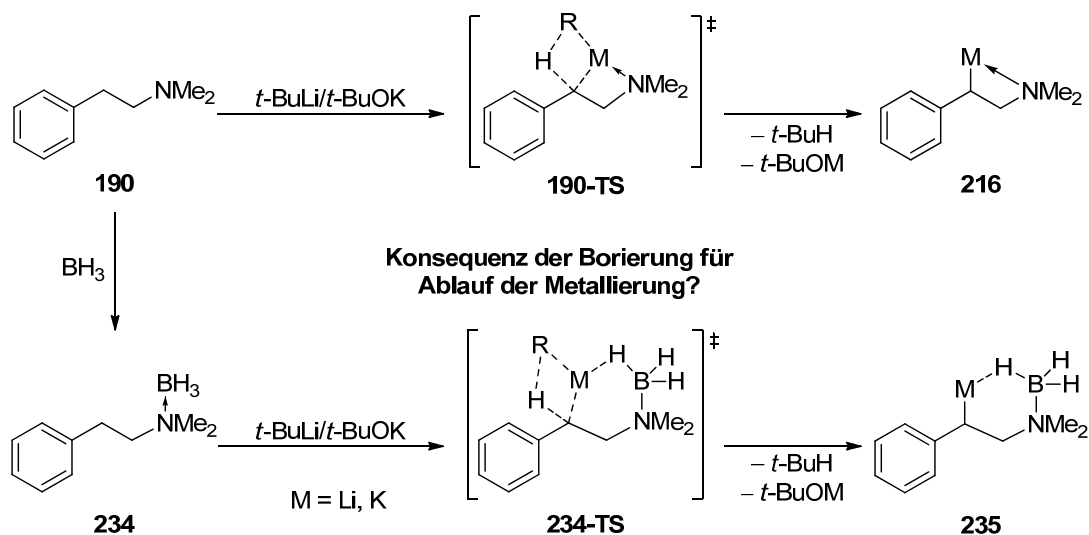


Schema 4.160 Relative Energien für *ortho*- und β -Metallierung von **229** ausgehend von den jeweiligen Prämetallierungsaggregaten; die relativen Energien sind auf den Edukt-Komplex **OMe-Ed-LiCKOR-o** bezogen; M052X/6-31+G(d).

Die Rechnungen am vereinfachten Modellsystem können also in diesem Fall nicht die experimentell beobachtete Selektivität der Metallierung erklären bzw. untermauern – sie sagen hier unter kinetischen Bedingungen eine Bevorzugung der Deprotonierung der Benzylposition von **229** voraus, während im Experiment tatsächlich eine selektive *ortho*-Metallierung der Verbindung eintritt. Ein Grund hierfür ist sicherlich der Modellcharakter der Rechnungen, in denen nur ein sehr kleines Schlosser-Basen-Aggregat an das reaktive Substrat modelliert wurde. Die wirkliche Reaktion erfolgt offensichtlich über komplexere Spezies, die sich allerdings ohne Anhaltspunkte wie die Kenntnis des Prämetallierungsaggregates bzw. der resultierenden metallierten Spezies nur schwierig vorhersagen lassen.

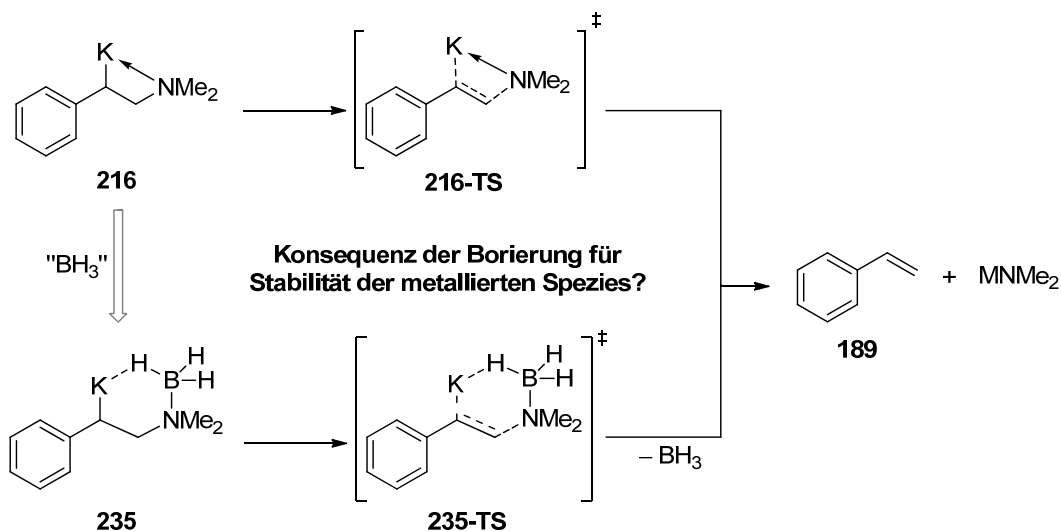
4.11.4 Metallierung von Phenethylamin-Boran-Addukten

Wie schon in Kapitel 4.8.3 gezeigt, kann die Komplexierung von tertiären Aminen mit Boranen die Regioselektivität einer nachfolgenden Metallierung entscheidend beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit war deshalb auch die Frage von Interesse, wie sich die Bildung eines Boran-Addukts eines Phenethylamins auf dessen Metallierungsverhalten (Schema 4.161) und die Stabilität gegenüber einer β -Eliminierung auswirkt (Schema 4.162).



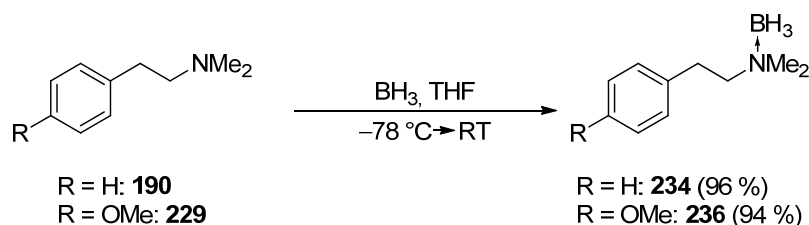
Schema 4.161 Auswirkung der Borierung auf das Metallierungsverhalten von Phenethylaminen.

Durch die Borierung des Stickstoffs wird dessen Fähigkeit zur Vorkoordination eines organometallischen Metallierungsreagenzes unterdrückt; es stehen somit im Substrat allenfalls noch die Wasserstoffen der Borangruppe mit ihrem schwach hydridischem Charakter zur Koordination des Metallzentrums zur Verfügung (vgl. Kapitel 4.8.3). GleichermäÙen ändern sich auch die Koordinationsverhältnisse in der denkbaren metallierten Zwischenstufe, da die Ausbildung des in den bisher strukturell charakterisierten β -metallierten Zwischenstufen vorgefundenen Vierrings auf Grund der Schützung des Stickstoffs unterbunden wird.



Schema 4.162 Vergleich von β -metalliertem Phenethylamin bzw. Boran-Addukt bzgl. einer Eliminierung.

Aus diesem Grund wurden von den untersuchten tertiären Phenethylaminderivaten **190** und **229** die Boranaddukte dargestellt, um ihr Metallierungsverhalten zu untersuchen. Wie auch das bereits diskutierte Aminoboran **207** lassen sich auch die beiden Phenethylamine **190** und **229** glatt durch Reaktion mit dem Boran-THF-Komplex in THF in ihre Boranaddukte überführen. Die Isolierung der kristallinen Addukte erfolgt nach Umkristallisation aus THF in guten Ausbeuten (vgl. Schema 4.163).



Schema 4.163 Darstellung der Boranaddukte **234** und **236**.

236 kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül des Aminoboran-Addukts. Bezogen auf die C–N-Bindung der Phenethyleinheit beträgt der Diederwinkel zwischen der Borangruppe und dem Benzylsubstituent 58.2°, es liegt somit eine nahezu ideale *gauche*-Konformation im Molekül bezogen auf diese beiden Gruppen vor. **234** kristallisiert ebenfalls aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des Aminoboran-Addukts, die sich leicht in den Bindungslängen und -winkeln unterscheiden (Abb. 4.90). Erwartungsgemäß findet die Borierung in der Methoxy-substituierten Verbindung **229** am Stickstoffzentrum statt und nicht am weniger nukleophilen Sauerstoff der Methoxygruppe am Aromaten.

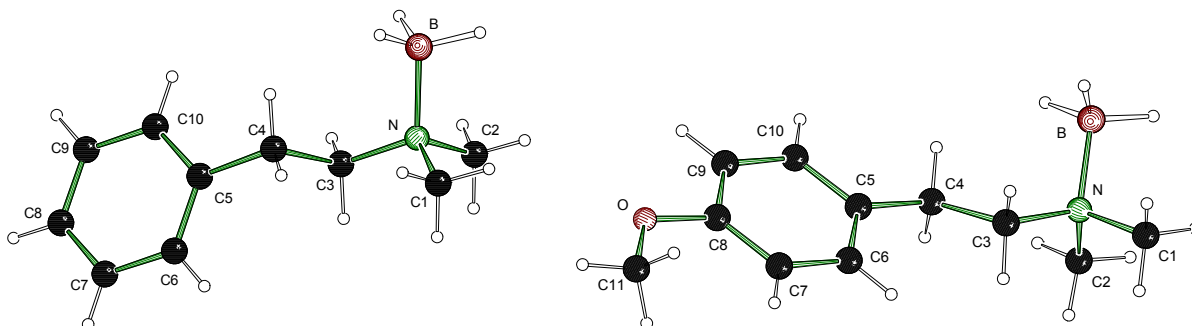
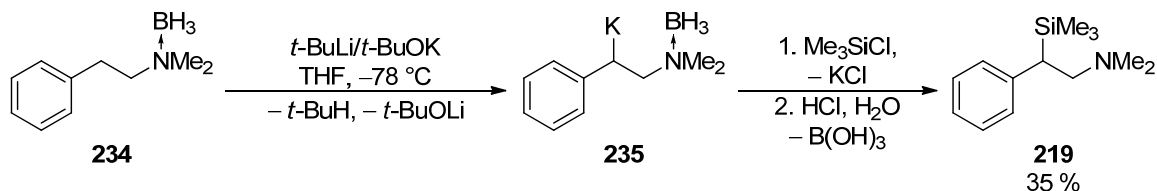


Abb. 4.90 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **234** (links) und **236** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **234**: B–N 1.614(2), C2–N 1.484(2), C1–N 1.482(2), C3–N 1.498(2), C1–N–B 110.1(1). **236**: B–N 1.613(2), C1–N 1.485(2), C2–N 1.482(2), C3–N1 1.505(2), C2–N–B 110.3(1), C4–C3–N 114.3(1).

Die Umsetzung von **234** mit *t*-BuLi/*t*-BuOK in THF resultiert schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer tiefroten Farbe, ein Indiz für die Bildung einer Benzylkaliumspezies. Die Reaktion mit externen Elektrophilen verläuft wie auch bei der Boran-freien Umsetzung unter Bildung der β -funktionalisierten Spezies, wie durch die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan exemplarisch gezeigt werden konnte (Schema 4.164). Nach wässriger, saurer Aufarbeitung konnte das β -Aminoalkylsilan **219** in einer Ausbeute von 35 % isoliert werden, also in deutlich schlechterer Ausbeute als in der entsprechenden Boran-freien Umsetzung.

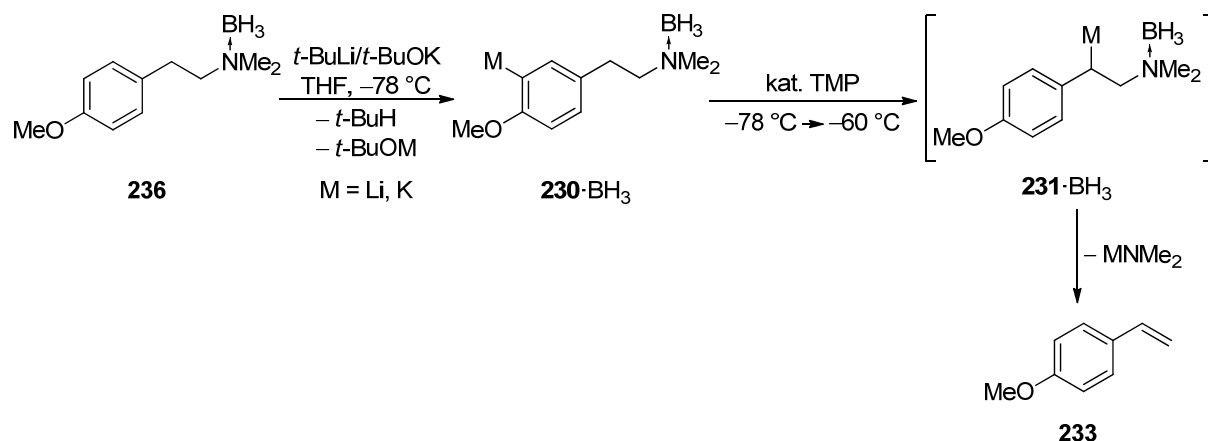


Schema 4.164 Metallierung von **190**·BH₃ durch *t*-BuLi/*t*-BuOK und Umsetzung mit Me₃SiCl.

Bereits ab $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird für metalliertes **234** in Lösung eine Zersetzung beobachtet – die komplette Entfärbung der Reaktionslösung tritt hierbei also schon bei deutlich tieferen Temperaturen als bei der korrespondierenden Boran-freien Verbindung **216** ein.

Für das metallierte Boran-Addukt konnten in mehreren Kristallisationsversuchen keine Kristalle erhalten werden, so dass letztendlich keine Aussage über die Struktur des metallierten Intermediats getroffen werden kann.

Bei der Umsetzung von **236** mit *t*-BuLi/*t*-BuOK in THF wird keine Veränderung der Regioselektivität beobachtet: Es kommt auch im Fall des Boran-Addukts selektiv zu einer *ortho*-Metallierung durch die Schlosser-Base. Durch die Borierung des potenziell koordinierenden β -ständigen Stickstoffzentrums steht zur Vorkoordination des Metallierungsreagenz nur noch der Sauerstoff-Donor der Methoxy-Gruppe zur Verfügung, die somit die Deprotonierung in *ortho*-Position vermittelt (Schema 4.165).



Schema 4.165 Metallierung von **236** durch $t\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ in *ortho*-Position sowie TMP-induzierte Anionenmigration und Eliminierung zu *para*-Methoxystyrol.

Wird zu einem Reaktionsgemisch von *ortho*-metalliertem Aminoboran **236** in katalytischen Mengen TMP zugesetzt, um eine Anionenmigration gemäß *O'Shea* und *Fleming*^[143] zur thermodynamisch günstigeren Benzylposition zu erzielen, so erfolgt diese wie im Fall der nicht-borierten Verbindung ab ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ unter sofortiger β -Eliminierung. Als Hauptkomponente im Rohprodukt fällt somit wie auch im Fall der boran-freien Reaktionsführung das Eliminierungsprodukt 4-Methoxystyrol **233** an.

Die Schützung des Stickstoffzentrums durch Boran hat also auch im Fall des *para*-methoxysubstituierten Phenethylamins weder vorteilhafte Auswirkungen auf die Regioselektivität der Metallierung noch auf die Stabilität der schon unter Boran-freien Bedingungen instabilen β -metallierten Spezies. Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Versuche zur Strukturaufklärung der diskutierten β - und der verwandten α -metallierten Aminoborane waren nicht erfolgreich, weswegen keine zweifelsfreien Vorhersagen über die Beeinflussung der Koordinationssphäre des Metalls durch das Boran getroffen werden können. Die Kenntnis der Struktur dieser Systeme wäre allerdings ein wichtige Voraussetzung zur Durchführung von Rechnungen zur Eliminierung aus den entsprechenden Strukturen, um auch quantenchemisch fundierte Aussagen zur Reaktivität dieser Systeme treffen zu können.

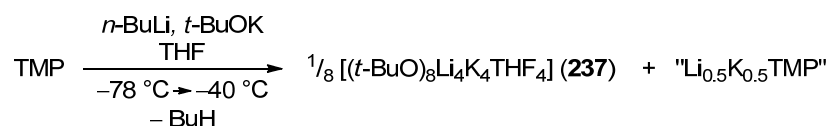
Tab. 4.35 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **234** und **236**.

| Verbindung | 234 | 236 |
|---|--|--|
| Empirische Formel | C ₁₀ H ₁₈ BN | C ₁₁ H ₂₀ BNO |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 163.06 | 193.09 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | P2 ₁ /c (14) | C2/c (15) |
| <i>a</i> [Å] | 7.8704(7) | 25.003(2) |
| <i>b</i> [Å] | 5.7918(4) | 5.8764(4) |
| <i>c</i> [Å] | 22.997(2) | 32.943(3) |
| β [°] | 93.874(8) | 103.7(4) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1045.89(15) | 4701.7(7) |
| Z | 4 | 16 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.086 | 1.091 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.058 | 0.067 |
| <i>F</i> (000) | 360 | 1696 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.40 x 0.30 | 0.30 x 0.30 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.49 bis 24.99 | 2.33 bis 27.00 |
| | -7 < <i>h</i> < 9 | -31 < <i>h</i> < 31 |
| Index-Breite | -6 < <i>k</i> < 6 | -7 < <i>k</i> < 7 |
| | -27 < <i>l</i> < 18 | -38 < <i>l</i> < 42 |
| Gemessene Reflexe | 7308 | 16611 |
| Unabhängige Reflexe | 1842 [<i>R</i> _{int} = 0.0341] | 5068 [<i>R</i> _{int} = 0.0457] |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 1842 / 0 / 123 | 5068 / 0 / 302 |
| Goodness-of-fit an <i>F</i> ² | 1.006 | 1.041 |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0.0398, w <i>R</i> 2 = 0.0825 | <i>R</i> 1 = 0.0493, w <i>R</i> 2 = 0.0785 |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) | <i>R</i> 1 = 0.0657, w <i>R</i> 2 = 0.0864 | <i>R</i> 1 = 0.1133, w <i>R</i> 2 = 0.0840 |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.144 und -0.177 | 0.197 und -0.233 |

4.12 Bildung von Alkoholat-Clustern aus Schlosser-Basen-Gemischen

4.12.1 $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4(\text{THF})_4]$ (**237**)

Im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe *O'Shea* wurde versucht, die reaktive Komponente der Drei-Komponenten-Schlosser-Basen-Mischung *n*-BuLi/*t*-BuOK/TMP, die im Rahmen der Anionenwanderungs-Experimente verwendet wurde, strukturell zu charakterisieren. Aus diesem Grund wurden Kristallisationsexperimente der Mischung durchgeführt. Hierzu wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ TMP mit äquimolaren Mengen an *n*-BuLi und *t*-BuOK in THF umgesetzt und nach kurzzeitigem Erwärmen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und Einengen der Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach mehreren Tagen Lagerung konnte $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4(\text{THF})_4]$ (**237**) in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen erhalten werden.



Schema 4.166 Darstellung von **237** aus TMP und *n*-BuLi/*t*-BuOK in THF.

Bei der Verbindung **237** handelt es sich um einen bimetallischen Alkoxid-Cluster, der zu gleichen Teilen aus Lithium- und Kalium-*tert*-butanolat zusammengesetzt ist. Das formell durch Kalium-Lithium-Austausch entstehende Lithium-*tert*-butanolat erfordert zwingend auch die Bildung einer Kalium-Amid-Spezies aus LiTMP. Allerdings konnte keine Struktur der TMP-Komponente aus der Reaktionslösung erhalten werden.

237 kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c*. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des achtkernigen Metallclusters; die Verbindung ist insgesamt C_2 -symmetrisch, das Symmetrielement ist hierbei die K1-K3-Achse. Des weiteren kokristallisieren bezogen auf jeden vollständigen Cluster drei THF-Moleküle, die im Rahmen der Lösung allerdings mittels der SQUEEZE-Funktion des PLATON-Programmpakets entfernt wurden.^[239] **237** stellt sich als $(\text{THF})_4$ -Solvat des literaturbekannten bimetallischen Clusters $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4]$ aus der Gruppe um *Mulvey* dar.^[240] Die Synthese des THF-freien Clusters gelang hier durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von Lithium- und Kalium-*tert*-butanolat in heißem Toluol und anschließender Umkristallisation aus TMEDA/Hexan.

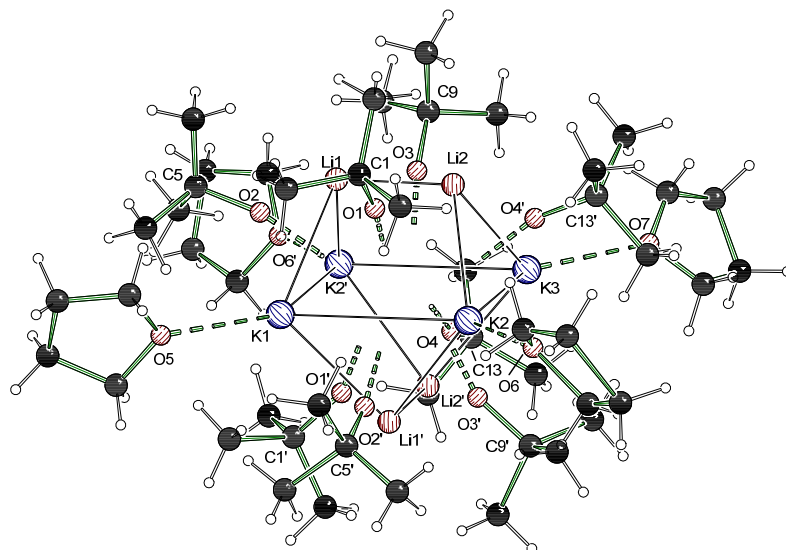


Abb. 4.91 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **237** im Kristall (Symmetrieoperation: $-x, y, -z+1.5$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): K1–O1 2.698(4), K1–O1' 2.698(4), K1–O5 2.767(6), K1–O2 2.899(4), K1–C7' 3.279(8), K2–O4 2.660(5), K2–O1' 2.687(4), K2–O6 2.794(6), K2–O2' 2.915(4), K2–O3 2.936(4), K2–C(6') 3.303(9), K2–K3 3.951(2), K3–O4' 2.707(6), K3–O4 2.707(6), K3–O7 2.774(10), K3–O3 2.904(4), K3–C10' 3.248(8), K3–C16' 3.549(19), Li1–O1 1.803(10), Li1–O2' 1.914(11), Li1–O3' 1.896(10), Li1–Li2 2.446(14), Li1–K2' 3.074(10), Li2–O4 1.810(11), Li2–O2' 1.890(11), Li2–O3' 1.916(12), O1–K1–O1' 150.06(17), O1–K1–O5 104.97(8), O1'–K1–O5 104.97(8), O1–K1–O2 90.64(12), O1'–K1–O2 71.30(11), O5–K1–O2 126.80(8), O1–K1–O2' 71.30(11), O1'–K1–O2' 90.64(12), O5–K1–O2' 126.80(8), O2–K1–O2' 106.39(16).

Das Strukturmotiv beider Verbindungen ist identisch: Den Kern bildet ein sechzehneckiger $K_4Li_4O_8$ -Käfig, der D_{2d} -Symmetrie besitzt. Betrachtet man nur die Metallzentren, so ist der zu Grunde liegende Körper ein unregelmäßiger „verdrehter Doppelkeil“ (26. *Johnsonscher* Körper, lat./engl. *gyrobifastigium*), bei dem die zentrale K_4 -Ebene jeweils von zwei gegenüber um 90° gedrehten Li_2 -Kanten überkappt ist.

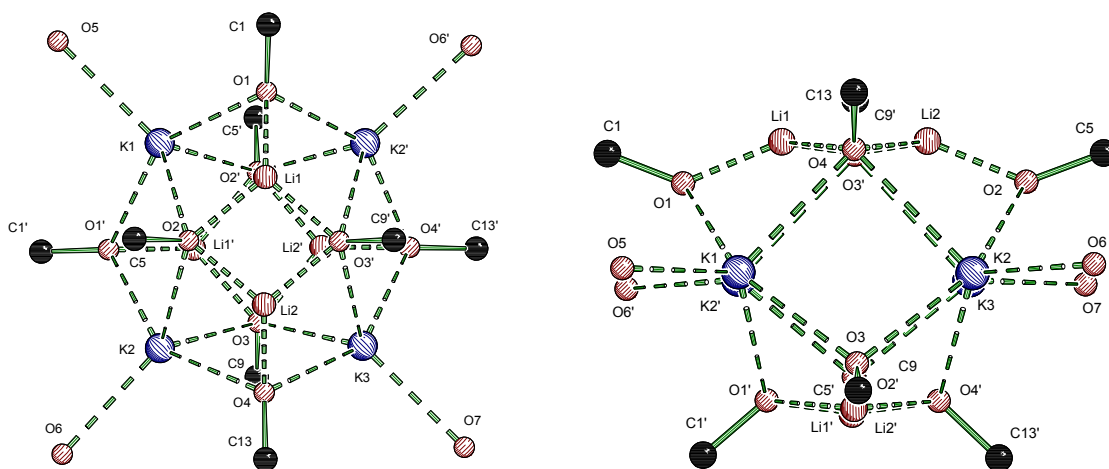


Abb. 4.92 Weitere Ansichten des zentralen Koordinationsgerüsts von **237** (bis auf die quartären *tert*-Butyl-Zentren wurden sämtliche Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aus Übersichtsgründen weggelassen).

Jede der acht resultierenden Flächen (vier Dreiecke und vier Rechtecke) ist vom Sauerstoff einer *tert*-Butanolatgruppe überspannt, woraus sich zwei unterschiedliche Koordinationsarten der *tert*-Butanolat-Sauerstoffzentren ergeben: Jeweils vier Alkoxid-Gruppen überkappen eine K_2Li -Dreiecks- bzw. eine K_2Li_2 -Rechtecksfläche. Hieraus ergeben sich innerhalb des $K_4Li_4O_8$ -Käfig für jedes Lithiumzentrum drei, für jedes Kalium vier Sauerstoffkontakte. *Mulvey* bezeichnet das Motiv als „Harnisch“ (engl. „*breastplate*“, vgl.

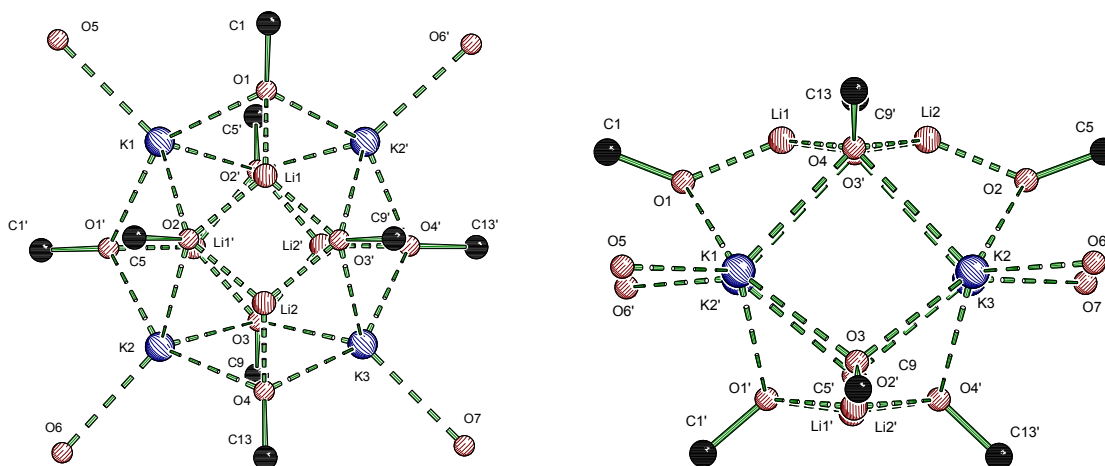
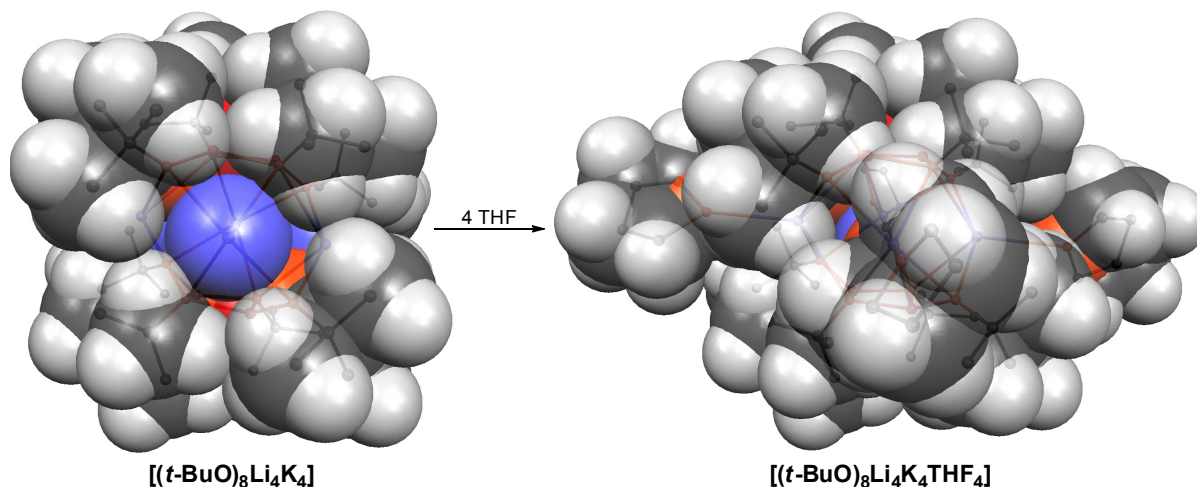


Abb. 4.92 rechts). Im Unterschied zur Grundstruktur von *Mulvey* ist in **237** zusätzlich jedes Kaliumatom von einem THF-Molekül koordiniert (vgl. Schema 4.167).

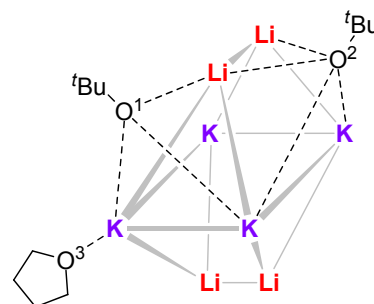


Schema 4.167 Ansicht der offenen Koordinationsstellen eines der Kaliumzentren von $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4]$ (links) und dessen Abschirmung durch THF-Koordination in **237** (rechts) (Kalottenmodelle). Farblgende: ● K ● C ● O.

Durch die THF-Koordination werden die Abstände im Käfig im Vergleich zur Grundstruktur $[(t\text{-BuO})_8\text{Li}_4\text{K}_4]$ insgesamt leicht aufgeweitet (vgl. Tab. 4.2).

Tab. 4.36 Gegenüberstellung der jeweils längsten M–O- und M–M-Abstände in den beiden Clusterverbindungen [(*t*-BuO)₈Li₄K₄] und **237**; rechts: Ausschnitt aus dem Strukturmotiv.

| Abstände (Å) | Li–Li | K–K | Li–O ¹ | Li–O ² | K–O ¹ | K–O ² | K–O ³ |
|---|-------|------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 237 | 2.52 | 3.98 | 1.79 | 1.92 | 2.70 | 2.98 | 2.85 |
| [(<i>t</i> -BuO) ₈ Li ₄ K ₄] | 2.43 | 3.87 | 1.82 | 1.91 | 2.65 | 2.88 | - |



Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierte Struktur des Clusters **237** belegt, dass ein oktanuklearer bimetallischer Cluster der von *Mulvey et al.* charakterisierten Grundstruktur [(*t*-BuO)₈Li₄K₄] selbst im stark koordinierenden Lösungsmittel THF entstehen kann, ohne dass jedoch der Aggregationsgrad des lösungsmittelfreien oktameren Grundkörpers davon beeinflusst wird.

Tab. 4.37 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **237** und **238**·3 THF.

| Verbindung | 237 | 238 ·3 THF |
|--|---|---|
| Empirische Formel | C ₄₈ H ₁₀₄ Li ₄ K ₄ O ₁₂ | C ₇₄ H ₁₇₁ K ₅ Li ₄ O ₂₁ |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 1057.49 | 1620.39 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | C2/c (15) | P1 (1) |
| a [Å] | 29.190(3) | 20.323(4) |
| b [Å] | 19.0521(10) | 11.008(2) |
| c [Å] | 18.2674(19) | 19.747(3) |
| β [°] | 123.202(14) | 114.640(20) |
| Zellvolumen [Å ³] | 8500.5(13) | 4015.6(12) |
| Z | 4 | 1 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.701 | 1.099 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 1.039 | 0.181 |
| F(000) | 4434 | 838 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.20 x 0.20 | 0.50 x 0.50 x 0.50 |
| Messbereich θ [°] | 1.11 – 25.00 | 2.21 – 25.00 |
| Index-Breite | -35 ≤ h ≤ 36 -23 ≤ k ≤ 23 -22 ≤ l ≤ 21 | -16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17 |
| Gemessene Reflexe | 34594 | 52000 |
| Unabhängige Reflexe | 8366 (R _{int} = 0.0675) | 16355 (R _{int} = 0.0824) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 8366 / 0 / 337 | 16355 / 3 / 940 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.009 | 0.609 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0629, wR2 = 0.1642 | R1 = 0.0636 wR2 = 0.1500 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.1241, wR2 = 0.1719 | R1 = 0.2275, wR2 = 0.1923 |
| Absoluter Strukturparameter | | 0.25(5) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.360 und -0.249 | 0.293 und -0.185 |

4.12.2 $[(t\text{-BuO})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{Li}_4\text{K}_5(\text{THF})_9]$ (**238**)

Bei Versuchen, das organometallische Intermediat der Schlosser-Basen-vermittelten Deprotonierung von Dimethylphenethylamin im Beisein des koordinierenden, dreizähligen Liganden PMDTA zu kristallisieren, wurden aus der charakteristisch tiefroten Reaktionslösung nach Lagerung für 3 d bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, hochempfindliche Kristalle isoliert, die als die Cluster-Verbindung $[(t\text{-BuO})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{Li}_4\text{K}_5(\text{THF})_9]$ (**238**) identifiziert werden konnten (Abb. 4.93).

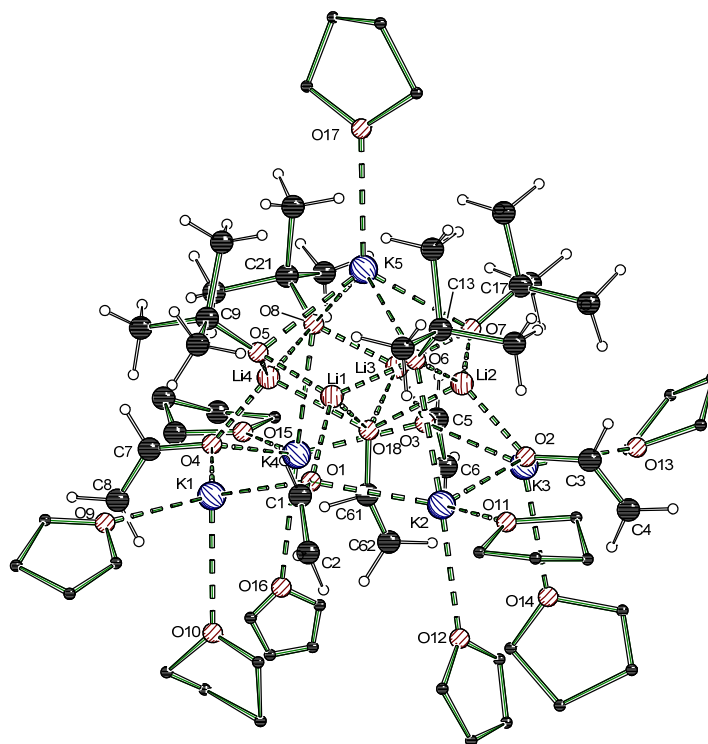


Abb. 4.93 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **238** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C5–K3 3.155(2), C7–K4 3.094(2), C22–K5 3.218(2), K1–Li1 3.169(2), K1–Li4 3.223(2), K1–O1 2.654(1), K1–O4 2.595(2), K1–O5 3.079(1), K1–O9 2.702(2), K1–O10 2.716(1), K2–Li1 3.137(2), K2–Li2 3.156(2), K2–O1 2.649(2), K2–O2 2.661(1), K2–O6 2.989(2), K2–O11 2.685(2), K2–O12 2.706(1), K3–Li2 3.196(2), K3–Li3 3.152(2), K3–O2 2.630(1), K3–O3 2.645(2), K3–O7 3.020(2), K3–O13 2.727(2), K3–O14 2.725(1), K4–Li3 3.119(2), K4–Li4 3.057(2), K4–O3 2.628(2), K4–O4 2.669(2), K4–O8 2.980(1), K4–O15 2.703(2), K4–O16 2.778(1), K5–O5 2.738(1), K5–O6 2.781(2), K5–O7 2.772(2), K5–O8 2.793(2), K5–O17 2.857(1), Li1–Li2 2.875(2), Li1–Li4 2.900(2), Li1–O1 1.910(1), Li1–O5 1.887(1), Li1–O6 1.905(1), Li1–O18 2.224(1), Li2–Li3 2.937(2), Li2–O2 1.927(1), Li2–O6 1.879(1), Li2–O7 1.921(1), Li2–O18 2.262(1), Li3–Li4 2.843(2), Li3–O3 1.856(1), Li3–O7 1.916(1), Li3–O8 1.885(1), Li3–O18 2.345(1), Li4–O4 1.868(1), Li4–O5 1.976(1), Li4–O8 1.858(1), Li4–O18 2.214(2), O9–K1–O10 80.5(1), O11–K2–O12 83.3(2), O13–K3–O14 83.2(1), O15–K4–O16 86.1(1).

238 kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül des Clusters sowie drei kokristallisierte Moleküle THF. Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung ist eine quadratische K_5 -Pyramide, in die ein Li_4 -Quadrat eingesetzt ist: Jede der vier verzerrten Rauten, die jeweils zwei Lithiumatome mit dem apikalen Kaliumzentrum und einem der

Kaliumatome in der Grundfläche aufspannen, wird von einer *tert*-Butanolat-Gruppe überkappt. Die Kaliumspitze wird zusätzlich durch ein THF-Molekül koordiniert. Die Metallzentren der K_4 -Grundfläche werden jeweils durch zwei THF-Moleküle koordiniert, von denen jeweils eines nach unten und eines zur Seite von der Fläche wegzeigt. Jede der vier K_2 -Kanten wird von einem Vinylalkoholat überbrückt. Neben der μ^2 -Koordination beider Kaliumzentren durch den Sauerstoff bildet der α -Kohlenstoff des Vinylalkoholats zu einem der beiden Zentren mit einem Abstand von durchschnittlich etwa 3.11 Å einen Kontakt aus. Zum anderen Kaliumzentrum der K_2 -Kante ist der Kontakt mit über 3.44 Å hingegen deutlich länger; die Vinylalkoholate sind als Konsequenz hieraus insgesamt schraubenartig verdreht. Der Metallkäfig wird zusätzlich zu der Lösungsmittel- und Alkoholathülle auf der Außenseite auch im Innenraum von einem weiteren Vinylat koordiniert (vgl. Abb. 4.94).

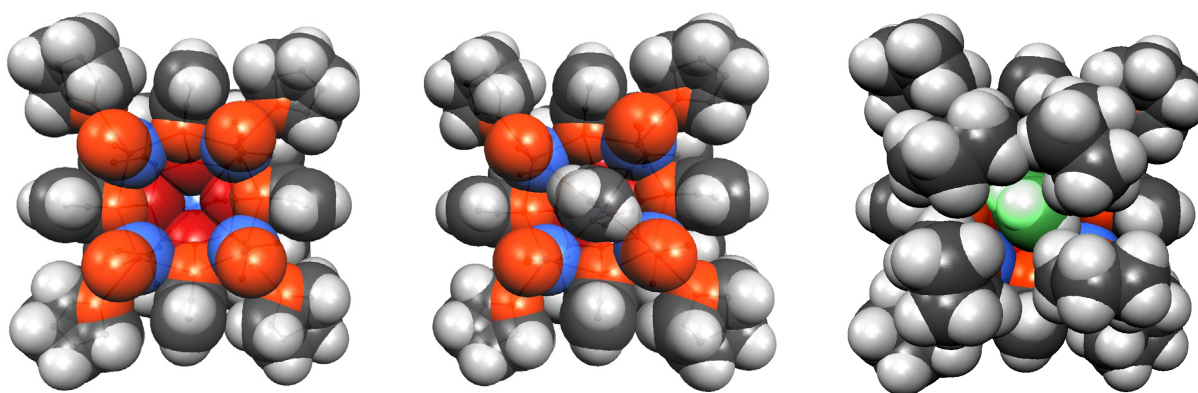


Abb. 4.94 Verschiedene Ansichten auf die „Grundfläche“ der K_5 -Pyramide im Cluster **238** (Kalottenmodelle): Links: „Leerer“ Cluster ohne *endo*-Vinylat. Mitte: Cluster mit *endo*-Vinylat (Die Kohlenstoffe und Wasserstoffe der vier axialen THF-Moleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen). Rechts: Komplette Darstellung des Clusters (die sichtbaren Anteile des *endo*-Vinylats sind grün hervorgehoben). Farblgende: ● K ● Li ● C ● O.

Das Sauerstoffzentrum des *endo*-Vinylats bildet Kontakte zu den vier Lithiumzentren aus. Der α -Kohlenstoff dieser Einheit kommt mit Abständen von 3.37 bis 3.43 Å den Kaliumzentren der K_4 -Grundfläche relativ nahe.

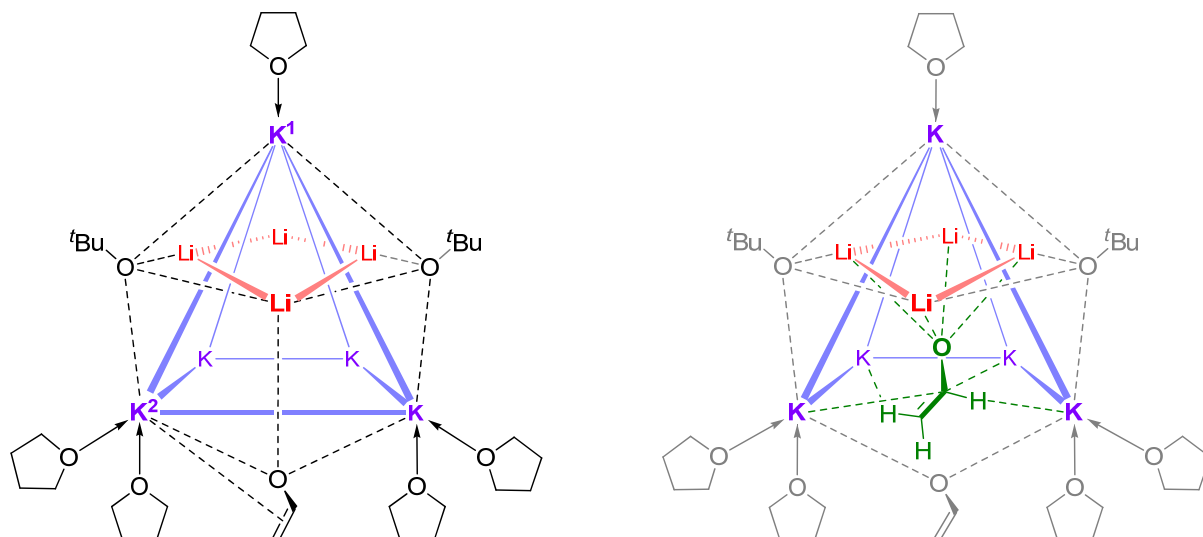


Abb. 4.95 Vereinfachte Darstellungen der Koordinationsverhältnisse im Cluster **238**: Die Kanten der K_5 -Pyramide und des Li_4 -Quadrats sind violett bzw. rot eingezeichnet. Links: Nur die Vorderseite der Pyramide ist mit ihrer vollständigen Koordinationsumgebung dargestellt. Rechts: Koordination des *endo*-Vinylat-Anions (grün) im Innenraum des Metallgerüsts.

Die genaue Lage der Vineinheit des *endo*-Vinylats ist wahrscheinlich statistisch über die vier möglichen, um 90° zueinander versetzten Positionen fehlgeordnet. Es wurde auf Grund der Komplexität des Gesamtsystems und der weiteren vorliegenden Fehlerrordnungen der peripheren THF-Moleküle allerdings darauf verzichtet, diese Position mittels getrennter Lagen zu verfeinern. Hinzu kommt außerdem, dass sich die Atome dieses Vinylats sehr nahe bzw. direkt auf der *pseudo*-Drehachse bzw. Schnittpunkt der *pseudo*-Spiegelebenen befinden.

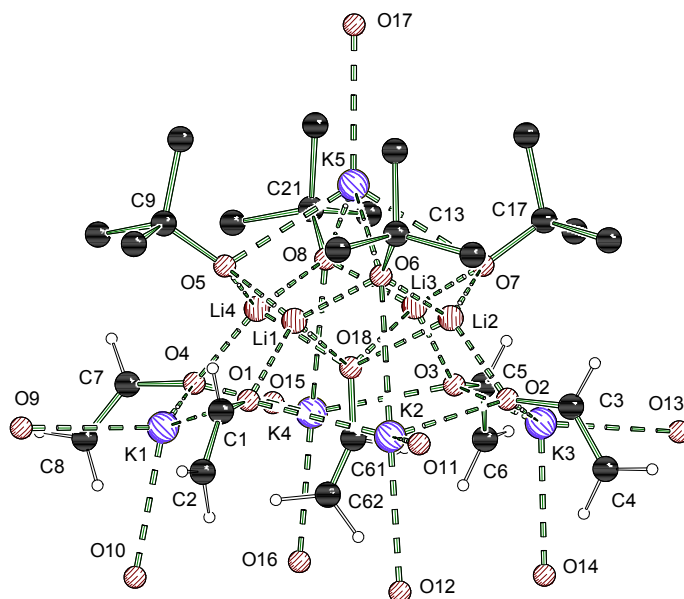
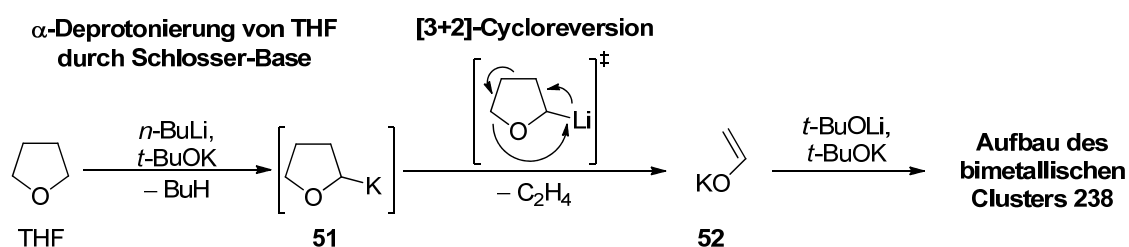


Abb. 4.96 Zusätzliche Ansicht von **238**. Die Kohlenstoffe der THF-Moleküle sowie die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Wie kommt es zur Anwesenheit von Vinylalkoholat in dieser Clusterverbindung bzw. in erster Linie in der Reaktionsmischung? Auf Grund der sehr guten Löslichkeit der Schlosser-Basen-Reaktionsgemische in THF war es bei den Kristallisationsexperimenten generell meist nötig, das Lösungsmittelvolumen nachträglich zu verringern, um die Lösung soweit zu konzentrieren, dass eine Kristallisation einsetzen konnte. Beim Einengen der Lösung wurde die Lagertemperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Grund der relativ geringen Flüchtigkeit von THF bei dieser Temperatur selbst bei geringen Drücken etwas erhöht. Die Spaltung von THF durch Lithiumalkyle ist wohlbekannt und verläuft im Allgemeinen unter Freisetzung von Ethen und Lithiumvinylalkoholat **52** (vgl. Kap. 2.3.7).



Schema 4.168 Entstehung von Vinylalkoholat aus THF durch α -Metallierung und Ringöffnung mittels Cycloreversion sowie Einbau in den gemischtmetallischen Cluster **238**.

Analog zu dieser literaturbekannten Spaltungsreaktion kann offensichtlich auch das Schlosser-Basen-Gemisch im Beisein stark chelatisierender Liganden wie PMDTA bei sehr tiefen Temperaturen von etwa $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Lösungsmittel THF spalten. In Gegenwart des hierdurch entstehenden Vinylalkoholats kann dann die Clusterverbindung **238** gebildet werden. Die Bildung von **238** wurde selektiv in Ansätzen beobachtet, in denen PMDTA zur Reaktionsmischung zugesetzt wurde. In diesem Fall wurde zwar eine Rotfärbung der Reaktionslösung festgestellt, wie sie charakteristisch für die Bildung einer Benzylkalium-Spezies ist, allerdings war die einzige kristallin isolierbare Komponente der Cluster **238**. PMDTA scheint also auf der einen Seite die Zersetzung des Lösungsmittels zu begünstigen, auf der anderen Seite aber auch die Löslichkeit der erwünschten Zielverbindung, dem metallierten Phenethylamin, in THF derart zu erhöhen, dass nur „Zersetzungsprodukte“ wie **238** auskristallisieren.

Es existiert eine literaturbekannte verwandte Struktur, die ein vergleichbares Strukturmotiv wie **238** aufweist: In der 1989 publizierte Verbindung **239** von *Williard* und *MacEvan* ist der Grundkörper ebenfalls eine K_5Li_4 -Pyramide. Allerdings überkappt statt des sterisch wenig anspruchsvollen Vinylalkoholatanions ein mit einer *tert*-Butylgruppe substituiertes Enolatanion die Kanten der K_4 -Grundfläche. Auf Grund des höheren sterischen Anspruchs werden die Kaliumzentren der Grundfläche demnach auch nur von einem statt zwei THF-Molekülen koordiniert (Abb. 4.97).

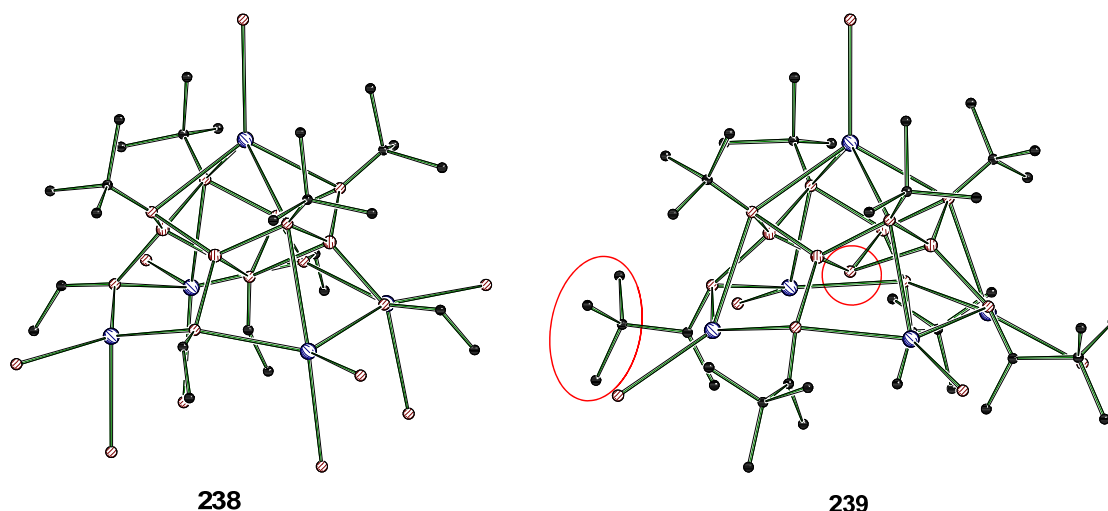


Abb. 4.97 Vergleich der Strukturen von **238** (links) und **239** (rechts). Die Kohlenstoffe der THF-Moleküle sowie die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Ein gravierender Unterschied besteht in der Natur des „endo“-Anions, welches die Innenseite des Metallgerüsts koordiniert: Anders als bei **238** handelt es sich nicht um ein Vinylalkoholat, sondern um ein Hydroxid-Anion – das substituierte Enolat anion, welches von den Autoren verwendet wird, ist zu groß, um sich in das Innere der K_5Li_4 -Pyramide einzulagern. Die Autoren machen Spuren von Feuchtigkeit in der Reaktionsmischung für die Anwesenheit von Hydroxid verantwortlich, was letztendlich in der Bildung des Clusters **239** resultiert (Abb. 4.98).^[241]

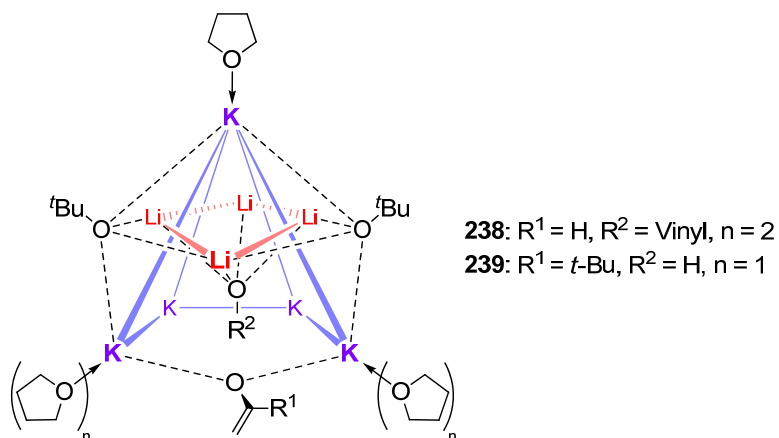


Abb. 4.98 Vergleich der Molekülstrukturen von **238** und **239** (Nur die Vorderseite der Pyramide ist mit ihrer vollständigen Koordinationsumgebung dargestellt).

Tab. 4.38 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **237** und **238**·3 THF.

| Verbindung | 237 | 238 ·3 THF |
|--|---|---|
| Empirische Formel | C ₄₈ H ₁₁₂ Li ₄ K ₄ O ₁₂ | C ₇₄ H ₁₇₁ K ₅ Li ₄ O ₂₁ |
| Formelmass [g·mol ⁻¹] | 873.56 | 1620.39 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | C2/c (15) | P1 (1) |
| a [Å] | 29.190(3) | 20.323(4) |
| b [Å] | 19.0521(10) | 11.008(2) |
| c [Å] | 18.2674(19) | 19.747(3) |
| β [°] | 123.202(14) | 114.640(20) |
| Zellvolumen [Å ³] | 8500.5(13) | 4015.6(12) |
| Z | 4 | 1 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.701 | 1.099 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 1.039 | 0.181 |
| F(000) | 4434 | 838 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.20 x 0.20 | 0.50 x 0.50 x 0.50 |
| Messbereich θ [°] | 1.11 – 25.00 | 2.21 – 25.00 |
| Index-Breite | -35 ≤ h ≤ 36 -23 ≤ k ≤ 23 -22 ≤ l ≤ 21 | -16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17 |
| Gemessene Reflexe | 34594 | 52000 |
| Unabhängige Reflexe | 8366 (R _{int} = 0.0675) | 16355 (R _{int} = 0.0824) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 8366 / 0 / 337 | 16355 / 3 / 940 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.009 | 0.609 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0629, wR2 = 0.1642 | R1 = 0.0636 wR2 = 0.1500 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.1241, wR2 = 0.1719 | R1 = 0.2275, wR2 = 0.1923 |
| Absoluter Strukturparameter | | 0.25(5) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.360 und -0.249 | 0.293 und -0.185 |

4.12.3 [(t-BuO)₅Li₄K(THF)₃] (**240**)

Aus der Reaktionsmischung der Umsetzung von Dimethylphenethylamin mit dem Schlosser-Base-Gemisch *t*-BuLi/*t*-BuOK konnten neben den charakteristischen roten Kristallen der resultierenden Benzylkaliumspezies ebenfalls farblose Kristalle isoliert werden, die als der gemischtmetallische Alkoxidcluster [(*t*-BuO)₅Li₄K(THF)₃] (**240**) identifiziert werden konnten.

240 kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül der Clusterverbindung.

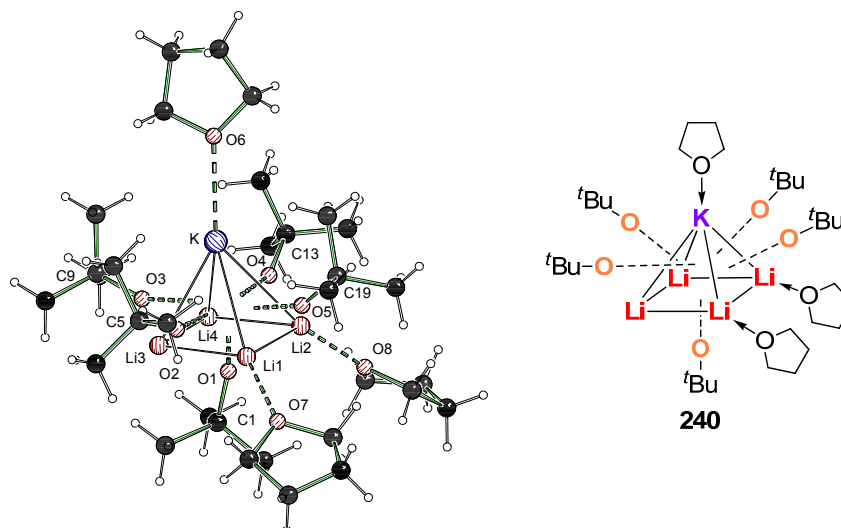


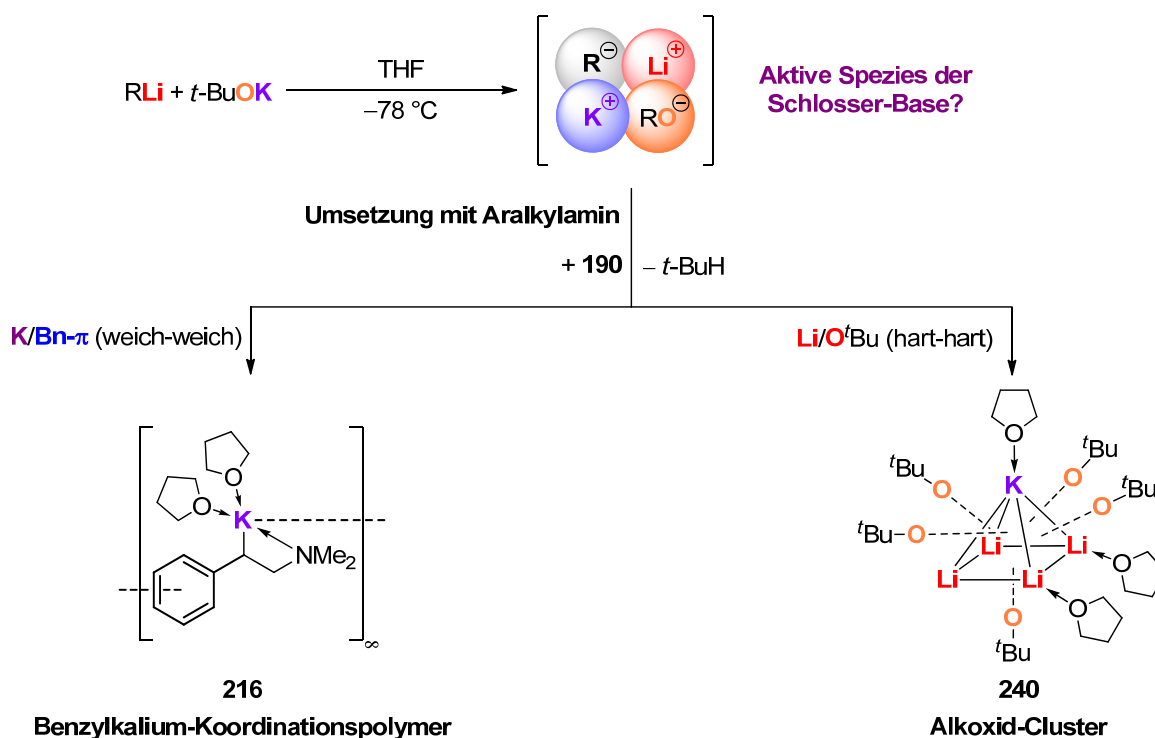
Abb. 4.99 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **240** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Li2–O1 1.885(9), Li2–O2 1.934(8), Li2–O8 2.060(9), Li2–O5 2.117(12), K–O6 2.749(5), K–O1 2.759(3), K–O4 2.790(4), K–O2 2.800(3), K–O3 2.839(4), O1–Li1 1.888(12), O5–Li4 1.970(9), O5–Li3 1.977(8), O5–Li1 2.108(9), O3–Li4 1.838(9), O3–Li3 1.816(9), O2–Li3 1.827(11), O7–Li1 2.047(9), Li4–O4 1.831(8), Li1–O4 1.902(9), O1–Li2–O2 115.5(4), O1–Li2–O8 121.2(4), O2–Li2–O8 112.1(4), O1–Li2–O5 95.1(4), O2–Li2–O5 92.5(4), O3–Li4–O4 127.5(5), O3–Li4–O5 98.0(4), O4–Li4–O5 100.5(4), O1–Li1–O4 117.5(5), O1–Li1–O7 110.3(4), O4–Li1–O7 121.4(6), O1–Li1–O5 95.3(4), O4–Li1–O5 93.4(4), O7–Li1–O5 114.4(5).

Das zentrale Strukturmotiv in Verbindung **240** ist eine quadratische Pyramide, die durch die fünf Metallzentren gebildet wird; hierbei spannen die vier Lithiumzentren die Grundfläche auf, die von einer Kaliumspitze überkappt wird. Jede der vier Seitenflächen sowie die Grundfläche wird von jeweils einem *tert*-Butanolat-Anion überbrückt. Zusätzlich werden sowohl das Kaliumzentrum als auch zwei benachbarte Lithiumzentren durch THF-Moleküle koordiniert. Hieraus resultiert eine Verzerrung der idealen pyramidalen Anordnung: Die Länge der THF-koordinierten Li₂-Kante Li1–Li2 ist mit 2.675(1) Å gegenüber der THF-freien Kante Li3–Li4 mit 2.465(3) Å deutlich aufgeweitet. Dies spiegelt sich auch in den verlängerten K–Li-Abständen K–Li1 und K–Li2 von 3.148(1) und 3.175(1) Å im Gegensatz zu den beiden anderen Kanten K–Li3 und K–Li4 mit 2.971(1) und 2.950(1) Å wider. Dementsprechend ist auch die Überkappung durch die *tert*-Butanolat-Gruppen leicht verzerrt: Den kurzen Bindungslängen des die THF-„arme“ Dreiecksfläche K–Li3–Li4 überkappenden Anion zu den Lithiumzentren sowie Li3–O3 1.822(1) Å und Li4–O3 1.831(1) Å stehen längere Bindungslängen bei der THF-„reichen“ gegenüberliegenden Seite K–Li1–Li2 gegenüber: Li1–O1 1.907(1) Å sowie Li2–O1 mit 1.881(1) Å. Bei den zugehörigen Kontakten der Butanolat-Sauerstoffe wird die Tendenz jedoch umgekehrt: Die Bindung des Butanolats der THF-„reichen“ Kante zum darüberliegenden Kalium ist mit K–O1 2.753(1) Å kürzer als bei der entsprechenden Rückseite mit K–O3 2.840(1) Å. Die Bindungslängen der beiden dazwischenliegenden Seitenflächen liegen genau zwischen diesen beiden Extremfällen.

Anders als bei den beiden vorhergehenden Alkoholat-Clustern handelt es sich bei der Clusterverbindung [(*t*-BuO)₅Li₄K(THF)₃] (**240**) um eine Struktur mit einer 4:1-Stöchiometrie bezogen auf Lithium und Kalium; es handelt sich also um einen „lithiumreichen“ Cluster, der

einen wichtigen Hinweis auf den Verbleib der zweiten Komponente geben kann, die bei der Umsetzung von *t*-BuLi/*t*-BuOK mit einem zu deprotonierenden Substrat unter Bildung einer Organokaliumspezies entsteht – Lithium-*tert*-butanolat. Dieses kann augenscheinlich auch mit Kalium-*tert*-butanolat im Unterschuss stabile Clusterverbindungen in THF ausbilden.

Es liegt die Vermutung nahe, dass bei der Deprotonierung einer Benzylposition mit *t*-BuLi/*t*-BuOK mit dem entstehenden *t*-BuOLi in Lösung weitere Cluster mit noch geringerem Kaliumanteil gebildet werden können, die dank ihrer Stabilität für eine zusätzliche Triebkraft bei der Umsetzung des Schlosser-Basengemischs mit einem aromatischen Substrat liefern (vgl. Schema 4.169).



Schema 4.169 Formell gebildete Spezies bei der Deprotonierung des benzyl-aciden Aralkylamins **190** mit der Schlosser-Base und daraus resultierende Strukturen und Stabilisierungseffekte.

Eine aktive oder intermediär gebildete bimetallische Spezies, die sowohl Alkoxid-, Organyl- als auch Lithium- und Kalium-Einheiten enthält, könnte somit gemäß dem HSAB-Prinzip in die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Strukturen zerfallen, in denen allerdings nicht mehr alle vier Strukturen nebeneinander vorkommen: Gebildet werden zum einen selektiv Benzylkalium-Verbindungen, in denen das weiche Kaliumkation bevorzugt mit den π -Elektronen des deprotonierten Aromaten interagiert und sich über diese intermolekularen Wechselwirkungen selbst im polaren Lösungsmittel THF zu Koordinationspolymeren verknüpft. Zum anderen erfolgt die Bildung diskreter Metallalkoxid-Cluster, in denen vorwiegend die härteren Lithiumkationen eingebaut werden und in denen diese mit den harten anionischen Sauerstoffen der Alkoxid-Einheiten wechselwirken können.

In der Literatur existieren keine Beispiele für bimetallische Strukturen, die sich aus der Metallierung eines C–H-aciden Substrats mit *n*-BuLi/*t*-BuOK ergeben und in denen noch alle vier der oben genannten Bestandteile nebeneinander vorliegen. Aus der Arbeitsgruppe *Mulvey* stammt ein seltenes Beispiel für ein bimetallisches Lithium/Kalium-Alkoxid/Amid-Aggregat: Die Verbindung $[[[t\text{-BuN(H)}]_4[t\text{-BuO}]Li_4K_4 \cdot C_6H_6](C_6H_6)]$ entsteht aus der Deprotonierung von *tert*-Butylamin mit *n*-BuLi/*t*-BuOK in Benzol, allerdings handelt es sich hierbei um einen Alkoxid/Amid- und nicht um einen Alkoxid/Organyl-Cluster.^[242]

Im Extremfall ist die Bildung eines reinen Lithiumalkoxid-Cluster als „Abfallprodukt“ bei der Umsetzung der Schlosser-Base mit einer benzyl-aciden Spezies denkbar, obwohl eine solche Spezies nicht direkt aus Kristallisationsansätzen zur Metallierung von Aralkylaminen mit der Schlosser-Base isoliert werden konnte.

4.12.4 $[(t\text{-BuO})_4Li_4(\text{THF})_4] \cdot [(t\text{-BuO})_4Li_4(\text{THF})_3]$ (**241**)

Die Strukturaufklärung von reinem Lithium-*tert*-butanolat gelang erstmals 2002 *Olbrich* und *Behrens*, die belegen konnten, dass die Verbindung aus Hexan als Hexamer kristallisiert.^[243] *Henderson et al.* konnten 2004 außerdem zusätzlich eine oktamere Struktur charakterisieren.^[244] Allerdings gelang es bisher noch nicht, die Struktur von reinem Lithium-*tert*-butanolat in Gegenwart von THF aufzuklären.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb kommerziell erhältliche *t*-BuOLi-Lösung in THF eingeeengt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, um das THF-Addukt von Lithium-*tert*-butanolat gezielt zu kristallisieren. Nach Aufbewahrung der Reaktionslösung über 3 d konnte Verbindung **241** in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen isoliert werden.

Der Cluster **241** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständige, unabhängige vierkernige Cluster, die sich in der Anzahl der koordinierenden THF-Moleküle unterscheiden. Das Grundgerüst beider Cluster ist ein *t*-BuOLi-Tetramer, in dem die Dreiecksflächen eines zentralen Li_4 -Tetraeder von jeweils einer *tert*-Butanolat-Einheit überkappt sind. Während beim ersten Cluster jedes der vier Lithiumzentren darüber hinaus von einem THF-Molekül koordiniert wird, bleibt im Fall des zweiten Clusters eine der Lithium-Ecken unkoordiniert. Die chemische Zusammensetzung ist somit für den ersten Cluster $(t\text{-BuOLi})_4 \cdot (\text{THF})_4$ und für den zweiten Cluster $(t\text{-BuOLi})_4 \cdot (\text{THF})_3$. Dementsprechend resultieren in beiden Grundkörpern unterschiedliche Bindungslängen und -winkel (vgl. Abb. 4.100).

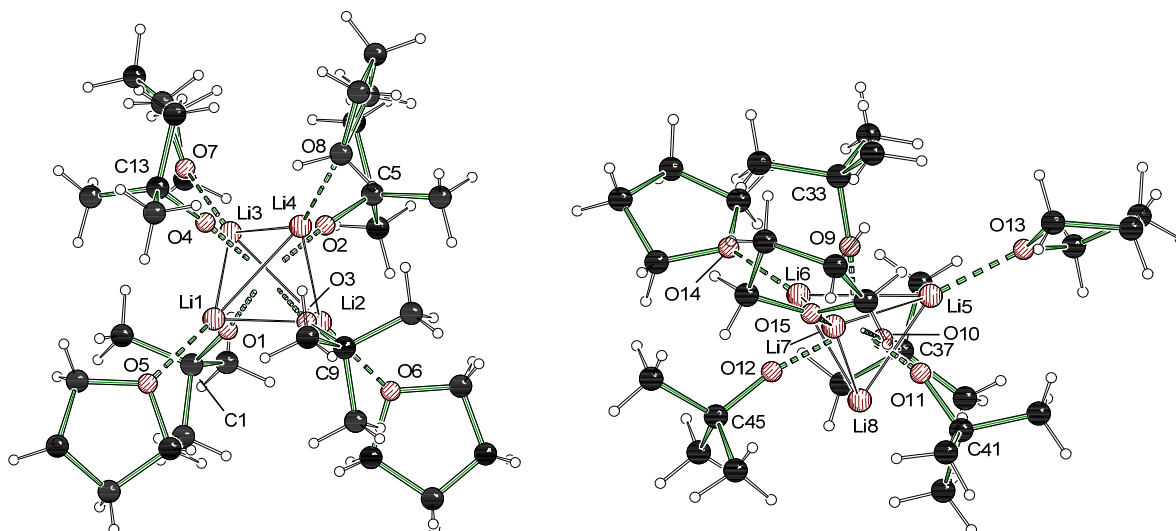


Abb. 4.100 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **241** im Kristall; dargestellt sind die beiden in der asymmetrischen Einheit vorgefundenen unabhängigen Untereinheiten, $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_4$ (links) und $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_3$ (rechts). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_4$: Li1–O2 1.934(5), Li1–O4 1.959(5), Li1–O1 1.967(5), Li1–O5 2.088(5), Li1–Li4 2.579(6), Li1–Li2 2.584(6), Li1–Li3 2.594(6), Li2–O3 1.946(5), Li2–O1 1.948(5), Li2–O2 1.975(4), Li2–O6 2.176(4), Li2–Li3 2.560(5), Li2–Li4 2.626(6), Li3–O3 1.929(5), Li3–O1 1.941(5), Li3–O4 1.953(5), Li3–O7 2.157(4), Li3–Li4 2.605(6), Li4–O4 1.935(5), Li4–O2 1.937(5), Li4–O3 1.992(5), Li4–O8 2.101(5), Li4–Li1–Li2 61.2(2), Li1–Li4–Li3 60.1(2), Li2–Li3–Li1 60.2(2), Li3–Li2–Li4 60.3(2); $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_3$: Li5–O9 1.932(5), Li5–O10 1.954(5), Li5–O11 1.957(5), Li5–O13 2.002(5), Li5–Li8 2.454(7), Li5–Li6 2.624(6), Li5–Li7 2.647(7), Li6–O9 1.928(5), Li6–O12 1.973(5), Li6–O10 1.977(5), Li6–O14 1.996(5), Li6–Li8 2.470(6), Li6–Li7 2.634(6), Li7–O9 1.949(5), Li7–O11 1.976(5), Li7–O12 1.978(5), Li7–O15 2.080(5), Li7–Li8 2.429(6), Li8–O12 1.850(5), Li8–O11 1.885(5), Li8–O10 1.923(4), Li5–Li8–Li6 64.4(2), Li6–Li5–Li7 60.0(2), Li7–Li8–Li5 65.7(2), Li8–Li6–Li7 56.7(2).

Während die Winkel zwischen den Lithium-Zentren im Li_4 -Tetraeder des ersten Tetramers $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_4$ mit $58.6(2)\text{--}61.2(2)^\circ$ relativ nahe an denen eines gleichseitigen Dreiecks (60°) sind, existiert im zweiten Tetramer $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_3$ auf Grund der freien Koordinationsstelle an einer Ecke eine leichte Verzerrung. Während die Winkel der vollständig THF-kordinierten Dreiecksfläche Li5-Li6-Li7 mit $59.6(2)\text{--}60.5(2)^\circ$ ebenfalls nahe am Wert für ein gleichschenkliges Dreieck sind, so ist die „freie“ Tetraederecke um Li8 mit Winkeln zwischen $64.4(2)^\circ$ und $65.7(2)^\circ$ im Vergleich etwas abgestumpft. Im vollständig THF-kordinierten Tetramer $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_4$ betragen die Li–Li-Abstände durchschnittlich 2.591 \AA . Im THF-ärmeren Tetramer $(t\text{-BuOLi})_4\cdot(\text{THF})_3$ ist die durchschnittliche Kantenlänge der Li8 einschließenden Li_2 -Kanten im Vergleich mit 2.451 \AA deutlich verkürzt. Damit geht auch eine leichte Aufweitung der verbleibenden Li–Li-Abstände der Dreiecksfläche Li5-Li6-Li7 auf durchschnittlich 2.635 \AA einher.

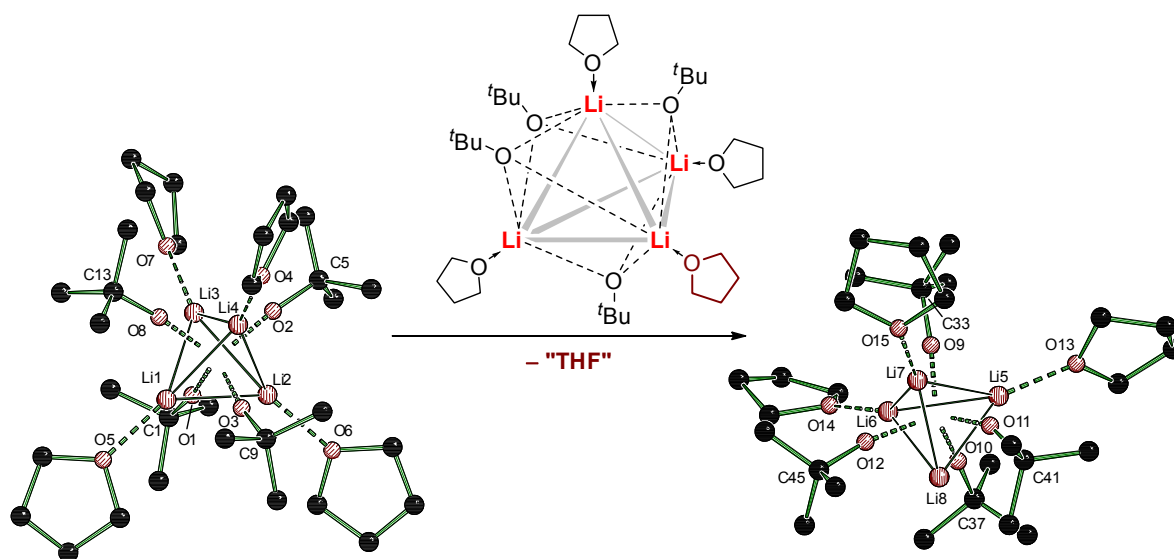


Abb. 4.101 Zusätzliche Ansichten der beiden unterschiedlichen Tetramere von **241** im Kristall (die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Das Fehlen eines vierten THF-Donors an einer Ecke des Li_4 -Tetraeders in $(t\text{-BuOLi})_4(\text{THF})_3$ wird zumindest partiell durch die Verdrehung der drei benachbarten *tert*-Butanolat-Gruppen ausgeglichen (vgl. Abb. 4.102).

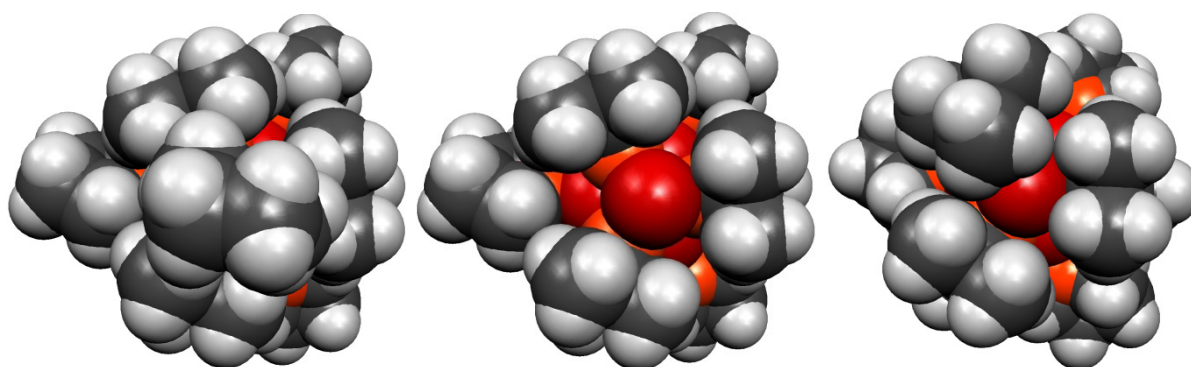


Abb. 4.102 Links: Tetramer $(t\text{-BuOLi})_4(\text{THF})_4$. Mitte: Freilegung einer Lithium-Ecke in $(t\text{-BuOLi})_4(\text{THF})_4$ durch formale Entfernung eines THF-Moleküls. Rechts: Tetramer $(t\text{-BuOLi})_4(\text{THF})_3$ (Kalottenmodelle; im mittleren und linken Fall ist die Ansicht auf die freie Lithium-Ecke gewählt). Farblegende: ● Li ● C ● O.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals charakterisierte Struktur von **241** belegt somit, dass die Koordination von THF einen deutlichen Einfluss auf den Aggregationsgrad von Lithium-*tert*-butanolat hat und die in Reinform hexamere bzw. oktamere Verbindung zu zwei tetrameren Spezies deaggregieren kann, die sich im Festkörper sogar in ihrem Gehalt an Lösungsmittel und den daraus resultierenden Koordinationsmustern leicht unterscheiden.

Tab. 4.39 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **240** und **241**.

| Verbindung | 240 | 241 |
|--|---|--|
| Empirische Formel | C ₃₂ H ₆₉ KLi ₄ O ₈ | C ₆₀ H ₁₂₈ Li ₈ O ₁₅ |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 648.73 | 1145.14 |
| Temperatur [K] | 173(2) | 173(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | Cc (9) | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| a [Å] | 20.323(4) | 16.5984(11) |
| b [Å] | 11.008(2) | 19.9307(14) |
| c [Å] | 19.747(3) | 22.0608(14) |
| β [°] | 114.64(2) | |
| Zellvolumen [Å ³] | 4015.6(12) | 7298.1(8) |
| Z | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³] | 1.037 | 1.042 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.172 | 0.07 |
| F(000) | 1800 | 2528 |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.30 x 0.30 x 0.20 | 0.30 x 0.30 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.15 – 29.23 | 2.44 – 25.00 |
| Index-Breite | -21 ≤ h ≤ 26 -12 ≤ k ≤ 15 -25 ≤ l ≤ 22 | -19 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 23 -26 ≤ l ≤ 25 |
| Gemessene Reflexe | 11924 | 25557 |
| Unabhängige Reflexe | 4162 (R _{int} = 0.0538) | 12846 (R _{int} = 0.0306) |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4162 / 2 / 421 | 12846 / 0 / 772 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.002 | 1.004 |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0467, wR2 = 0.1249 | R1 = 0.0442, wR2 = 0.0756 |
| R-Werte (sämtliche Daten) | R1 = 0.0795, wR2 = 0.1480 | R1 = 0.0986, wR2 = 0.0794 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.04(6) | 0.6(8) |
| Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.328 und -0.169 | 0.175 und -0.204 |

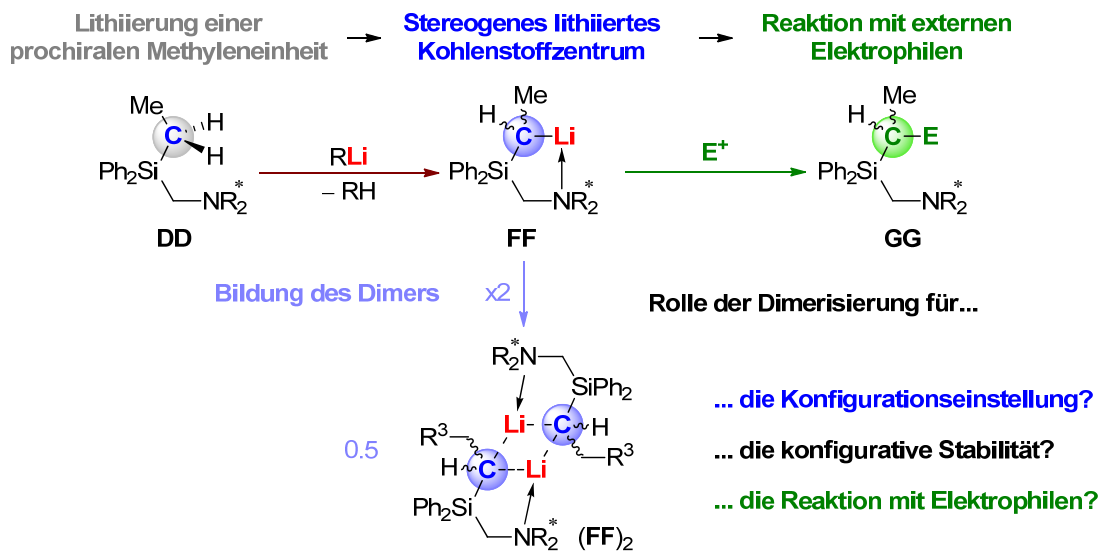
5 Zusammenfassung und Summary

5.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Struktur und Reaktivität von Alkalimetallorganen, also hochreaktiven Verbindungen, die als Basen und Nucleophile in der präparativen Chemie Anwendung finden. Auf Grund der hochpolaren Kohlenstoff–Metall-Bindung ergibt sich für sie eine reichhaltige Chemie der Strukturgebung, die von Koordinations- und Aggregationsprozessen geprägt ist und die einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der metallorganischen Spezies hat. Diese Arbeit leistet dank einer Kombination aus klassischen synthetischen Methoden und detaillierten strukturellen sowie quantenchemischen Studien einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität dieser Verbindungsklasse.

Synthese, Struktur und Reaktivität diastereomerenangereicherter silylierter Organolithiumverbindungen

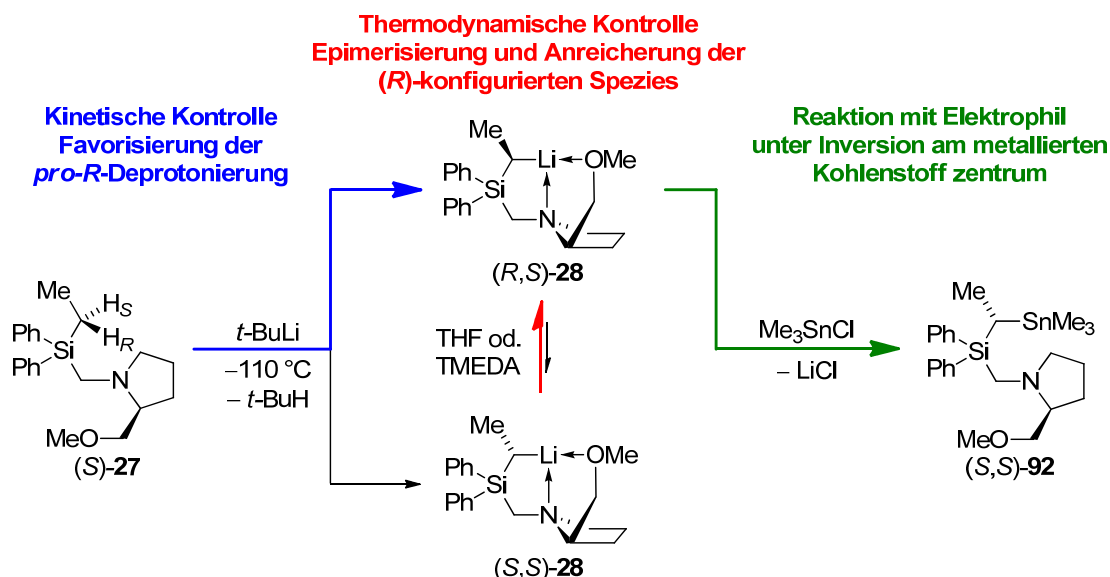
Im ersten Teil dieser Arbeit wurden der stereoselektive Aufbau und die Reaktivität lithierter stereogener Kohlenstoffzentren untersucht. In der Literatur sind zwar bereits eine Reihe monomerer Modellsysteme bekannt, jedoch existierten bisher keine detaillierten Untersuchungen zur Rolle dimerer stereochemisch angereicherter Verbindungen mit stereogenen lithierten Kohlenstoffzentren bezüglich der Selektivität der Bildung und weiteren Umsetzung mit Elektrophilen (Schema 5.1).



Schema 5.1 Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Fragestellungen zur Rolle dimerer Verbindungen für die Stereoselektivität der Reaktionen von Organolithiumverbindungen.

Deshalb wurde der stereochemische Verlauf der Transformationen eines stereochemisch angereicherten Organolithiumdimers an Hand der Deprotonierung des bereits im eigenen Arbeitskreis bekannten chiralen Ethylsilans (*S*)-**27** mit Lithiumalkylen untersucht.

Wie in Schema 5.2 dargestellt ist, kann die α -Deprotonierung von (*S*)-**27** mit *tert*-Butyllithium in Pentan bei Temperaturen von bis zu $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden. Je nach der Reaktionstemperatur des Lithierungsschritts kann hierbei nach weiterer Umsetzung mit dem Elektrophil Trimethylzinnchlorid ein Diastereomerenverhältnis von maximal 86:14 erreicht werden, dieses Verhältnis kann allerdings durch die Zugabe von koordinierenden Additiven und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf bis zu 97:3 erhöht werden.



Schema 5.2 Stereochemischer Verlauf der Deprotonierung von (*S*)-**27** mit *tert*-Butyllithium und der anschließenden Stannylierung mit Me_3SnCl .

Neben der Struktur des bereits bekannten, dimeren lithiierten Intermediat $[(R,S)\text{-28}]_2$ konnten sämtliche an der Reaktion beteiligten Spezies kristallisiert und strukturell charakterisiert werden, so dass der **stereochemische Verlauf der Reaktion komplett aufgeklärt** werden konnte (Abb. 5.1).

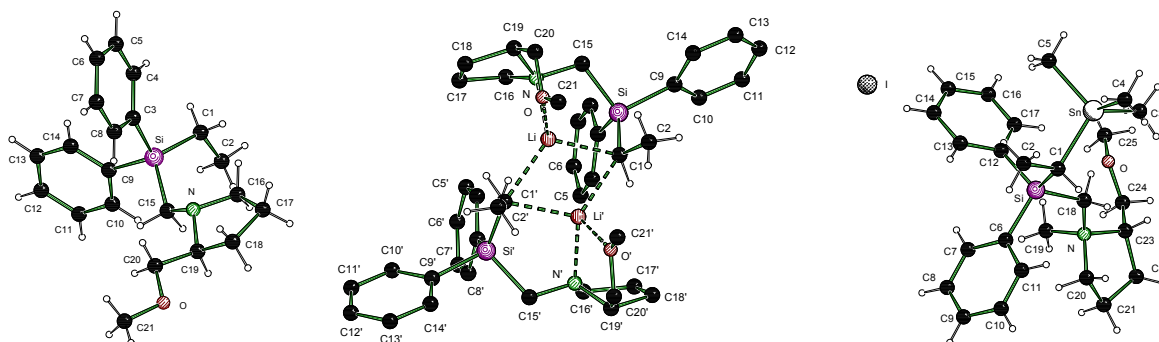


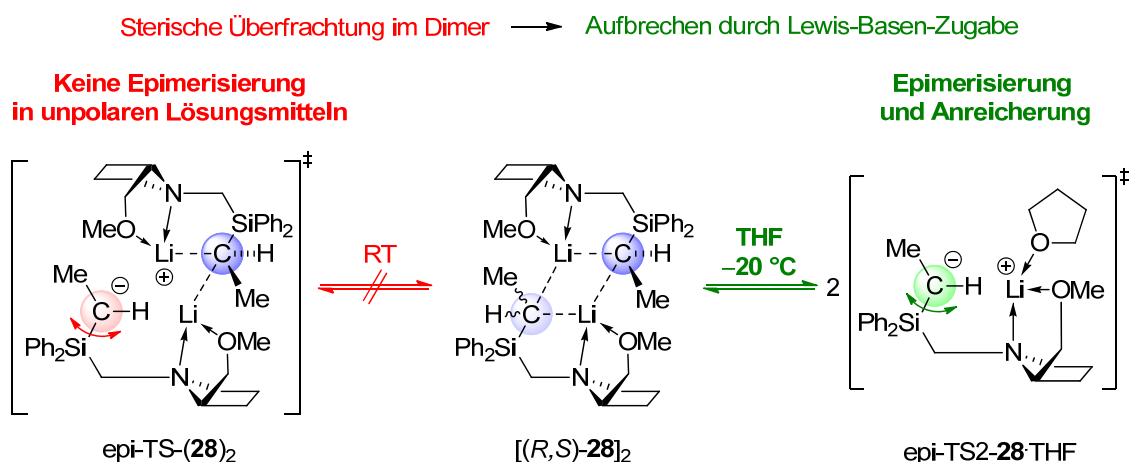
Abb. 5.1 Molekülstruktur und Nummerierungsschema (v. l. n. r.) des optisch aktiven Ethylsilans (*S*)-**27**, seines lithiierten Dimers $[(R,S)\text{-28}]_2$ und eines Derivats des Abfangprodukts, (R_N, S_C, S_C)-**94**.

Es konnte so gezeigt werden, dass das Hauptstereoisomer des bei der Deprotonierungs-/Stannylierungs-Sequenz gebildeten Produkts **92** (*S*)-Konfiguration am metallierten Kohlenstoff besitzt. In Kombination mit der bereits bekannten (*R*)-Konfiguration der

intermediären lithiierten Kohlenstoffzentren ergibt sich hieraus eine **Reaktion des Elektrophils mit der lithiierten Spezies unter Inversion** am carbanionischen Kohlenstoff.

Quantenchemische Studien konnten herangezogen werden, um die experimentell beobachteten Selektivitäten aufzuklären. So ist für das unter **kinetischen Bedingungen maximal mögliche Diastereomerenverhältnis von 86:14** der **Energieunterschied von ca. $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den beiden diastereodifferenzierenden Übergangszuständen** für die Deprotonierung an der Ethylgruppe verantwortlich, um den die Abstraktion des *pro-R*-Wasserstoffs bevorzugt ist.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die **Konfiguration der lithiierten Kohlenstoffe** der Spezies **28** in unpolaren Lösungsmitteln **selbst bei Raumtemperatur stabil** ist (Schema 5.3).



Schema 5.3 Konfigurationsstabilität und -labilität der metallierten Kohlenstoffe in Dimeren der Spezies (28)₂ in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur.

Durch Zugabe von **Lewis-basischen Additiven** wie THF oder TMEDA kann hingegen die dimere Spezies intermediär zu **monomeren Addukten** aufgebrochen werden, in denen die **Epimerisierung leichter eintreten** kann, wobei das Dimer jedoch die **thermodynamische Senke des Prozesses** darstellt.

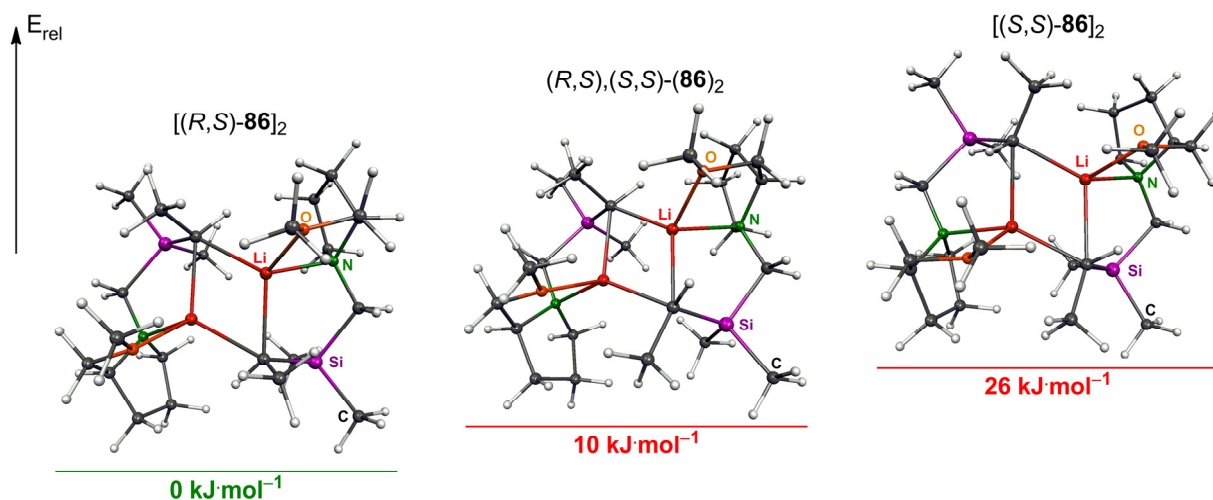


Abb. 5.2 Energieunterschiede der möglichen diastereomeren Dimere in der Modellspezies [(R,S)-86]₂.

Die **Anreicherung des homochiralen Dimers** $[(R,S)\text{-28}]_2$ liegt in den Energieunterschieden zu den beiden ebenfalls möglichen diastereomeren Spezies $[(S,S)\text{-28}]_2$ und $(R,S),(S,S)\text{-28}_2$ begründet, deren Bildung jeweils deutlich ungünstiger ist (Abb. 5.2).

Das Dimer $[(R,S)\text{-28}]_2$ kann mit Me_3SnCl **selektiv unter Inversion der Konfiguration an den metallierten Kohlenstoffzentren** reagieren, was auch mittels quantenchemischer Studien belegt werden konnte (Abb. 5.3). So liegt die Barriere für den ersten Substitutionsschritt unter Inversion am metallierten Kohlenstoff bei nur $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, für den zweiten Substitutionsschritt sogar nur noch $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Rückseitenangriff an das Dimer unter Inversion ist gegenüber der ebenfalls möglichen Spaltung zu einer monomeren Spezies und einer Substitution unter Retention am metallierten Kohlenstoff gegenüber deutlich begünstigt, so dass die Reaktion **unter milden Bedingungen sehr selektiv** ablaufen kann.

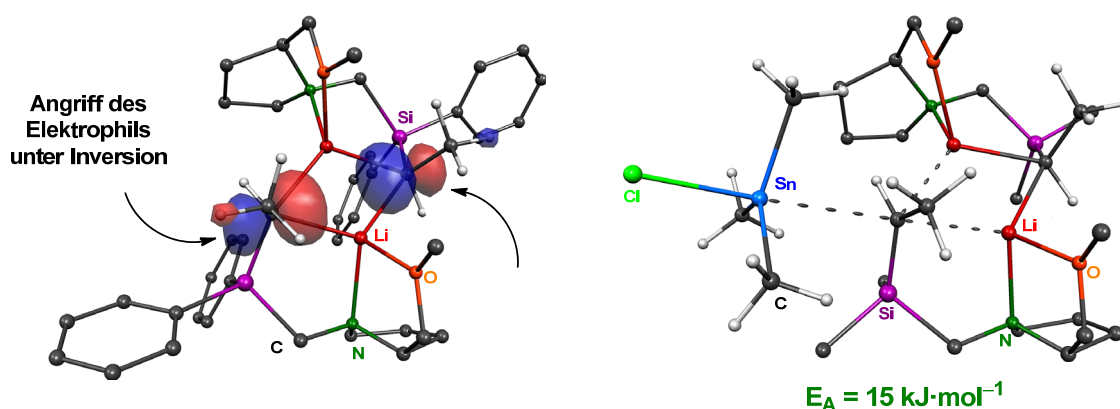


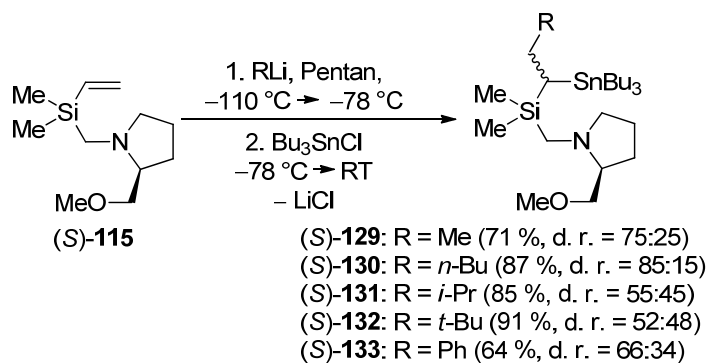
Abb. 5.3 Links: HOMO von $[(R,S)\text{-28}]_2$. Rechts: Übergangszustand und Aktivierungsenergie für die Substitution mit Me_3SnCl an der Rückseite eines carbanionischen Zentrums des Modelldimers $[(R,S)\text{-86}]_2$.

Anhand der Studien an der dimeren Verbindung $[(R,S)\text{-28}]_2$ konnte **erstmalig** gezeigt werden, dass der **Aggregationsgrad von stereochemisch angereicherten Organolithiumverbindungen** mit stereogenem metalliertem Kohlenstoffzentrum einen **wichtigen Einfluss auf den stereochemischen Verlauf** und die **beobachteten Selektivitäten** ihrer Transformationen besitzt.

Carbolithierung von chiralen Vinylsilanen

Im Folgenden wurde der synthetische Zugang zu diastereomerenangereicherten silylierten Alkyllithiumverbindungen vom Typ **FF** von Deprotonierungs- auf Additionsreaktionen ausgeweitet. Bereits in der Diplomarbeit konnte an achiralen Modellsystemen gezeigt werden, dass die Carbolithierung von geeignet funktionalisierten Vinylsilanen, also die Addition eines Lithiumalkyls an eine silylierte Doppelbindung unter milden Reaktionsbedingungen, einen eleganten Zugang zur Darstellung silylierter Alkyllithiumverbindungen darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Route auf chirale Vinylsilane ausgeweitet und die stereoselektive Carbolithierung untersucht. Das chiral modifizierte Vinylsilan (*S*)-**115** reagiert bereits bei Temperaturen von bis zu $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ mit zugesetzten, kommerziell erhältlichen Alkyllithiumreagenzien unter Addition an die

Vinylfunktion. Auf diesem Weg konnte für die vollständige Reihe der Addition von Methyllithium, *n*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, *tert*-Butyllithium und Phenyllithium die Carbolithiierungsprodukte strukturell charakterisiert werden. In Analogie zum lithiierten Ethylsilan [(*R,S*)-**28**]₂ liegen diese Verbindungen im Festkörper als Dimere mit definierten Konfigurationen an den beiden stereogenen lithiierten Kohlenstoffen vor (Schema 5.4).



Schema 5.4 Links: Carbolithiierung und anschließende Stannylierung des chiralen Vinylsilans (S)-**115**. Rechts: Zentrales Strukturmotiv der dimeren Carbolithiierungsprodukte.

Die Umsetzung der Carbolithiierungsprodukte mit Tributylzinnchlorid unter kinetischen Bedingungen zeigte, dass die **Stereoselektivität der Abfangreaktion entscheidend vom Organolithiumreagenz abhängt**, das während der **Carbolithiierung** verwendet wurde. Während bei Verwendung von *n*-Butyllithium beispielsweise die anschließende Abfangreaktion mit einem Diastereomerenverhältnis von 85:15 in der gebildeten stannylierten Verbindung (S)-**130** unter merklicher Anreicherung verläuft, verläuft die analoge Umsetzung der *tert*-Butyl-substituierten Verbindung (S)-**127** zum Stannan (S)-**132** nahezu ohne Stereoselektivität (d. r. = 52:48). Selbst wenn das Carbolithiierungsprodukt [(*R,S*)-**127**]₂ hoch diastereomerenangereichert in kristalliner Form in Abfangreaktionen mit Zinnhalogeniden umgesetzt wurde bzw. zuvor unter thermodynamischen Bedingungen im Beisein von THF einer Epimerisierung unterzogen wurde, konnte nach Umsetzen mit Bu₃SnCl keine Anreicherung eines Stereoisomers im Abfangprodukt beobachtet werden. Quantenchemische Rechnungen konnten hierbei in Kombination mit der aufgeklärten Molekülstruktur von [(*R,S*)-**127**]₂ einen Erklärungsansatz liefern. So führt der zusätzliche sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe im Seitenarm dazu, dass die Barriere für den Rückseitenangriff des Elektrophils am carbanionischen Kohlenstoffzentrum unter Inversion deutlich ansteigt – während der Energieaufwand für das Aufbrechen des Dimers durch das Elektrophil unter Retention der Konfiguration absinkt. Es kommt also zum **Ablaufen zweier konkurrierender Mechanismen** mit entgegengesetzter Stereoselektivität, was in einer nahezu vollständigen Aufhebung der Stereomerenanreicherung bei der Reaktion mit dem Elektrophil führt (Abb. 5.4).

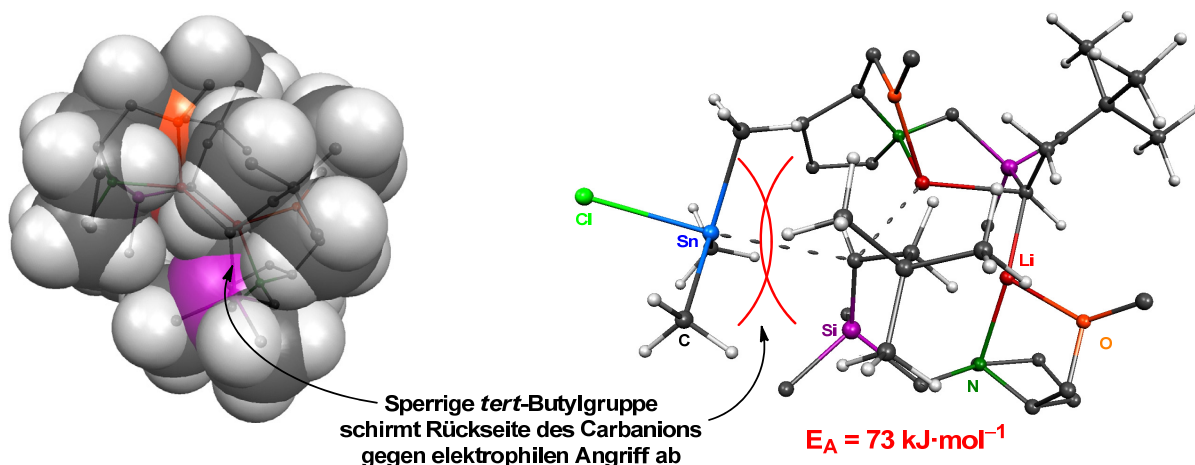
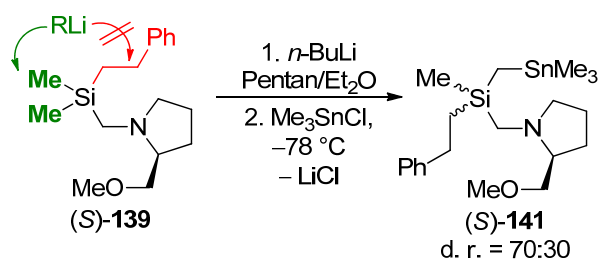


Abb. 5.4 Links: Kalottenmodell des Dimers $[(R,S)\text{-127}]_2$. Rechts: Übergangszustand und Aktivierungsbarriere der Substitution von $[(R,S)\text{-127}]_2$ mit Me_3SnCl unter Inversion.

Im Gegensatz zu vergleichbaren Umsetzungen von stereochemisch hoch angereicherten monomeren Organolithiumverbindungen, in denen große Substituenten am stereogenen metallierten Kohlenstoffzentrum im Allgemeinen für einen höheren Grad an Selektivität ihrer Transformationen sorgen, führt das Beispiel von $[(R,S)\text{-127}]_2$ eindrucksvoll vor Augen, dass eine **Zunahme des sterischen Anspruchs in einer dimeren Spezies** im Gegensatz zum Monomer sogar schlimmstenfalls in einer **kompletten Aufhebung der Stereoselektivität** in der Abfangreaktion resultiert.

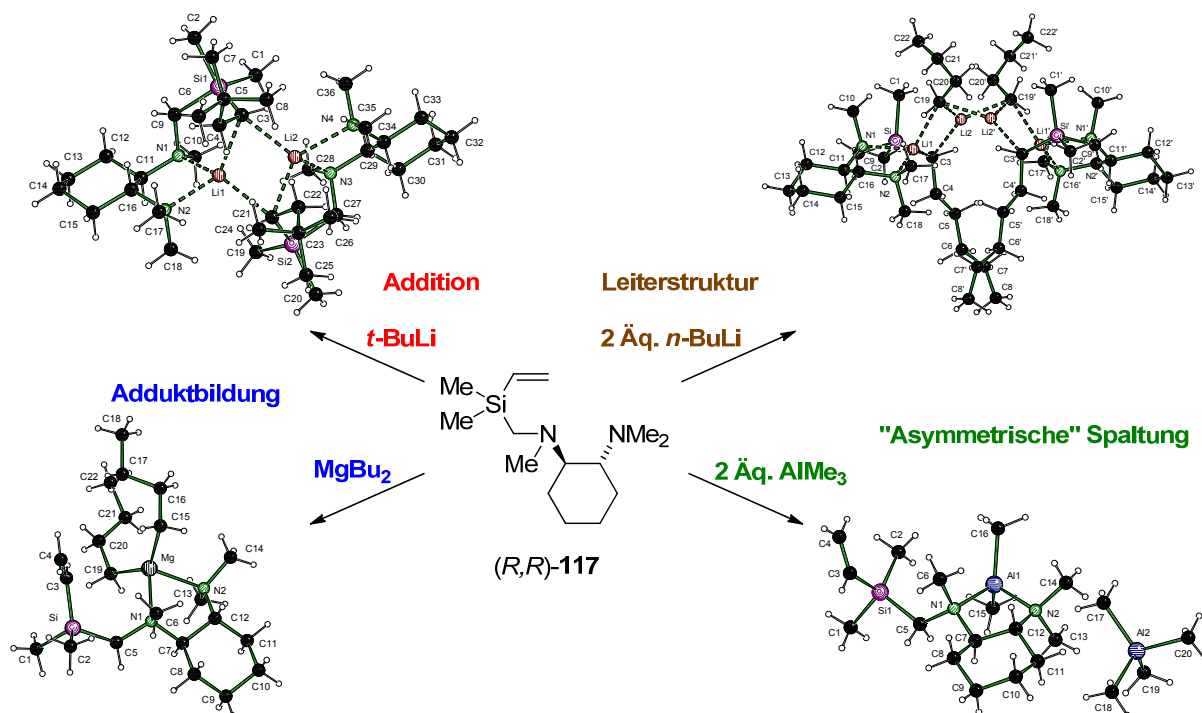
Das durch Carbolithierung mit Phenyllithium erhaltenen chirale Phenethylsilan (*S*)-**139** konnte im Folgenden erfolgreich einer erneuten Lithiierung unterworfen werden; diese verlief jedoch **nicht an der aciden Benzyllposition** der Phenethyl-Seitenkette, sondern **selektiv an den Si-ständigen Methylgruppen**. Das Produkt der Lithiierung konnte als Dimer strukturell charakterisiert werden; insgesamt verlief die Deprotonierung und anschließende Stannylierung der beiden diastereotopen Methylgruppen mit einem Diastereomerenverhältnis von 70:30 (Schema 5.5).



Schema 5.5 Links: Lithiierung des Phenethylsilans (*S*)-**139**: Selektive Deprotonierung der Si-ständigen Methylgruppen an Stelle der Phenethyl-Einheit. Rechts: Struktur des lithiierten dimeren Intermediats $[(S)\text{-140}]_2$.

Am Beispiel des chiralen Vinylsilans (*R,R*)-**117** konnte desweiteren aufgezeigt werden, wie verschiedene Metallalkyle mit einem funktionalisierten Vinylsilan reagieren (Schema 5.6): Mit der hochreaktiven Alkylolithiumverbindung *tert*-Butyllithium geht (*R,R*)-**117** in Analogie zu den

oben beschriebenen SMP-substituierten Analoga die Carbolithierung der Vinylgruppe zum dimeren Additionsprodukt $[(R,R,R)\text{-143}]_2$ ein. Das sterisch weniger anspruchsvolle *n*-Butyllithium wird ebenfalls addiert, allerdings baut das entstehende Carbolithierungsprodukt mit überschüssigem, freien Lithiumalkyl die **Leiterstruktur** $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ auf. Mit dem weniger reaktiven Dibutylmagnesium wurde bei tiefen Reaktionstemperaturen **keine Carbomagnesierung des Vinylsilans** festgestellt; stattdessen konnte das **Addukt** $[(R,R)\text{-117}\cdot\text{MgBu}_2]$ isoliert werden, welches sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen als stabil herausstellte.



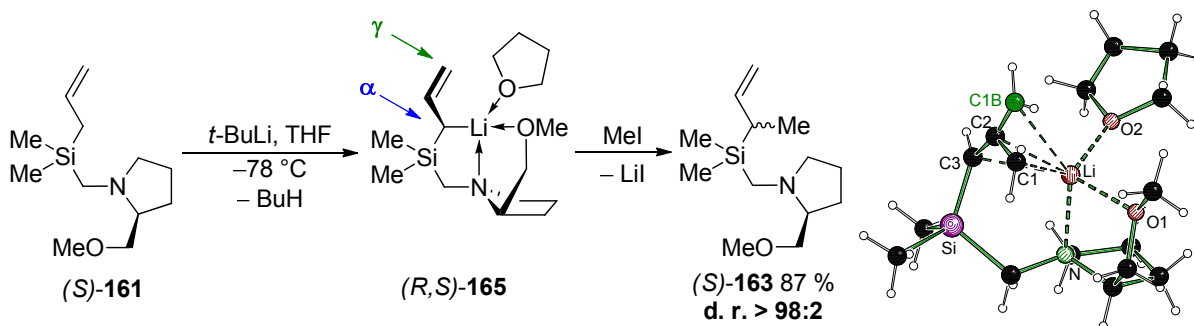
Schema 5.6 Unterschiedliche Chemoselektivitäten der Reaktion von $(R,R)\text{-117}$ mit verschiedenen Metallalkylen und gebildete Strukturen der Produkte und Addukte.

Mit Trimethylaluminium konnte hierbei sogar eine „**asymmetrische Spaltung**“ des Metallalkyls durch den Diaminseitenarm des Vinylsilans erreicht werden, dessen salzartiges Produkt $(R,R)\text{-144}$ eine **kationische, diaminstabilisiertes Dimethylaluminium-** sowie **eine anionische Tetramethylaluminatspezies** enthält. Diese Reaktion war in der Literatur bisher nur für Aluminiumhalogenide bekannt, jedoch nicht für Triorganoaluminiumverbindungen.

Lithierung eines chiralen Allylsilans

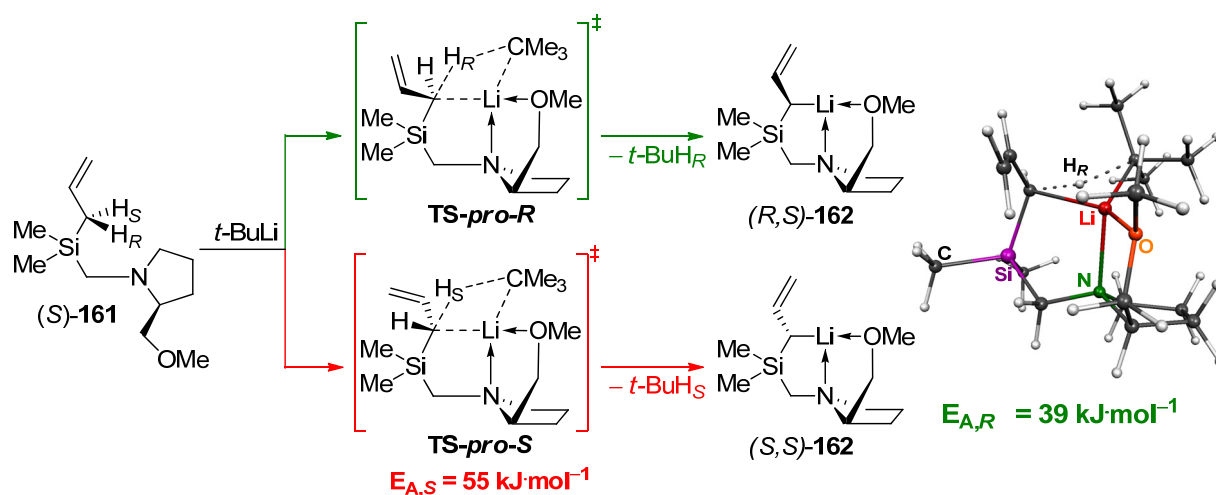
Die Deprotonierung des optisch aktiven Allylsilans $(S)\text{-161}$ wurde zwar bereits in der Literatur beschrieben, allerdings konnten keine Aussagen über den stereochemischen Verlauf oder die Struktur der Zwischenstufe getroffen werden. Deshalb war die Studie der Lithierung von $(S)\text{-161}$ ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit. Hierzu wurde zunächst die Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium in THF vorgenommen und im Anschluss mit Iodmethan umgesetzt. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass die Reaktion bezogen auf die Bildung des α -Isomers mit

einer hohen Stereoselektivität von >98:2 verläuft. Daneben wird allerdings mit ca. 13 % Anteil auch das γ -Isomer als nicht nennenswert angereichertes *cis/trans*-Gemisch gebildet (Schema 5.7).



Schema 5.7 Links: Lithierung von (S)-171 in THF und Selektivität der anschließenden Umsetzung mit Iodmethan. Rechts: Struktur des lithiierten Intermediats (R,S)-165.

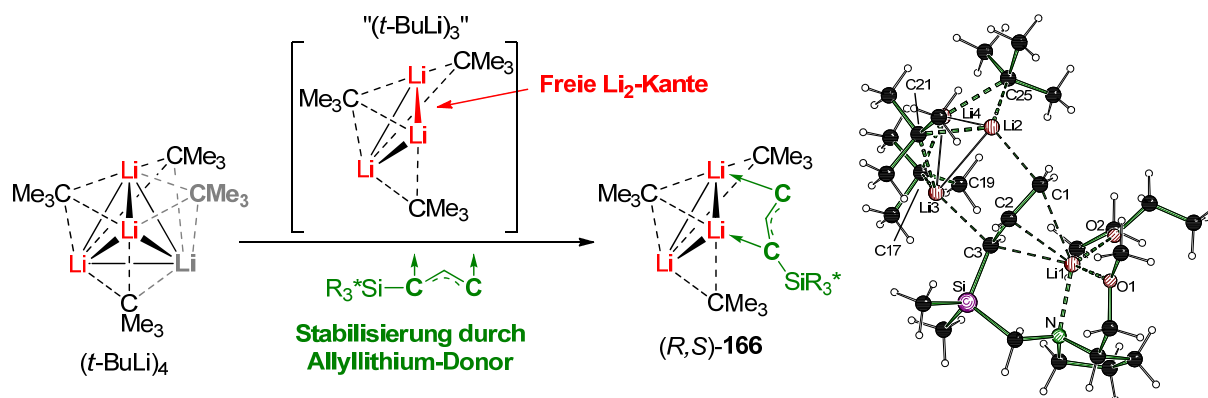
Die Struktur des lithiierten Intermediats konnte als THF-Addukt (R,S)-165-THF aufgeklärt werden. In der **monomeren Struktur** liefert bereits die Existenz einer Fehlordnung der Allyleinheit (*cisoid* : *transoid* ca. 70:30) einen Grund für die nicht einheitliche γ -Selektivität der weiteren Reaktion mit dem Elektrophil. Quantenchemische Studien konnten zur **Bestätigung der experimentellen Befunde** herangezogen werden: So läuft die Deprotonierung kinetisch kontrolliert unter bevorzugter Deprotonierung des *pro-R*-Protons der Allylposition ab. Der entsprechende Übergangszustand ist um $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber dem zum anderen Stereoisomer führenden begünstigt, worin die **außerordentlich hohe α -Stereoselektivität der Deprotonierung** begründet liegt (Schema 5.8).



Schema 5.8 Quantenchemische Studien: Energien für die günstigsten Übergangszustände der α -Deprotonierung von (S)-161 durch *tert*-Butyllithium für beide Stereoisomere.

Weiterhin konnten die quantenchemischen Studien belegen, dass die Selektivität der Konfigurationseinstellung am β -Kohlenstoff unter identischen Bedingungen deutlich geringer ausfällt, was die **geringe *cis/trans*-Selektivität in der Bildung des γ -Produkts** erklärt.

Die freie Rückseite der Allyleinheit des lithiierten Bausteins (*R,S*)-**162** konnte im Folgenden erfolgreich auf ein weiteres lithiumorganisches Fragment übertragen werden. So führte die Lithiierung von (*S*)-**161** mit einem Überschuss *tert*-Butyllithium in Et₂O zur Bildung des Aggregats (*R,S*)-**166**: Diese Verbindung beinhaltet das neuartige Strukturmotiv einer Allyllithiumeinheit, deren Rückseite die Li₂-Kante eines *tert*-Butyllithium-Trimers überbrückt und stabilisiert (Schema 5.9).



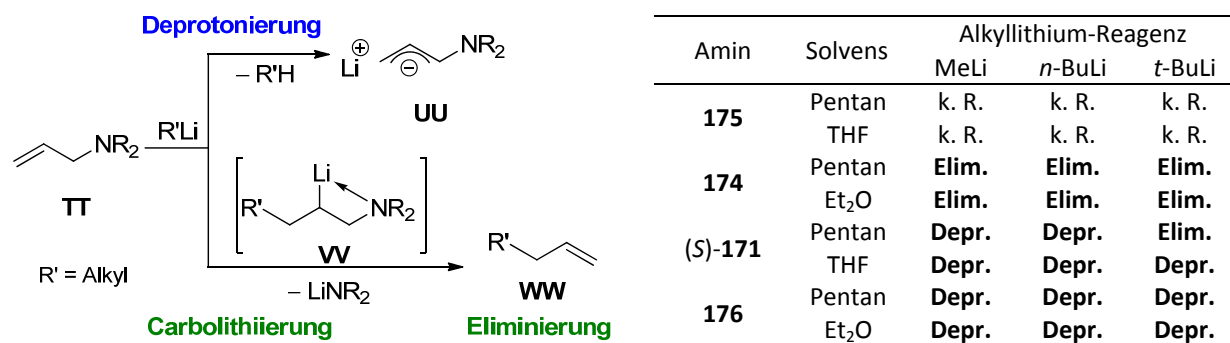
Schema 5.9 Bildung des stabilisierten *tert*-Butyllithium-Trimers [(*R,S*)-**166**].

(*R,S*)-**166** stellt somit erst die zweite Verbindung überhaupt dar, in der ein einfaches Lithiumalkyl wie ***tert*-Butyllithium als Trimer stabilisiert** werden konnte. Das Aggregat bietet somit einen **neuen Einblick in die Deaggregation von Alkyllithium-Grundkörpern** durch die Zugabe von externen Donoren. Die Verbindung stellt außerdem ein wichtiges Modellsystem für die **Aggregatbildung von bereits lithiierten Substraten mit überschüssigen Alkyllithiumbasen** und somit z. B. für Zwischenstufen im Ablauf von Dilithierungen dar.

Reaktivität lithiiertes Allylamine

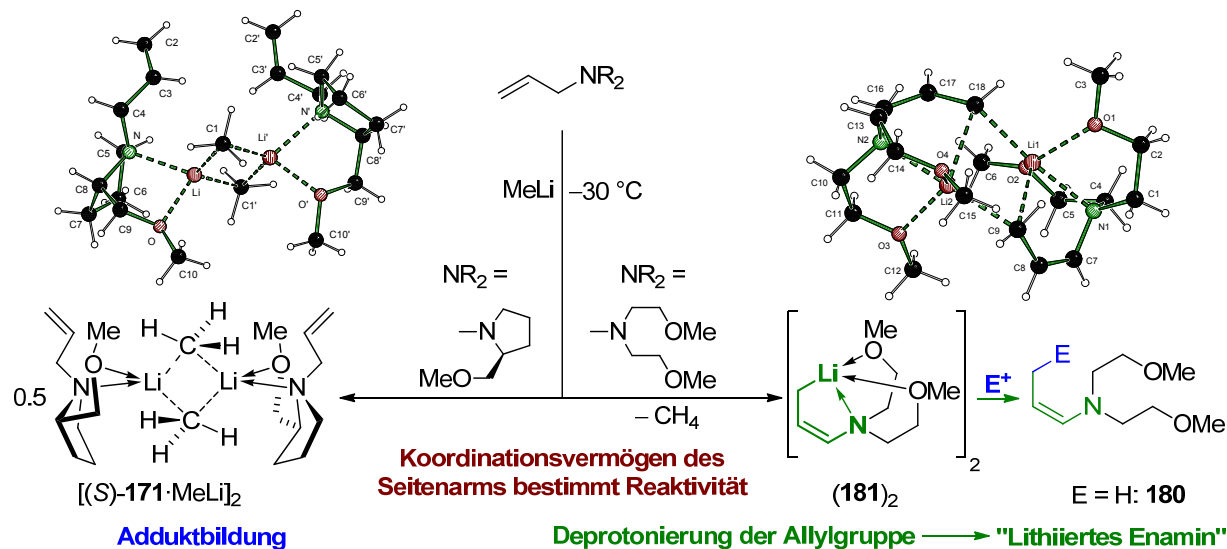
Neben der Lithiierung eines Allylsilans wurde die Reaktivität von Stickstoff-substituierten Allylsystemen gegenüber Lithiumalkylen untersucht: Die Einflüsse auf die Chemoselektivität der Metallierung von Allylaminen durch Alkyllithiumreagenzien konnte hierbei an Hand einer Reihe von Beispielen beleuchtet werden: Es zeigte sich hierbei, dass die unterschiedlich substituierten Allylamine **174**, **175**, (*S*)-**171** und **176** je nach Koordinationsvermögen ihres Amin-Seitenhenkels sowie des eingesetzten Lösungsmittels und Lithiumalkyls unterschiedliche Chemoselektivitäten aufweisen. Wie in Schema 5.10 dargestellt, erweist sich das nominell zweizählige, Piperazyl-substituierte Allylamin **175** sowohl in Pentan als auch in THF als unreaktiv gegenüber Methyllithium, *n*- sowie *tert*-Butyllithium. Das entsprechende Piperidyl-substituierte Analogon **174** hingegen geht sowohl in Pentan als auch in Et₂O eine Reaktion mit den Lithiumalkylen ein. Es kommt zu einer Kaskade aus der Addition des Lithiumalkyls an die Doppelbindung des Allylamins gefolgt vom Zerfall der intermediär gebildeten β -Aminoalkyllithiumspezies unter Freisetzung eines Alkens und Lithiumpiperidids. Das dreizählige Amin **176** hingegen wird sowohl in Et₂O als auch in Pentan von allen drei eingesetzten Lithiumorganyle deprotoniert. Das zweizählige, optisch aktive

Allylamin (*S*)-**171** zeigt im polaren Lösungsmittel THF eine vergleichbare Reaktivität gegenüber Lithiumalkylen, auch hier kommt es selektiv zur Deprotonierung der Allylgruppe. Wird an Stelle von THF jedoch Pentan verwendet und kommt das hochreaktive *tert*-Butyllithium zum Einsatz, so kommt es in Analogie zum einzahnigen Allylamin **174** zu einer Additions-/Eliminierungskaskade (Schema 5.10).



Schema 5.10 Unterschiedliche beobachtete Chemoselektivitäten der Reaktion verschiedener Allylamine mit Lithiumalkylen in Abhängigkeit vom Amin-Seitenhenkel und dem verwendeten Lösungsmittel.

Die beobachtete Verschiebung der Chemoselektivität kann mit der unterschiedlichen Polarität der verwendeten Reaktionsmedien und der damit einhergehenden Deaggregationsvermögen korreliert werden: Anzahl und Anordnung der Koordinationsstellen diktiert, inwiefern das Lithiumalkyl der reaktiven Allylgruppe nahekommt und was für eine Reaktion es eingehen kann (vgl. Schema 5.11).



Schema 5.11 Unterschiedliche Produkte der Umsetzung zweier Allylamine mit Methyllithium: Das dimere Addukt des optisch aktiven Allylamins [(*S*)-**171**·MeLi]₂ (links) und das ebenfalls dimere Produkt der Deprotonierung der Allyleinheit, (**181**)₂ (rechts).

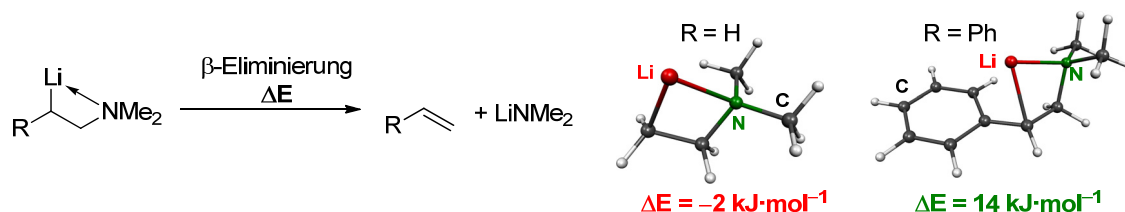
Dies konnte auch an Hand der Umsetzung von Methyllithium mit den zwei Aminen (*S*)-**171** sowie **176** demonstriert werden: Mit dem zweizahnigen Amin (*S*)-**171** konnte bei einer Reaktionstemperatur von maximal -30 °C das dimere Methyllithiumaddukt [(*S*)-**171**·MeLi]₂

als **erstes Beispiel eines *N,O*-Donor-stabilisierten Methyllithiumdimers** isoliert und strukturell charakterisiert werden.

Mit dem reaktiveren, dreizähligen Allylamin **176** konnte unter identischen Reaktionsbedingungen bereits die Allylgruppe unter Bildung der ebenfalls dimeren Aminoallyllithiumspezies $(\mathbf{181})_2$ beobachtet werden. Die *cis*-Geometrie der lithiierten Allylgruppe, die in $(\mathbf{181})_2$ vorliegt, kann auch als „lithiiertes“ Enamin angesehen werden und liefert die **Erklärung für die Beobachtung der hohen γ_{cis} -Selektivität** bei der weiteren Umsetzung mit Elektrophilen.

Studien zum Aufbau β -metallierter Phenethylaminderivate

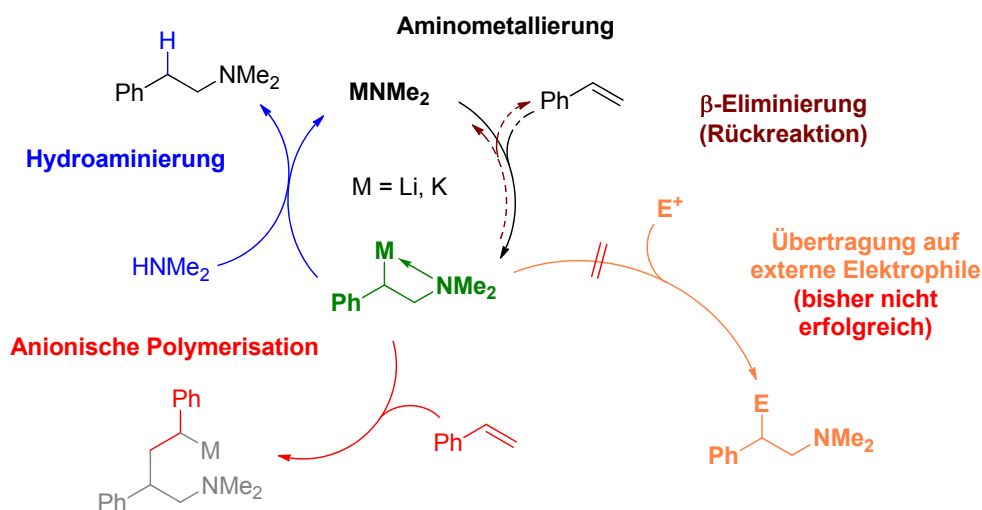
Ein weiteres zentrales Forschungsgebiet dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung β -metallierter Amine. Die Stabilisierung dieser Spezies gegenüber der Zersetzung durch β -Eliminierung wie oben beschrieben war hierbei ein wichtiges Ziel, um eine Studie bzw. Strukturaufklärung überhaupt erst zu ermöglichen: Die Tendenz zur sofortigen Zersetzung mittels β -Eliminierung hatte bisher die Untersuchung stark polarer β -metallierter Amine unmöglich gemacht. Bereits in grundlegenden quantenchemischen Vorstudien konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass erst ein **zusätzlicher, stabilisierender α -Substituent am metallierten Kohlenstoffzentrum** – wie z. B. ein **Phenylsubstituent** – **β -metallierte Amine ausreichend stabilisieren** sollte, um eine Isolierung dieser Verbindungen überhaupt möglich zu machen (Schema 5.12). Auf Grund der Bedeutung des Phenethylamin-Grundgerüsts für zahlreiche pharmakologisch bedeutende Verbindungen wurde deshalb die Metallierung des Grundkörpers Phenethylamin untersucht.



Schema 5.12 Vergleich der Stabilität von β -lithiertem Ethyldimethylamin und Phenethyldimethylamin gegenüber Eliminierung.

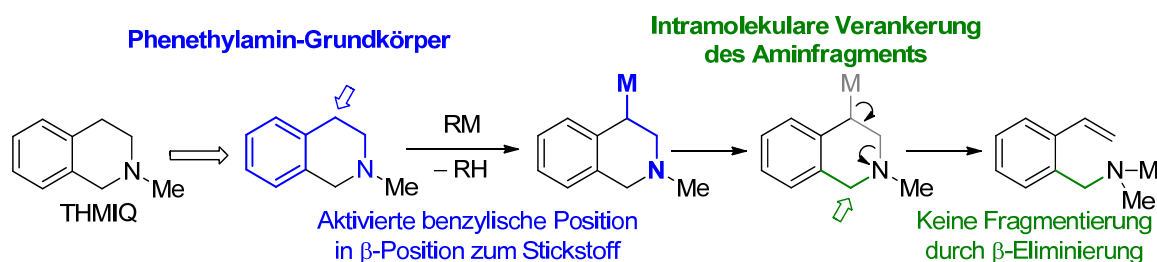
Zunächst wurde deshalb in Analogie zu den eingangs vorgestellten Carbolithiierungsexperimenten die Schlosser-Basen-vermittelte Aminometallierung von Styrol untersucht, um auf atom-ökonomische Weise metallierte Phenethylamin-Derivate zu generieren. Hierbei zeigte sich allerdings, dass zum einen schon vergleichsweise geringe Abweichungen in den Reaktionsbedingungen die kontrollierte Addition des Metallamids an Styrol verkomplizierten bzw. unbrauchbar machten und so beispielsweise nur in der unkontrollierten Polymerisation des Alkens resultierten. Zum anderen stellte sich heraus, dass die stöchiometrische Erzeugung des metallierten Primärprodukts der Addition, des gewünschten β -metallierten Phenethylamins, nicht möglich war und somit auch dessen Übertragung auf externe Elektrophile scheiterte. Letztendlich konnte somit nur eine

basenvermittelte Hydroaminierung von Styrol durch das System $n\text{-BuLi}/\text{HNR}_2/t\text{-BuOK}/\text{THF}$ entwickelt und optimiert werden, ohne dass jedoch eine β -Funktionalisierung realisiert werden konnte (Schema 5.13).



Schema 5.13 Nebenreaktionen und Probleme bei der Aminometallierung von Styrol.

Deshalb wurde an Stelle der Addition eines Metallamids an eine olefinische Komponente die Deprotonierung eines bereits bestehenden Phenethylamin-Grundkörpers durch eine entsprechende metallorganische Base untersucht. Als Modellsystem wurde hierfür zunächst Tetrahydromethylisochinolin (THMIQ, **194**) identifiziert, dessen Lithiierung zwar bereits literaturbekannt, jedoch nicht weiter durch strukturelle oder quantenchemische Untersuchungen untermauert war. Als bicyclisches Phenethylaminderivat war THMIQ auf Grund der daraus resultierenden Stabilisierung gegenüber der β -Eliminierung prädestiniert.



Schema 5.14 THMIQ als Modellsystem für den Aufbau stabilisierter β -metallierter Amine.

Im Folgenden konnte so durch die gezielte Umsetzung von THMIQ mit $n\text{-BuLi}/\text{TMEDA}$ und Kristallisation der resultierenden Spezies erstmals die Struktur eines eliminierungs-stabilen, β -lithiierten Amins aufgeklärt werden.

In Analogie dazu konnte durch Verwendung der **bimetallischen Schlosser-Basen-Gemische** $n\text{-BuLi}/t\text{-BuONa}$ bzw. $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ die entsprechenden Natrium- und Kaliumderivate des β -deprotonierten THMIQs als THF-Solvate charakterisiert werden. Während das Natriumderivat als monomere Verbindung durch zusätzliche Koordination von drei THF-Molekülen stabilisiert wird, bildet die analoge Kaliumverbindung durch intermolekulare Kalium- π -Wechselwirkungen ein Koordinationspolymer aus. Es gelang somit am Beispiel des THMIQ-

Grundkörpers, **die vollständige Reihe** der Benzyl-derivate der ersten drei Alkalimetalle als **erste Vertreter β -metallierter Phenethylamine strukturell zu charakterisieren** (Abb. 5.5).

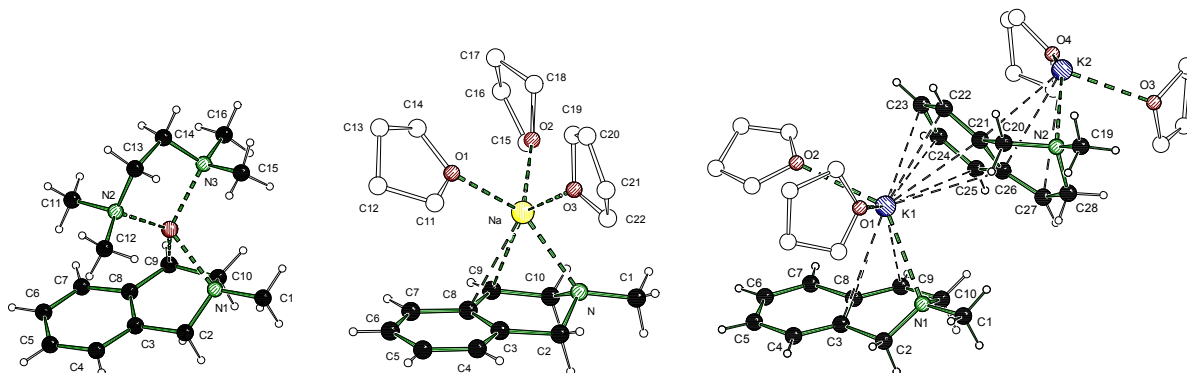


Abb. 5.5 Im Rahmen dieser Arbeit erstmals aufgeklärte Strukturen der β -metallierten Derivate des Grundkörpers THMIQ: V. l. n. r. : **[195·TMEDA]**, **[206·(THF)₃]** und **[205·(THF)₂]_∞**.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen zur Reaktivitätssteigerung bei Einsatz der Schlosser-Base konnte im Folgenden mit Hilfe dieser **erfolgreich die β -Deprotonierung** von **Phenethylamin 190** durchgeführt werden, ohne dass es hierbei zu einer β -Eliminierung der metallierten Spezies kam: *n*-BuLi/*t*-BuONa bzw. *n*-BuLi/*t*-BuOK ermöglichten die **selektive, milde β -Metallierung** von **190** bereits bei -78°C innerhalb kurzer Zeit. Literaturbekannte Reaktionen mit reinen alkyllithiumbasierten Basen resultieren erst bei deutlich höheren Temperaturen in einer β -Lithiierung von **190** unter sofortigem Zerfall der metallierten Spezies. Das resultierende Kaliumderivat des β -deprotonierten Phenethylamins konnte an Hand zweier unterschiedlicher Koordinationspolymere strukturell charakterisiert und seine Existenz in Lösung auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 5.6).

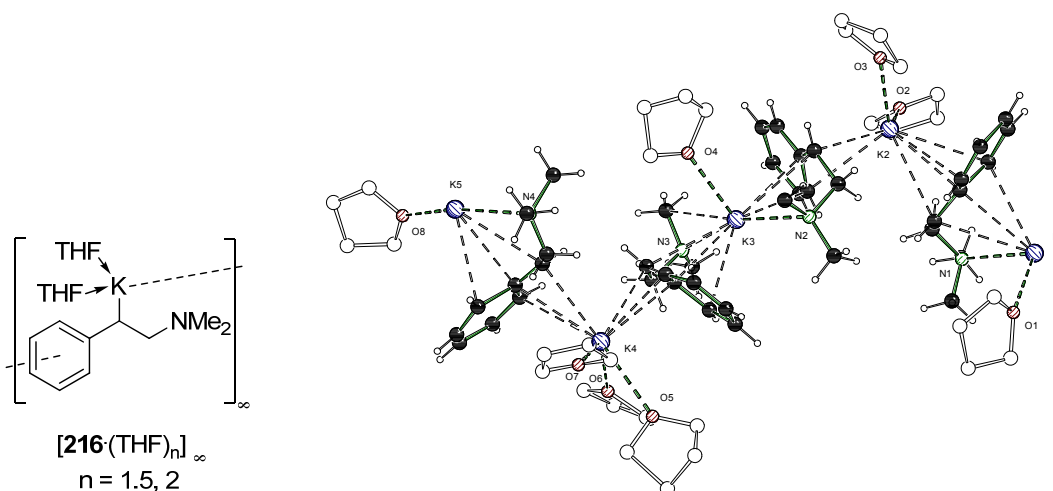
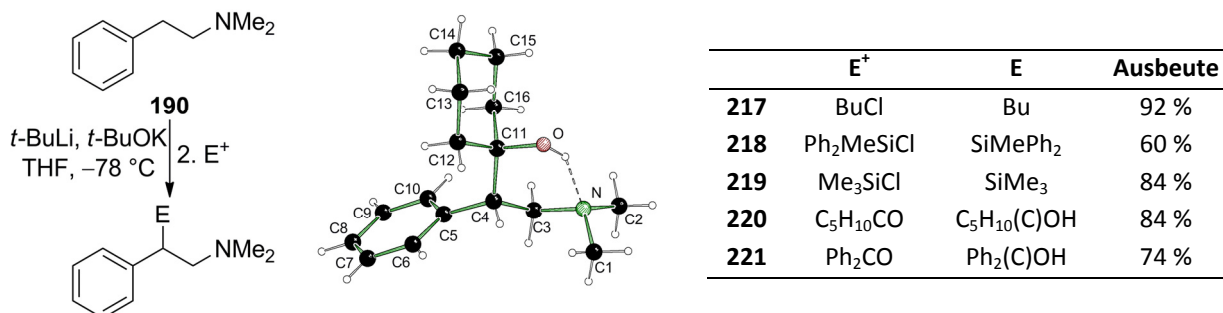


Abb. 5.6 Ausschnitt aus der Struktur des Koordinationspolymers **[216·(THF)₂]_∞**, das das resultierende stabilisierte Phenethylamin-Anion enthält.

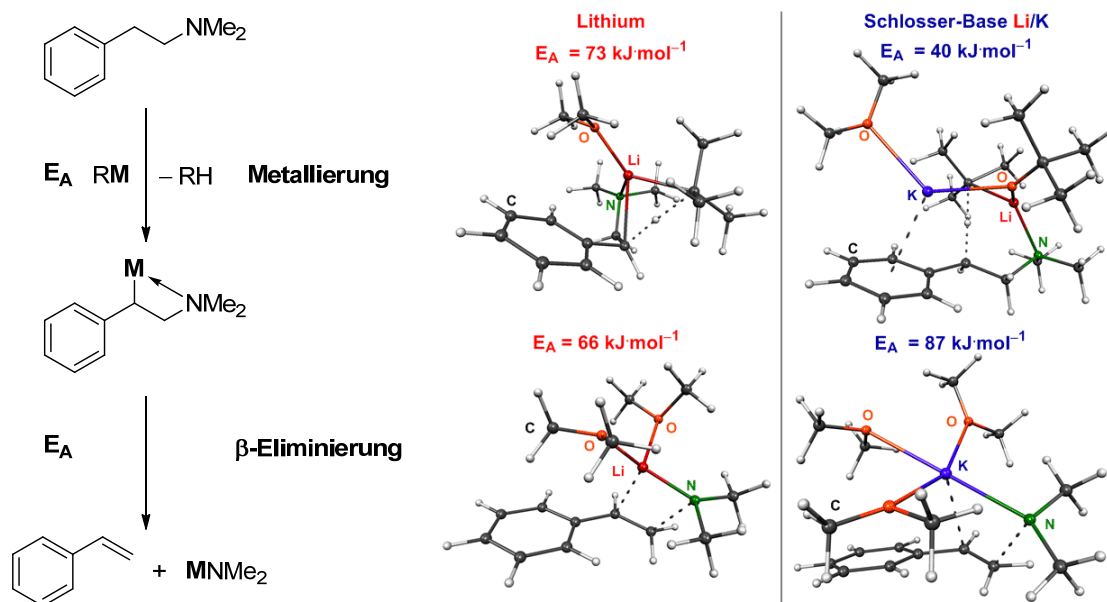
Die β -metallierte Phenethylamin-Einheit konnte im Anschluss **in guten bis exzellenten Ausbeuten auf verschiedene Elektrophile übertragen** werden. So konnte beispielsweise

Verbindung **220**, ein Derivat des zugelassenen Antidepressivums Venlafaxin, durch die direkte Umsetzung mit Cyclohexanon erhalten werden (Schema 5.15).



Schema 5.15 Links: Metallierungs-/Funktionalisierungssequenz ausgehend von **190**. Mitte: Molekülstruktur des β -funktionalisierten Derivats **220**. Rechts: Ausbeuten der Funktionalisierungssequenz mit unterschiedlichen Elektrophilen.

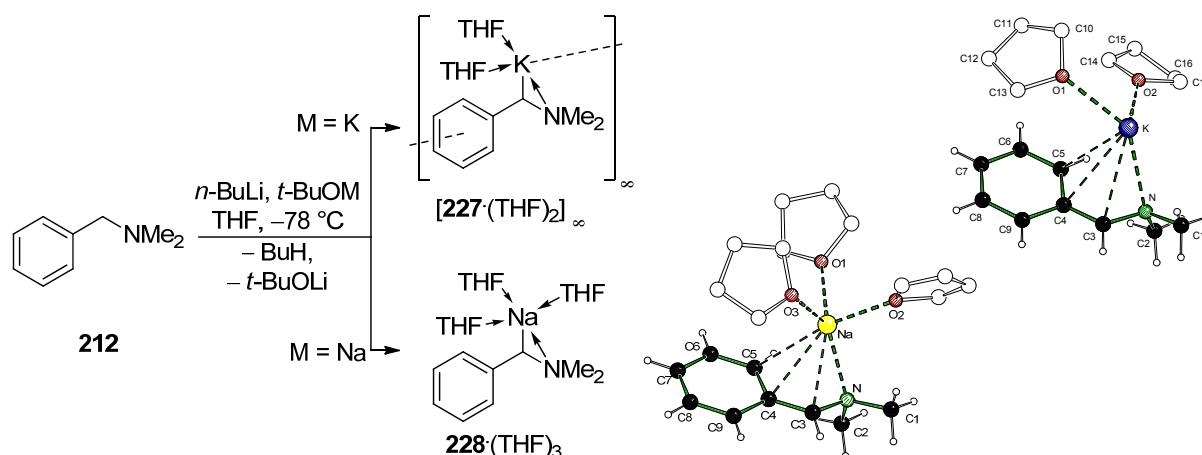
Quantenchemische Studien konnten herangezogen werden, um die **Rolle des bimetallichen Schlosser-Basen-Gemischs** zum einen für die **erhöhte Reaktivität** bei der Erzeugung des Phenethylamin-Anions sowie darüber hinaus bei dessen **Stabilisierung** aufzuklären. Zum einen **senkt die Koordination der π -Fläche im Edukt an das weichere Kalium-Kation drastisch die Barriere** für die Abstraktion des benzyliischen Protons, zum anderen wird durch die selektive Ausbildung einer Benzylkaliumspezies im Produkt dessen **Stabilität gegenüber der Eliminierung erhöht**, so dass es mit externen Elektrophilen umgesetzt werden kann (Schema 5.16).



Schema 5.16 Oben: Übergangszustände und Aktivierungsenergien der Deprotonierung von **190** durch $t\text{-BuLi}$ (links) und $t\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ (rechts). Unten: Übergangszustände und Aktivierungsenergien der β -Eliminierung aus einer Lithium- (links) und einer Kaliumspezies (rechts) des metallierten Phenethylmethylamin-Bausteins.

Auch am Beispiel von Benzylmethylamin (**212**) konnte die **Reaktivitätssteigerung und Beeinflussung der Regioselektivität** von Metallierungen durch Verwendung von **Schlosser-**

Basen-Gemische demonstriert werden. So konnte Benzyl dimethylamin **212** in THF bereits bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ bzw. $n\text{-BuLi}/t\text{-BuONa}$ selektiv an der Benzylposition deprotoniert werden. Es gelang außerdem, die Struktur der metallierten Intermediate der Umsetzung beider Basen-Gemische aufzuklären. Auch hier resultierte je nach eingesetztem Alkoholat jeweils selektiv die Benzylnatrium- bzw. Benzylkaliumverbindung, die erstmals strukturell charakterisiert werden konnten. In Analogie zu den entsprechenden THMIQ-abgeleiteten Benzylmetall-Verbindungen handelt es sich bei $[\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3]$ um das monomere Tris-THF-Solvat der Benzylnatriumverbindung, während die Benzylkaliumverbindung $[\mathbf{227}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$ als Koordinationspolymer vorliegt (Schema 5.17).



Schema 5.17 Struktur von $[\mathbf{227}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$ und $[\mathbf{228}\cdot(\text{THF})_3]$, den vom Amin **212** abgeleiteten, durch Deprotonierung mit der Schlosser-Base erhaltenen Benzylmetallverbindungen.

Alkoxid-Cluster als Nebenprodukte der Reaktion mit Schlosser-Basen-Gemischen

Im Rahmen der Untersuchungen zur Darstellung von metallierten Aralkylaminen durch die Umsetzung des freien Edukts mit der Schlosser-Base war auch von Interesse, welche weiteren Produkte bei der Reaktion dieser bimetalischen Gemische mit Substraten im polaren Lösungsmittel THF gebildet werden.

Während Kalium letztendlich **selektiv in den entstehenden Benzylmetallverbindungen der deprotonierten Amine** eingebaut wird, bilden die ebenfalls anfallenden Mengen $t\text{-BuOLi}$ und überschüssige Mengen $t\text{-BuOK}$ **bimetallische Alkoxid-Cluster unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung**. Im Rahmen dieser Studien konnten die beiden Cluster **237** und **240** als Nebenprodukte aus Reaktionsmischungen isoliert und strukturell charakterisiert werden. Ferner konnte der monometallische, reine Lithiumcluster **241** durch gezielte Synthese dargestellt und charakterisiert werden (Abb. 5.7).

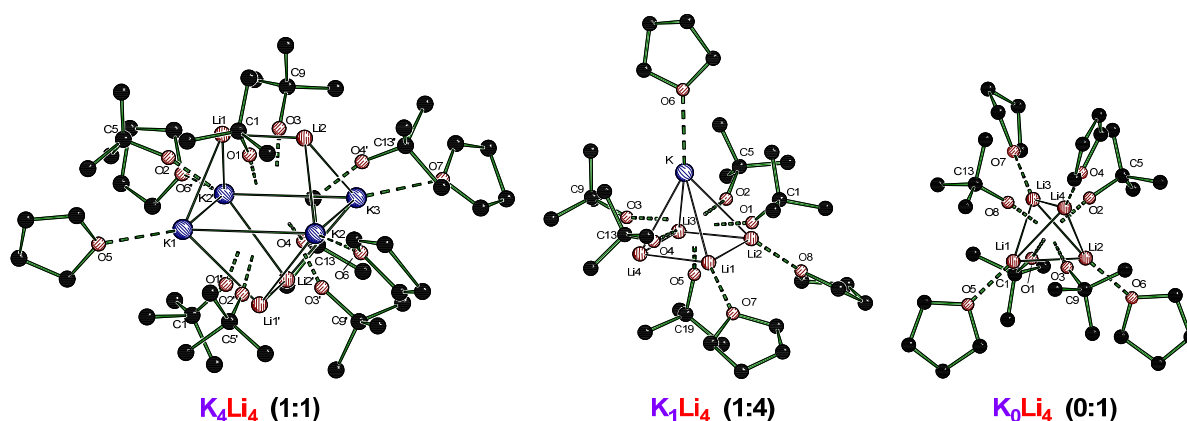
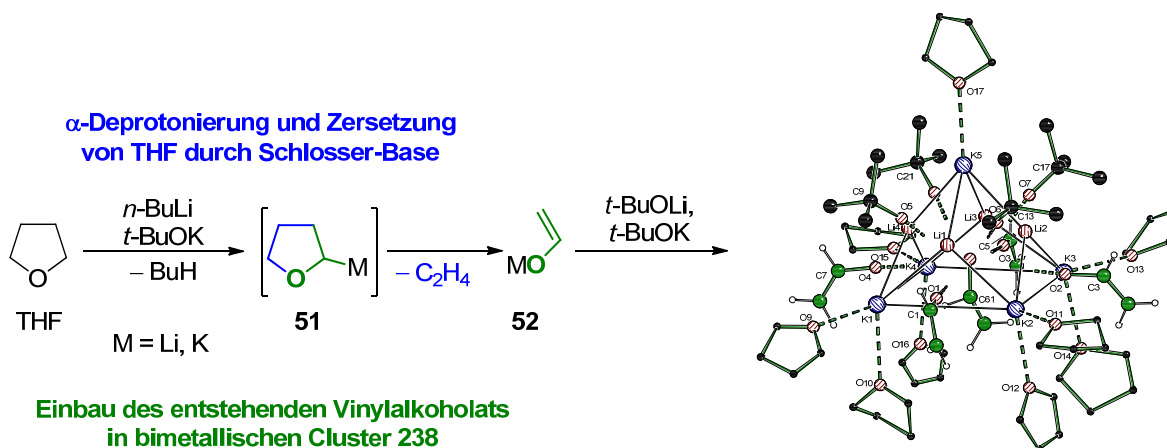


Abb. 5.7 In THF gebildete Kalium/Lithium-*tert*-butanolat-Cluster unterschiedlicher Stöchiometrien. V. l. n. r.: $[(t\text{-BuO})_8K_4Li_4(\text{THF})_4]$ (**237**), $[(t\text{-BuO})_5KLi_4(\text{THF})_2]$ (**240**), $[(t\text{-BuO})_4Li_4(\text{THF})_{3.5}]$ (**241**).

Die erhaltenen Strukturen deuten auf eine zusätzliche Triebkraft hin, die für die gesteigerte Reaktivität der Schlosser-Base verantwortlich sein kann: selbst im hochpolaren Lösungsmittel THF ist die Bildung mehrkerniger Cluster möglich, in denen stark ionische Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butanolatanionen und den Metallzentren für die Ausbildung der Käfigstrukturen sorgen. Diese gemäß dem HSAB-Prinzip **harten Wechselwirkungen zwischen Alkoholat- und Lithiumzentren** in den Cluster-Verbindungen stehen somit den **weichen Wechselwirkungen zwischen Kalium und π -Elektronen** in den Benzylkaliumverbindungen gegenüber.

Ein weiterer im Rahmen dieser Arbeit charakterisierter Cluster verdeutlicht die hohe Reaktivität der Schlosser-Base gegenüber dem eingesetzten Lösungsmittel THF selbst bei niedrigen Temperaturen: Die Struktur des neunkernigen, komplexen Clusters **238** kann nur durch Beteiligung von Vinylalkoholat ausgebildet werden (Schema 5.18).



Schema 5.18 Bildung des bimetallic Clusters **238** (rechts) aus der Spaltung von THF durch das Schlosser-Basen-Gemisch *n*-BuLi/*t*-BuOK.

Dieses fällt in der Reaktionsmischung als Nebenprodukt der **Spaltung von THF durch die Schlosser-Base** und anschließende Ringöffnung des α -metallierten Intermediats mittels Cycloreversion an. In Verbindung **238** stabilisieren insgesamt fünf Vinylalkoholat-Anionen

eine quadratische K_5 -Pyramide, indem vier von ihnen die Kanten der Grundfläche überbrücken und ein Anion im Innenraum eingelagert wird.

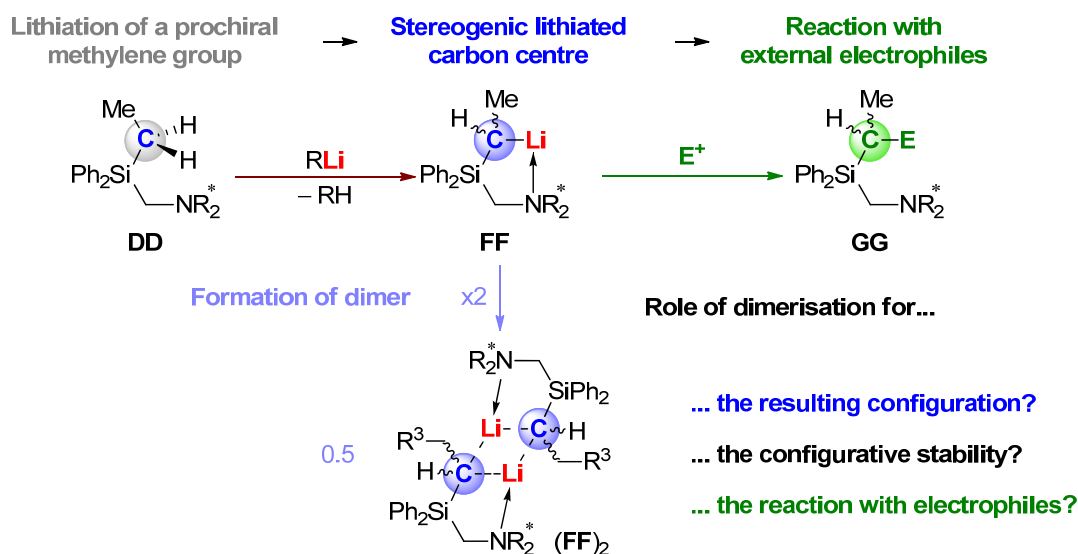
Diese systematischen strukturellen Studien zu den gebildeten Produkten der Umsetzung mit Schlosser-Basen-Beteiligung liefern wichtige Hinweise darauf, welchen **Einfluss bestimmte Stöchiometrien der einzelnen Komponenten** auf die **Reaktivität** und die **Umsetzung mit Substraten** besitzen.

5.2 Summary

This thesis centers around the structure and reactivity of alkali metal organyls, highly reactive compounds which are widely used as bases or nucleophiles by preparative chemists. The highly polar carbon–metal bond results in a varied structure-building principle which is influenced by coordination and aggregation processes. These crucially influence the reactivity of the respective organometallic species. In this thesis, a contribution to the understanding of the structure/reactivity relationship of this important class of compounds is made by combining classical synthetic methods with detailed structural studies and quantum chemical calculations.

Synthesis, structure and reactivity of diastereomerically enriched organolithium compounds

The central topic of the first part of this thesis was the investigation of the synthesis and reactivity of lithiated stereogenic carbon centers. While monomeric model systems are known in literature, so far no detailed studies concerning the role of dimeric, stereomerically enriched compounds featuring stereogenic lithiated carbon centres have been conducted in which the selectivity of formation and consecutive reaction with electrophiles are described (Scheme 5.1).

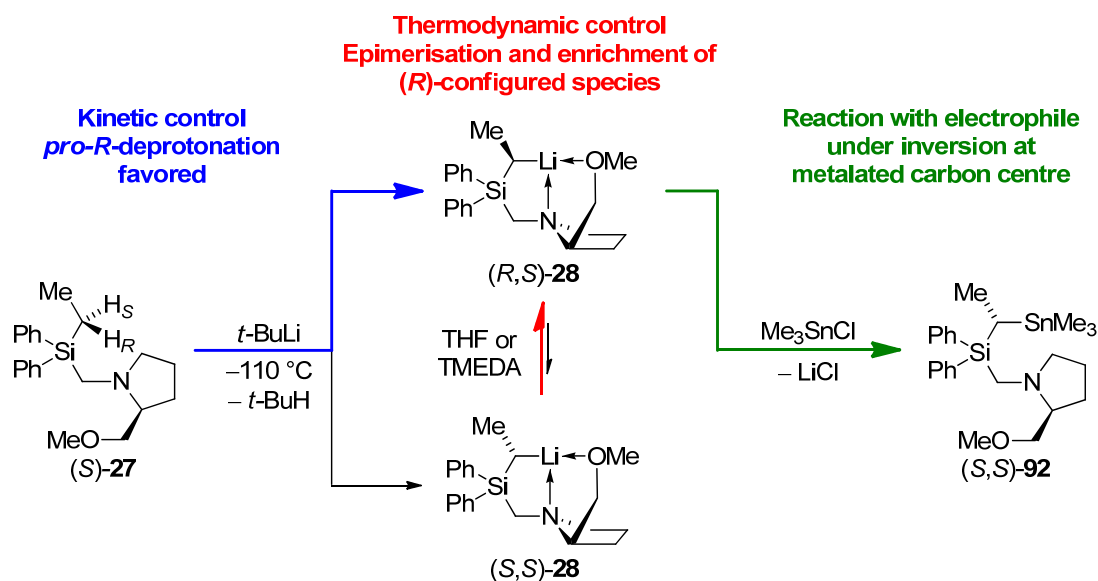


Scheme 5.1 Central questions investigated in this thesis regarding the role of dimeric species for the stereoselectivity of reactions including organolithium compounds.

Thus, the stereochemical course of the transformations of a stereochemically enriched dimeric organolithium species was investigated. The deprotonation of the chiral ethylsilane (*S*)-**27** by alkyllithium reagents was identified as a suitable model system for these studies.

As shown in Scheme 5.2, the α -deprotonation of (*S*)-**27** can be achieved under mild conditions by employing *tert*-butyllithium in pentane at temperatures as low as -110°C . Depending on the temperature during the lithiation step, consecutive reaction with the

electrophile Me_3SnCl results in a diastereomeric ratio of up to 86:14. However, this ratio can be improved to up to 97:3 by consecutive addition of coordinating additives and intermediary warming of the reaction mixture to $-20\text{ }^\circ\text{C}$.



Scheme 5.2 Stereochemical course of the deprotonation of (*S*)-27 by *tert*-Butyllithium and the consecutive stannylation with Me_3SnCl .

In addition to the known structure of the lithiated dimeric species $[(R,S)\text{-28}]_2$, all participating structures could be crystallized and structurally characterized. Thus, **the stereochemical course of the reaction sequence could be fully elucidated** (Fig. 5.1).

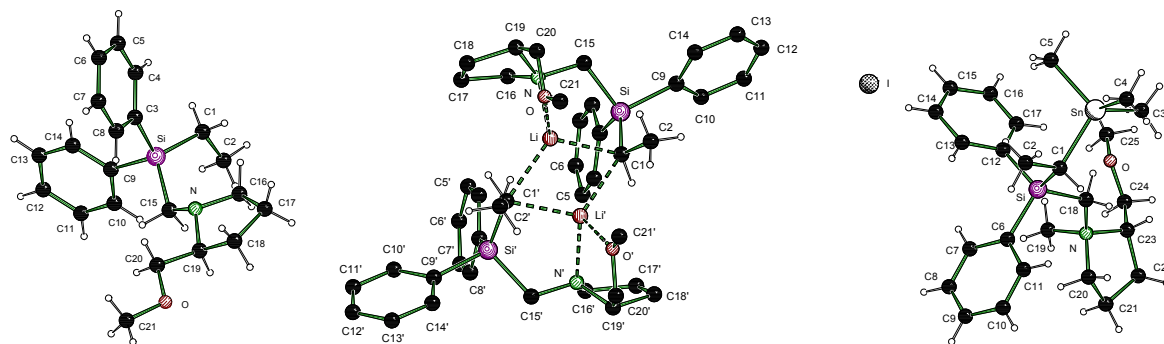
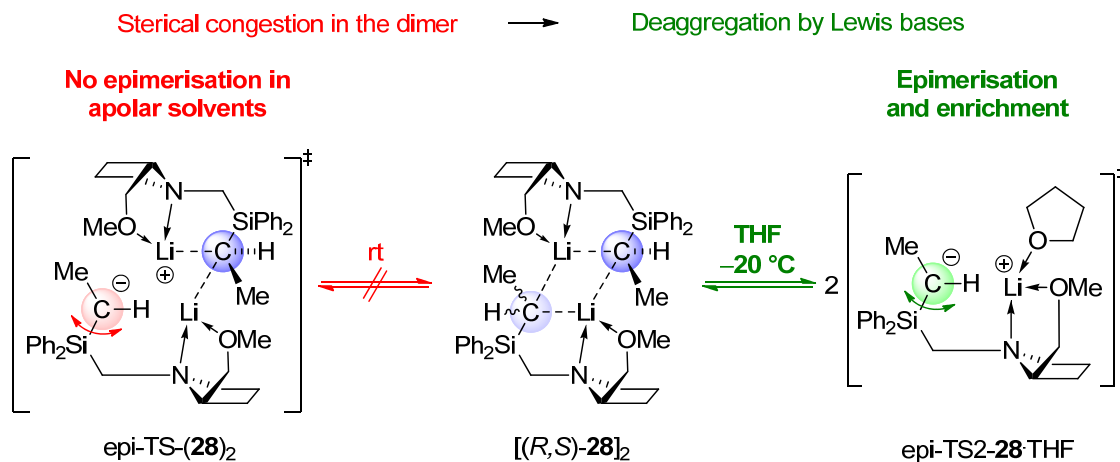


Fig. 5.1 Molecular structure and numbering scheme of the optically active ethylsilane (*S*)-27 (left), its lithiated dimer $[(R,S)\text{-28}]_2$ and a derivative of the stannylated product, (R_N, S_C, S_C)-94.

It was shown that the main stereoisomer of the stannane **92** formed during the lithiation/stannylation sequence exhibits (*S*)-configuration at the metalated carbon centre. In combination with the previously known (*R*)-configuration of the intermediary lithiated carbon centres, this reveals that the reaction of the electrophile with the lithiated species proceeds under inversion at the carbanionic carbon centre.

Quantum chemical studies were employed to explain the selectivities observed in the experiment. The diastereomeric ratio of up to 86:14 observed under kinetic conditions is based on the **difference in energy between the two diastereodifferentiating transition**

states for the deprotonation of the ethyl group: The abstraction of the *pro-R*-proton is favored by ca. $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ compared to the abstraction of the other proton. Furthermore, it could be shown that the configuration of the lithiated carbon centres of species **28** are stable at room temperature in apolar solvents (Scheme 5.3).



Scheme 5.3 Configurational stability and lability of the lithiated carbon centres in the dimers of species **(28)₂** depending on solvents and temperature.

By addition of **Lewis-basic additives like THF or TMEDA**, the dimeric species can intermediately be deaggregated to **monomeric adducts** in which the **epimerisation can occur more easily**. However, the dimeric species still constitutes the **most stable species** of the process. The selective enrichment of the **homochiral dimer [(R,S)-28]₂** is due to the difference in energy to the two other possible, diastereomeric dimeric species **[(S,S)-28]₂** and **(R,S),(S,S)-28₂**, whose formation is considerably less favored (Fig. 5.2).

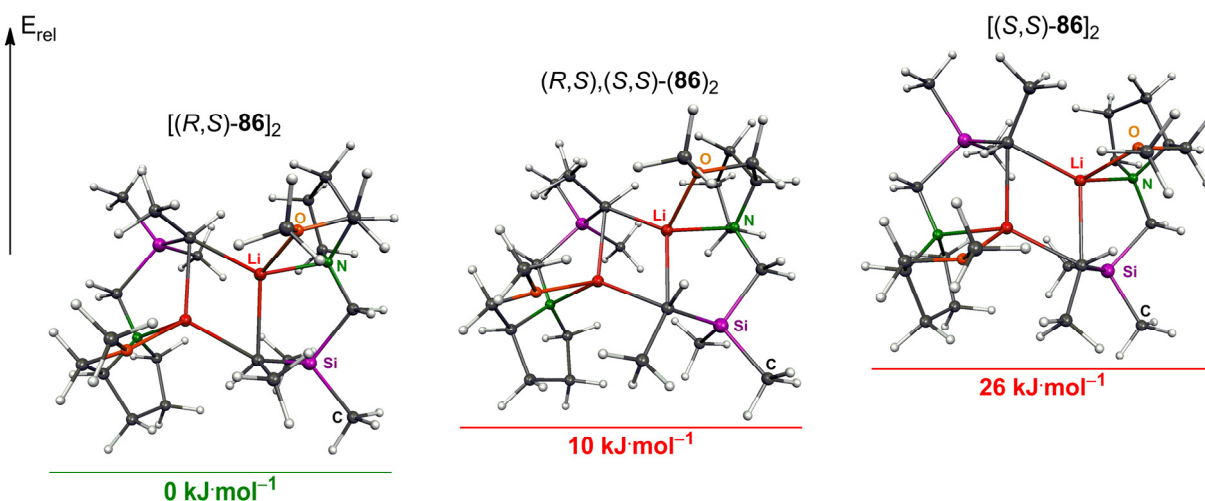


Fig. 5.2 Energetic differences between the diastereomeric dimers of model compound **[(R,S)-86]₂**.

The dimer **[(R,S)-28]₂** can react with **Me₃SnCl** selectively under inversion at the metalated carbon centres which could also be confirmed by quantum chemical studies (Fig. 5.3): The barrier for the first substitution step at the metalated carbon centre is only $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, for

the second substitution by a further Me_3SnCl it is even lower at $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The electrophilic attack of the carbanion's backsides in the dimer is energetically favored in comparison to the possible cleavage of the dimer to a monomeric species followed by a substitution under retention at the carbon centre. Thus, the reaction can proceed under mild conditions with high selectivities as observed in the experiment.

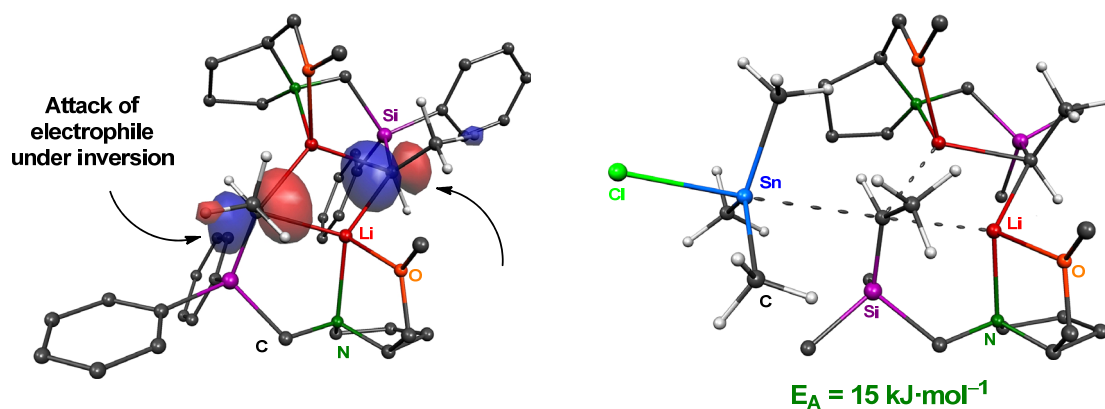
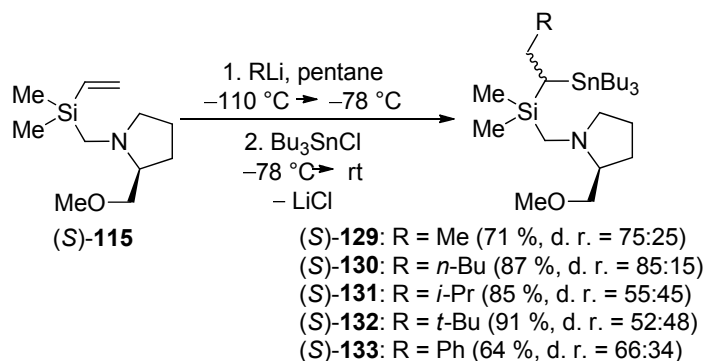


Fig. 5.3 Left: HOMO of $[(R,S)\text{-}28]_2$. Right: Transition state and activation energy for the substitution of the model dimer $[(R,S)\text{-}86]_2$ with Me_3SnCl under inversion.

For the first time, the studies on the dimer $[(R,S)\text{-}28]_2$ performed in this thesis could demonstrate **the influence of the degree of aggregation** of stereomerically enriched organolithium compounds with stereogenic metalated carbon centres on the stereochemical course and resulting selectivities of their transformations.

Carbolithiation of chiral vinylsilanes

In the following, the synthetical access to diastereomerically enriched silylated alkyllithium reagents of type **FF** was expanded from deprotonation reactions to include addition reactions. In the preceding diploma thesis, the carbolithiation of suitably functionalized vinylsilanes could be demonstrated for achiral model compounds. The addition of an alkyllithium reagent to a silylated C–C double bond constitutes a convenient way to obtain silylated alkyllithium compounds under mild conditions. Based on these preliminary results, an aim of this thesis was to investigate the carbolithiation of chirally modified vinylsilanes. It could be shown that the optically pure vinylsilane (*S*)-**115** reacts at temperatures down to $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ with commercially available alkyllithium reagents under addition to the vinyl double bond. The complete series of carbolithiation products of methyllithium, *n*-butyllithium, *iso*-propyllithium, *tert*-butyllithium and phenyllithium could be structurally characterized. Like the lithiated ethylsilane $[(R,S)\text{-}28]_2$ these compounds form dimers in the solid state which feature defined configurations at both stereogenic lithiated carbon centres (Scheme 5.4).



Scheme 5.4 Left: Carbolithiation/stannylation sequence of chiral vinylsilane (S)-115. Right: Central structural motif observed in the carbolithiation products.

The different d. r.'s obtained in the reaction of the carbolithiation products with Bu_3SnCl under kinetic conditions show that **the stereoselectivity** of the quenching step with the electrophile is **crucially governed by the organolithium reagent employed in the carbolithiation step**. While the carbolithiation/stannylation sequence using *n*-Butyllithium results in a diastereomeric ratio of 85:15 and therefore a noticeable enrichment in the stannylated product (S)-130, the analogous reaction using *tert*-butyllithium to the respective stannane (S)-132 proceeds with nearly no stereoselectivity (d. r. = 52:48). Even the reaction of the highly stereomerically enriched, crystalline carbolithiation product $[(R,S)\text{-127}]_2$ with tin halides or the intermediary epimerisation by the addition of THF did not result in an enrichment of one stereoisomer in the quenching product. A combination of quantum chemical calculations and the analysis of the molecular structure of $[(R,S)\text{-127}]_2$ can serve to explain this experimental finding (Fig. 5.4).

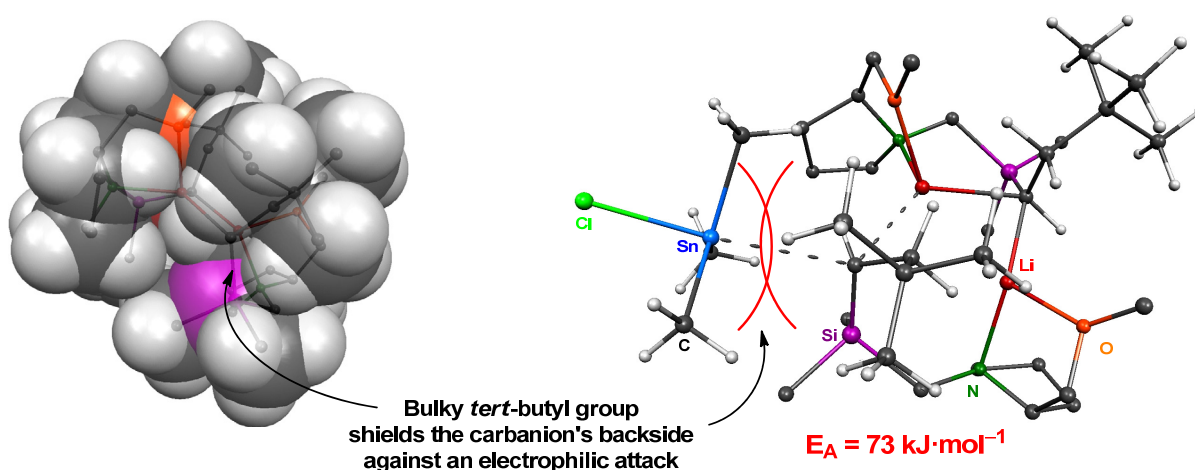


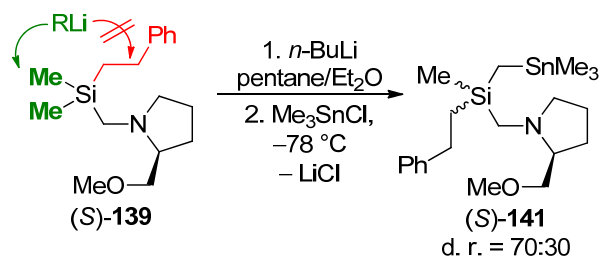
Fig. 5.4 Left: Space-filling model of dimer $[(R,S)\text{-127}]_2$. Right: Transition state and activation energy for the substitution of $[(R,S)\text{-127}]_2$ with Me_3SnCl under inversion.

The additional sterical bulk of the *tert*-butyl group in the lithiated side chain results in a considerably raised barrier for the backside attack of the carbanionic centre by an electrophile under inversion. Simultaneously, the energy required for the cleavage of the

dimeric species by the electrophile and consecutive reaction under retention is lowered. Thus, **two mechanisms with different stereoselectivities are concurring** which results in a **nearly total extinction of stereomeric enrichment** in the quenching reaction.

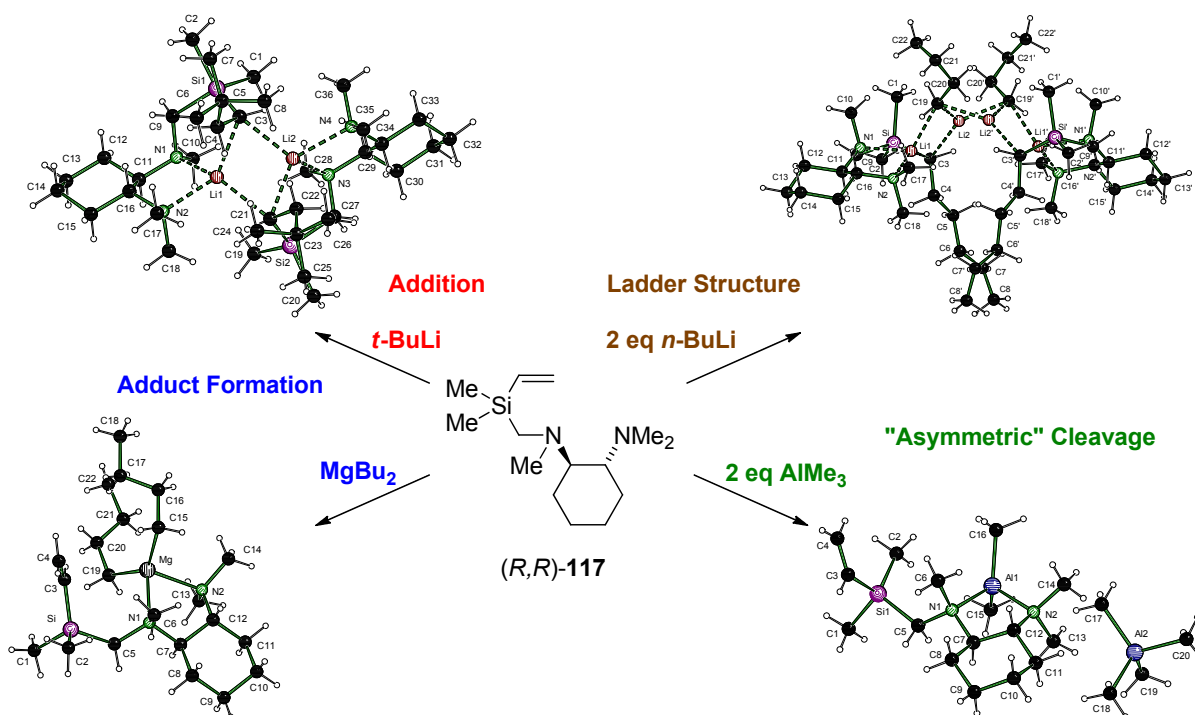
Unlike comparable monomeric stereomerically enriched organolithium model compounds, in which large substituents in the vicinity of the stereogenic lithiated carbon center generally promote a higher degree of selectivity in their transformations, the example of $[(R,S)\text{-127}]_2$ demonstrates that in a **dimeric species**, an **increase of steric congestion can at worst result in a complete loss of stereoselectivity** in the further reactions.

The chiral phenethylsilane (*S*)-**139**, which can be obtained *via* carbolithiation of (*S*)-**115** with phenyllithium could be successfully lithiated. Surprisingly, the lithiation did not occur at the acidic benzyl position of the phenethyl side chain, but selectively at the methyl groups next to silicon. The dimeric product of the lithiation could be structurally characterized; the lithiation/stannylation sequence as a whole could be performed with a modest stereoselectivity of 70:30 (Scheme 5.5).



Scheme 5.5 Left: Lithiation of chiral phenethylsilane (*S*)-**139**: The deprotonation selectively occurs at the methyl groups next to silicon. Right: Structure of the lithiated dimeric intermediate $[(R,S)\text{-140}]_2$.

Using the chiral vinylsilane (*R,R*)-**117**, the reactivity of different alkylmetal compounds towards a functionalized vinyl silane could be demonstrated (Scheme 5.6): With highly reactive *tert*-butyllithium, (*R,R*)-**117** reacts under carbolithiation in analogy to the SMP-substituted analogues above, forming the dimeric lithiated intermediate $[(R,R,R)\text{-143}]_2$. Upon using an excess of the sterically less demanding *n*-butyllithium, a carbolithiation occurs followed by the **formation of the remarkable ladder structure** $[(R,R,S)\text{-142}\cdot n\text{-BuLi}]_2$ auf. Dibutylmagnesium is too unreactive to effect an addition to the vinyl function at low temperatures; instead, the **adduct** $[(R,R)\text{-117}\cdot\text{MgBu}_2]$ could be isolated, which proved stable under the chosen reaction conditions.



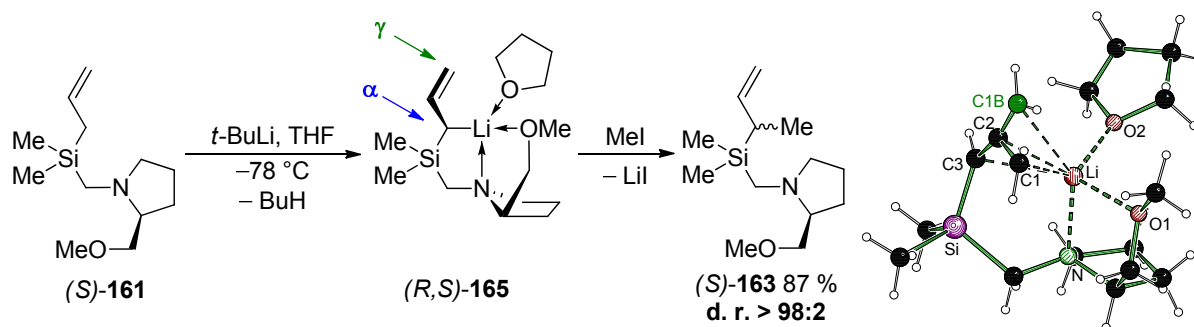
Scheme 5.6 Different chemoselectivities of the reaction of (*R,R*)-117 with a series of different alkylmetal compounds and structures of the formed adducts and species.

In case of trimethylaluminium, an „asymmetric cleavage“ of the alkylmetal compound by the diamine side-arm of the vinyl silane could be accomplished. The product of this cleavage, (*R,R*)-144, features both a cationic, diamine-stabilized dimethylaluminium moiety and a tetramethylaluminate counter anion. While this reaction was known in literature to occur for aluminum halides, this example marks the first case for an asymmetric cleavage of a triorganylaluminum compound.

Lithiation of a chiral allylsilane

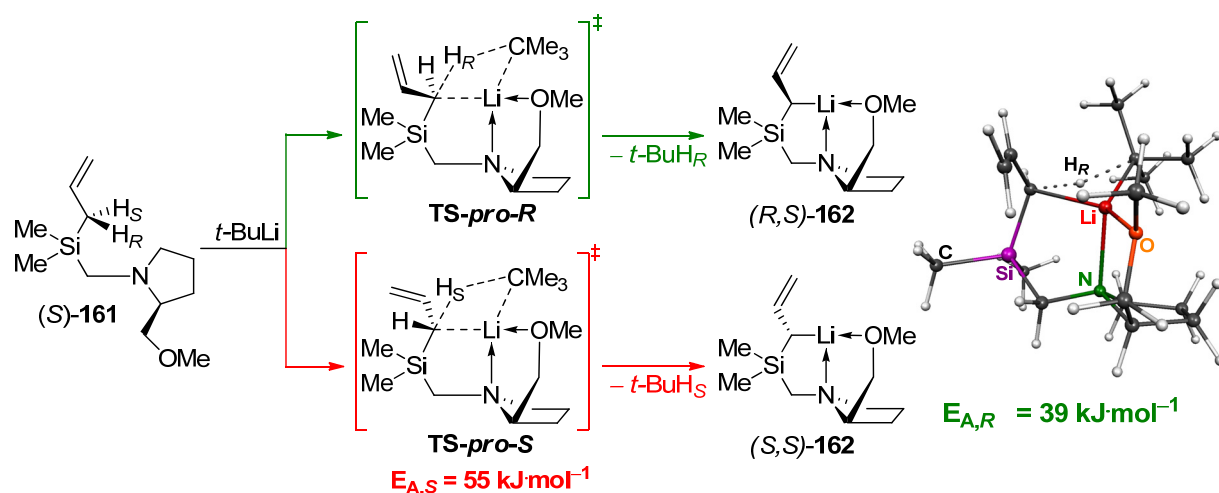
The deprotonation of the optially active allylsilane (*S*)-161 has been described in literature. However, no information on the stereochemical course of the reaction or the structure of the lithiated intermediate could be given. Thus, the study of the lithiation of (*S*)-161 also was investigated in this work.

The deprotonation of (*S*)-161 with *tert*-butyllithium in THF followed by the methylation using iodomethane proceeds with a high stereoselectivity of >98:2 in case of the formation of the α -regioisomer which is formed in 87 % yield alongside a *cis/trans* mixture of the corresponding γ -isomer (Scheme 5.7).



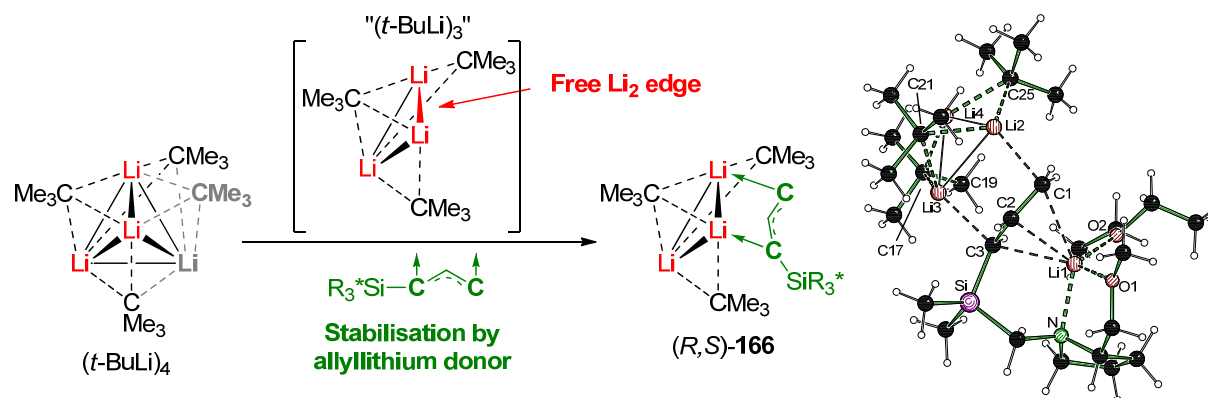
Scheme 5.7 Left: Lithiation of (*S*)-**161** in THF and selectivity of the consecutive reaction with iodomethane. Right: Structure of the lithiated intermediate (*R,S*)-**165**.

The structure of the lithiated intermediate could be elucidated as the THF adduct (*R,S*)-**165**. In the **monomeric structure**, a disorder of the allylic unit (*cisoid* : *transoid* ca. 70:30) shows the reason for the low selectivity observed during the formation of the γ -isomers. **Quantum chemical studies** were performed which **confirm the experimental results**: The kinetically controlled deprotonation proceeds under preferred abstraction of the *pro-R*-proton of the allylic position. The respective transition state is favored by ca. $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in comparison to that for the other stereoisomer which explains the high selectivity in the formation of the α -stereoisomer. Furthermore, the theoretical studies could show that the selectivity of the configurational control at the β -carbon centre of the allylic unit is much lower, thereby explaining the low *cis/trans* selectivity in the formation of the γ -substituted quenching product (Scheme 5.8).



Scheme 5.8 Quantum chemical studies: Energies for the lowest transition states of the α -deprotonation of (*S*)-**161** with *tert*-butyllithium for both stereoisomers.

The free backside of the allylic unit in the lithiated building block (*R,S*)-**162** could be successfully transferred onto a further organolithium fragment, as demonstrated by the lithiation of (*S*)-**161** with an excess of *tert*-Butyllithium in Et_2O : The resulting aggregate (*R,S*)-**166** features the novel structural motif of an allyllithium unit bridging the Li_2 edge of a *tert*-butyllithium trimer (Scheme 5.9).

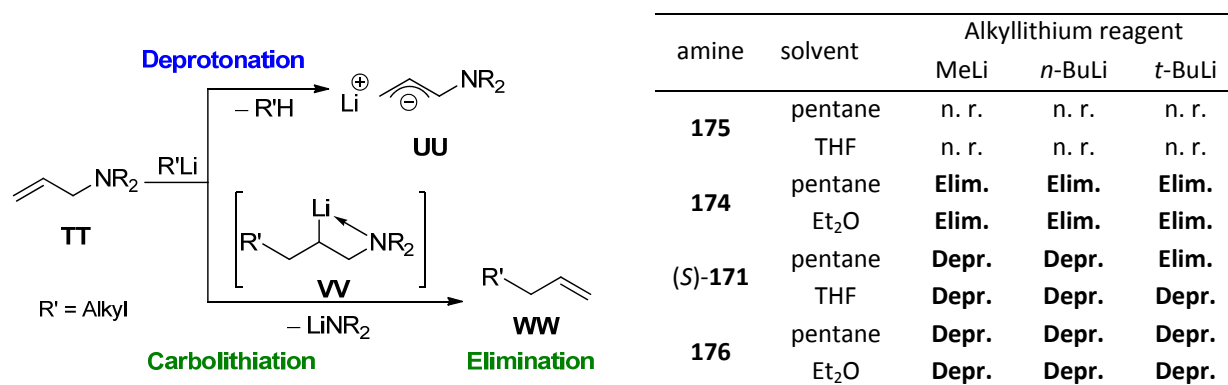


Scheme 5.9 Formation of the stabilised *tert*-butyllithium trimer in the aggregate $(R,S)\text{-166}$.

$(R,S)\text{-166}$ constitutes the second structure which features the stabilisation of a **simple alkyllithium compound like *tert*-butyllithium as a trimer**. Therefore, this aggregate allows a new insight into the deaggregation of basic alkyllithium structures by eternal donors. The compound furthermore constitutes an important model system for the **formation of aggregates by lithiated substrates with excess alkyllithium bases**, e. g. as intermediates in the course of dilithiation reactions.

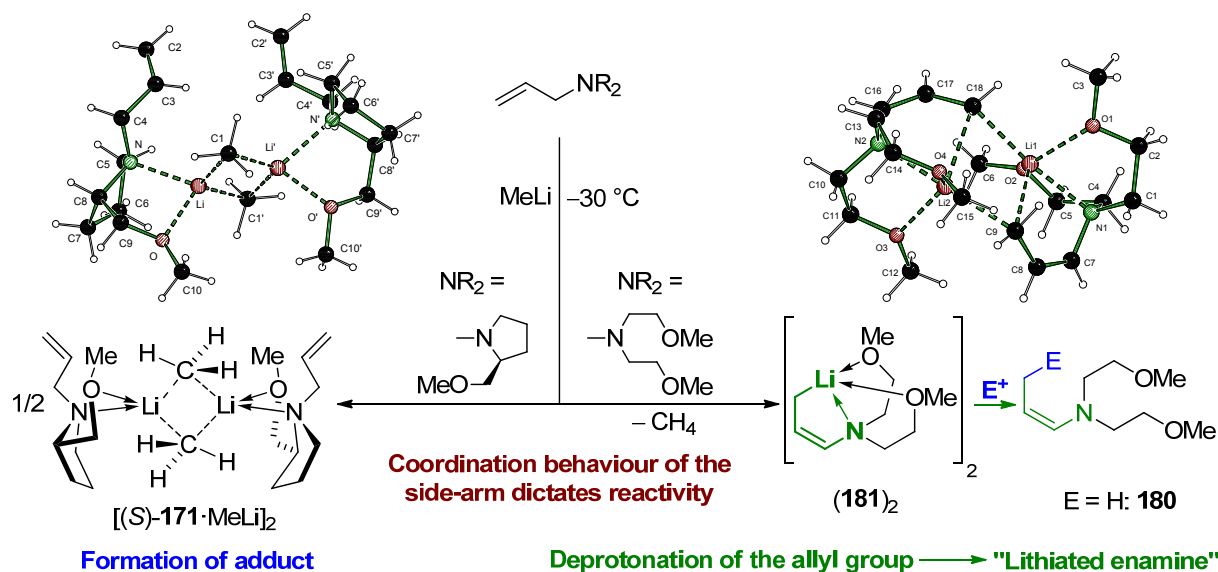
Reactivity of lithiated allylamines

The reactivity of nitrogen-substituted allylic compounds towards alkyllithium reagents also was investigated: The influence on the chemoselectivity of the metalation of allylamines by alkyllithium compounds could be demonstrated using a series of model compounds: The differently functionalized allylamines **174**, **175**, $(S)\text{-171}$ und **176** differ in their chemoselectivity depending both on the choice of amine, alkyllithium base and solvent. As shown in Scheme 5.10, the nominally bidentate, piperazyl-substituted allylamine **175** proves unreactive towards methylolithium, *n*- and *tert*-Butyllithium both in pentane and THF. The corresponding piperidino-substituted analogue **174**, however, exhibits reactivity under identical conditions: In an addition/elimination cascade, initially an addition of the alkyllithium reagent to the double bond of the allylic unit occurs followed by the immediate degradation of the intermediately formed β -aminoalkyllithium species under formation of an alkene and lithium piperidide. In contrast, the tridentate amine **176** undergoes deprotonation of the allylic unit with all three alkyllithium compounds in both solvents. The reactivity of the bidentate, optically active amine $(S)\text{-171}$ in THF is comparable, here also the amino-substituted alkyllithium species is formed. If a combination of apolar pentane and the highly reactive *tert*-butyllithium is chosen, however, an addition/elimination cascade in analogy to **174** is observed.



Scheme 5.10 Differing chemoselectivities of the reaction of different allylamines with alkyl lithium reagents depending on the amine side-arm and the solvents employed.

The change in chemoselectivity which is observed can be correlated with the different polarity of the reaction media employed and the resulting deaggregation potency: Number and geometry of the coordinating groups in the allylamine dictate the spatial proximity of the alkyl lithium reagent and the allyl group of the amine, thereby deciding which reaction occurs. This could also be demonstrated by the reaction of methyllithium with the two different amines *(S)*-**171** and **176** (Scheme 5.11):



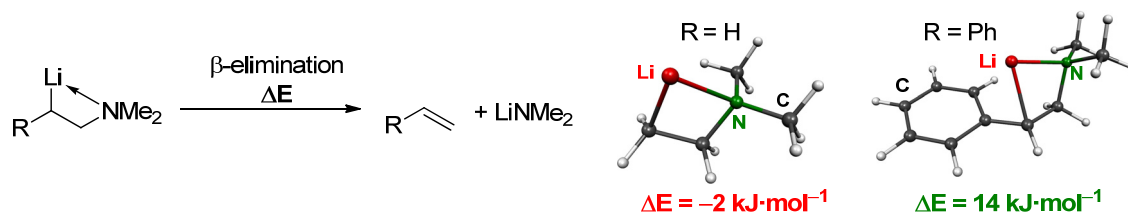
Scheme 5.11 Products of the reaction of two different allylamines with methyllithium: The dimeric adduct of the optically active amine $[(S)\text{-}171\cdot\text{MeLi}]_2$ (left) and the dimeric product of the deprotonation of the allyl group, $(181)_2$ (right).

With the bidentate compound *(S)*-**171** and a reaction temperature of below $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, the dimeric methyllithium adduct $[(S)\text{-}171\cdot\text{MeLi}]_2$ could be isolated and structurally characterized as the **first example of an *N,O*-donor stabilised methyllithium dimer**. Under identical conditions, the tridentate allylamine **176** underwent lithiation under formation of the dimeric species $(181)_2$. The *cis*-geometry of the lithiated allyl group exhibited in $(181)_2$ can also be

viewed as a „lithiated enamine“ and reveals the reason for the high ν_{cis} -selectivity observed in the reaction with electrophiles.

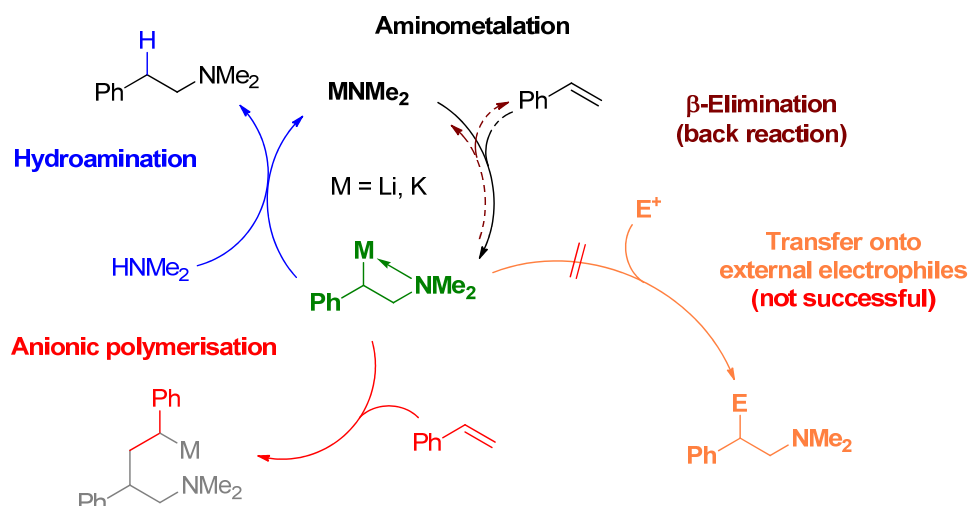
Studies on the generation of β -metalated phenethylamine derivatives

Another central topic of this thesis was the synthesis and investigation of β -metalated amines. The stabilization of these species towards degradation via β -elimination as described above was a crucial goal to make the study and structural elucidation possible in the first place: Despite their interesting potential as synthetic building blocks, the tendency to immediately undergo fragmentation *via* β -elimination had rendered the investigation of highly polar β -metalated amines impossible. In preliminary quantum chemical studies in the course of this thesis it could be shown that only the introduction of **an additional stabilising α -substituents next to the metalated carbon centre** – e. g. a **phenyl substituent** – should stabilise **β -metalated amines sufficiently** to make the isolation of these compounds viable (Scheme 5.12). Due to the significance of the phenethylamine scaffold for a variety of pharmacologically active compounds, the metalation of this basic backbone was investigated.



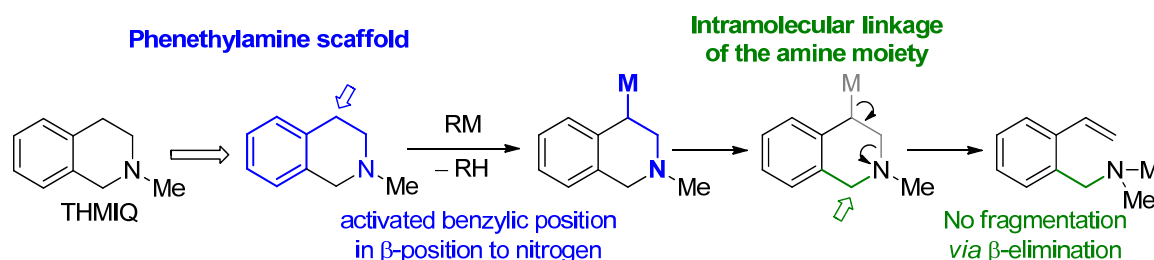
Scheme 5.12 Comparison of stability of β -lithiated ethyldimethylamine and phenethyldimethylamine towards elimination.

Firstly, the scope of a Schlosser's base-mediated aminometalation of styrene was elucidated to achieve the atom-economic generation of metalated phenethylamine derivatives. However, the procedure was found to not tolerate minute deviations in the reaction conditions which made the controlled addition of the metal amide to styrene too complicated and e. g. only resulted in the polymerisation of the alkene. Furthermore, the stoichiometric generation of the primary product of the addition, the desired β -metalated phenethylamine, could not be accomplished and therefore a transfer onto external electrophiles could not be achieved. While an optimised procedure for the base-catalyzed hydroamination of styrene by the base mix *n*-BuLi/HNR₂/*t*-BuOK/THF could be developed, the β -functionalization of the metalated intermediate could not be realized (Scheme 5.13).



Scheme 5.13 Side-reactions and problems of the aminometalation of styrene.

Thus, instead of the addition of a metal amide to an olefinic substrate, the deprotonation of an existing phenethylamine scaffold by a suitable organometallic base was investigated. Therefore, tetrahydromethylisochinolin (THMIQ, **194**) was identified as a model compound. While its lithiation had been previously described in literature, it lacked structural and theoretical studies. As a bicyclic phenethylamine derivative THMIQ was an ideal candidate for studies due to the increased stability towards β -elimination (Scheme 5.14).



Scheme 5.14 THMIQ as a model compound for the generation of stabilised β -metalated amines.

In the following, the **structure of a β -lithiated amine could be elucidated for the first time** by the reaction of THMIQ with *n*-BuLi/TMEDA and crystallization of the resulting species. Analogously, by using the **bimetallic Schlosser's base mixes** *n*-BuLi/*t*-BuONa respectively *n*-BuLi/*t*-BuOK, the structures of the respective sodium and potassium derivatives of β -deprotonated THMIQ could be characterized as THF solvates: While the sodium compound persists as a monomer stabilized by the addition coordination of three THF molecules, the analogous potassium compound exhibits intramolecular potassium- π -interactions, thereby forming a coordination polymer in the solid state. Thus, using the THMIQ scaffold, **the complete series** of the metalated derivatives of the first three alkali metals could be structurally characterized **as the first examples for β -metalated phenethylamines (Fig. 5.5)**.

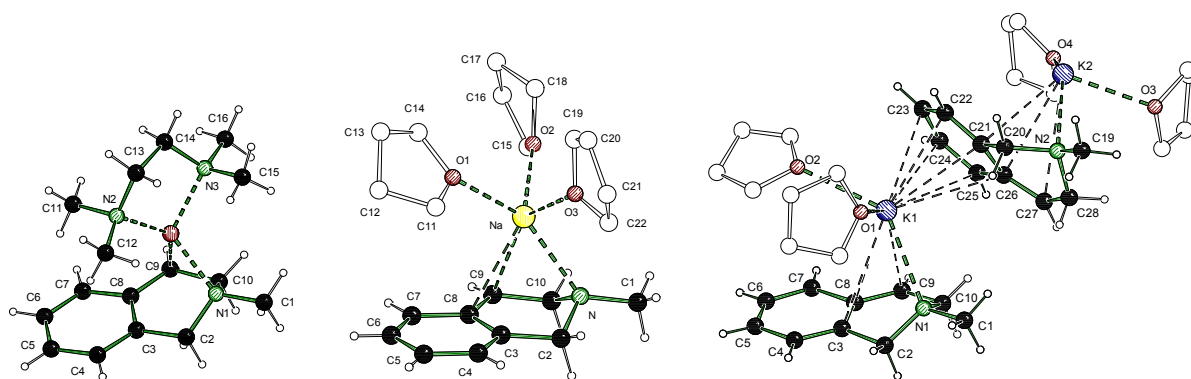


Fig. 5.5 Novel structures of the β -metalated derivatives of THMIQ elucidated in this work: $[195\text{-TMEDA}]$, $[206\cdot(\text{THF})_3]$ and $[205\cdot(\text{THF})_2]_\infty$.

Based on these preliminary insights regarding the reactivity-enhancing properties of Schlosser's base mix, the **β -deprotonation of phenethylamine 190** could be successfully performed **without the occurrence of β -elimination** in the metalated species: While purely alkyllithium-based deprotonation mixtures described in literature only react with **190** near room temperature and under immediate degradation of the lithiated intermediate via elimination, the application of *n*-BuLi/*t*-BuONa or *n*-BuLi/*t*-BuOK makes the **selective and mild β -metalation** of **190** at -78°C possible. The resulting potassium derivative of the β -deprotonated phenethylamine moiety could be characterized in the form of two different coordination polymers (Fig. 5.6). Furthermore, its existence in solution could be confirmed via NMR-spectroscopy.

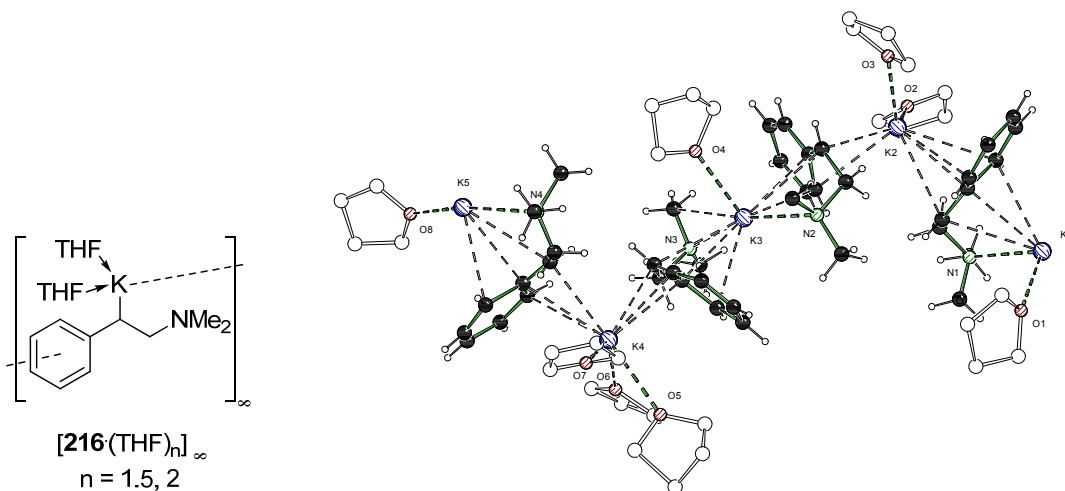
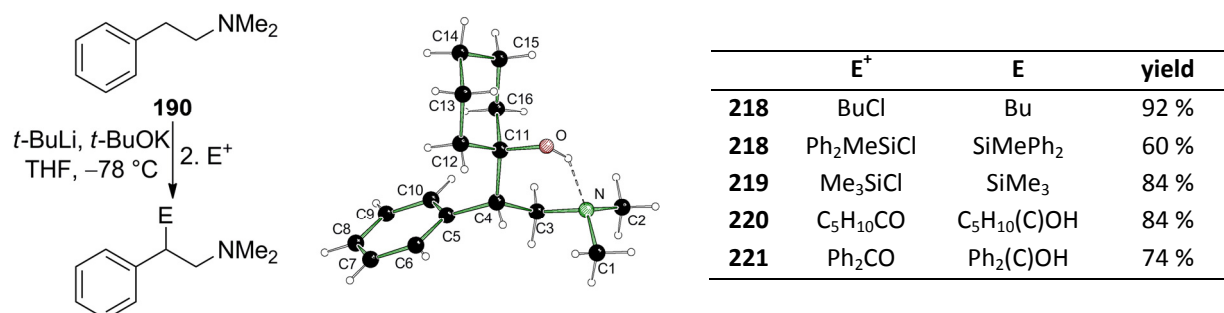


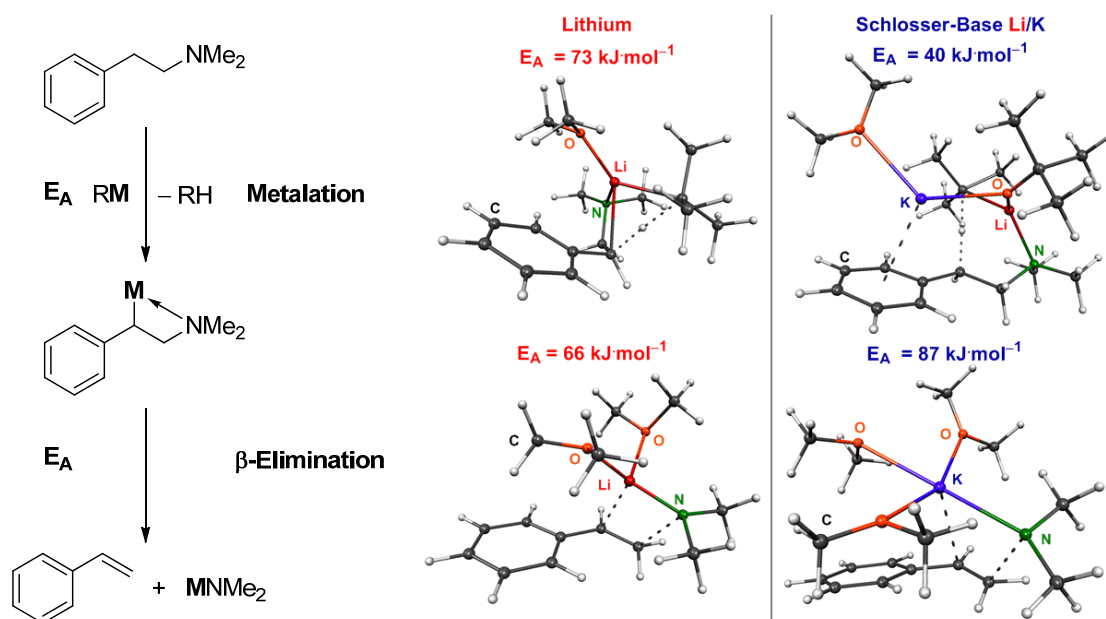
Fig. 5.6 Excerpt of the structure of $[216\cdot(\text{THF})_2]_\infty$ which contains stabilized phenethylamine anions.

The β -metalated phenethylamine fragment could be **transferred to a range of electrophiles in good to excellent yields**. For example, compound **220**, a derivative of the approved antidepressant Venlafaxine, could be obtained via direct reaction of the metalated intermediate with cyclohexanone in 84 % yield (Scheme 5.15).



Scheme 5.15 Left: Metalation/functionalization sequence of **190**. Middle: Structure of the β -funktionalized derivative **220**. Right: Yields off he funktionaization sequence with different electrophiles.

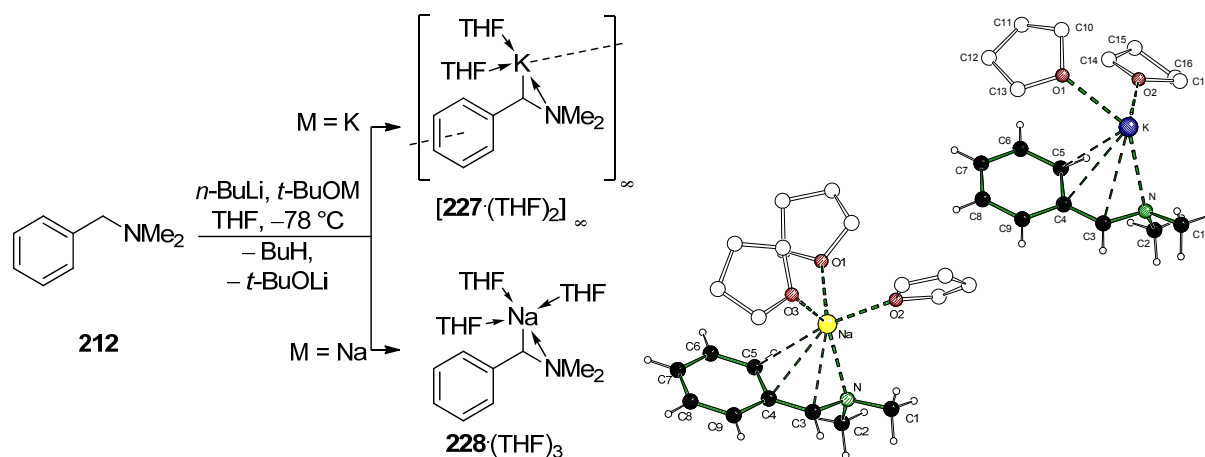
Quantum chemical studies were performed to describe the role of Schlosser's base both for the **enhanced reactivity during the generation** of the phenethylamine anion and for its **increased stability**. It could be shown that on the one hand the **coordination of potassium by the π -electrons of the substrate in a mixed-metallic active species drastically lower the barrier** for the abstraction of a benzylic proton. On the other hand, the selective formation of a benzylpotassium species in the product increases its stability towards elimination, thereby making its isolation and the reaction with external electrophiles possible (Scheme 5.16).



Scheme 5.16 Above: Transition states and activation energies for the deprotonation of **190** by t -BuLi (left) and t -BuLi/ t -BuOK (right). Below: Transition states and activation energies for the β -elimination from a lithium (left) and a potassium (right) species of the metalated phenethylamine scaffold.

Another example for the **increase in reactivity** and **influence on regioselectivity** of metalation reactions by the use of Schlosser's base mixtures could be demonstrated with the model compound benzyldimethylamine (**212**). It was shown that **212** smoothly underwent metalation selectively at the benzylic position at -78 °C using n -BuLi/ t -BuOK or n -BuLi/ t -BuONa. The structure of both resulting metalated intermediates could be elucidated. Depending on the metal alcoholate employed, the benzylsodium or

benzylpotassium compounds were formed selectively. In analogy to the respective THMIQ-derived benzylmetal compounds, $[228 \cdot (\text{THF})_3]$ persists as a monomeric tris-THF-solvated benzylsodium compound while the corresponding benzylpotassium compound $[227 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ constitutes a coordination polymer (Scheme 5.17).



Scheme 5.17 Structure of $[227 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ and $[228 \cdot (\text{THF})_3]$, the two benzylmetal compounds derived from **212** via deprotonation utilizing the respective Schlosser's base mixes.

Alkoxide clusters as by-products of reactions with Schlosser's base

Another question which was addressed during the investigations of the synthesis of metalated aralkylamines using Schlosser's base mixtures was the formation of further products of these bimetallic mixtures and substrates in the polar solvent THF.

It could be shown that while potassium selectively acts as the counter cation of the deprotonated aralkylamine species, the stoichiometric amounts of *t*-BuOLi and excess amounts of *t*-BuOK form **bimetallic alkoxide clusters with different metal:metal ratios**. The two different clusters **237** and **240** could be isolated and structurally characterized as by-products of reaction mixtures featuring Schlosser's base. Also, the purely lithium-containing cluster **241** could be synthesized and structurally characterized (Fig. 5.7).

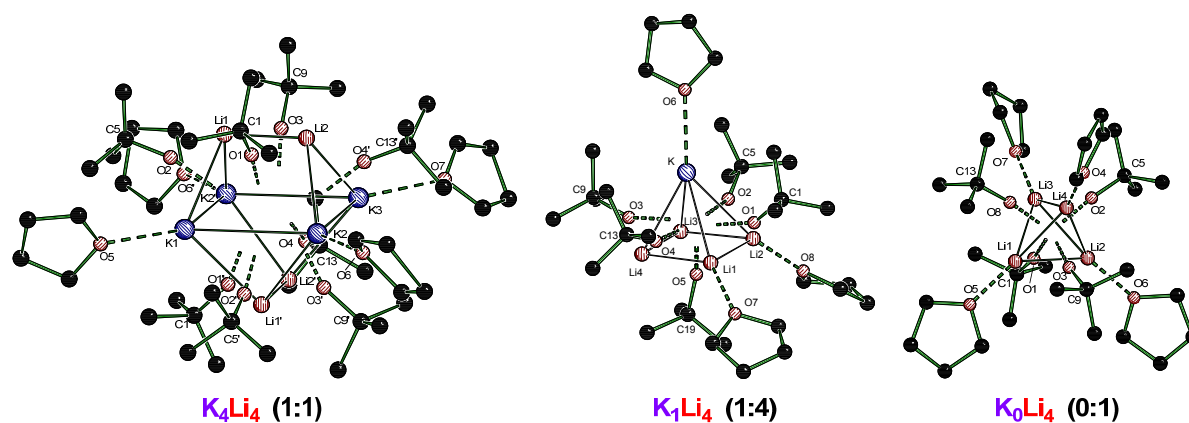
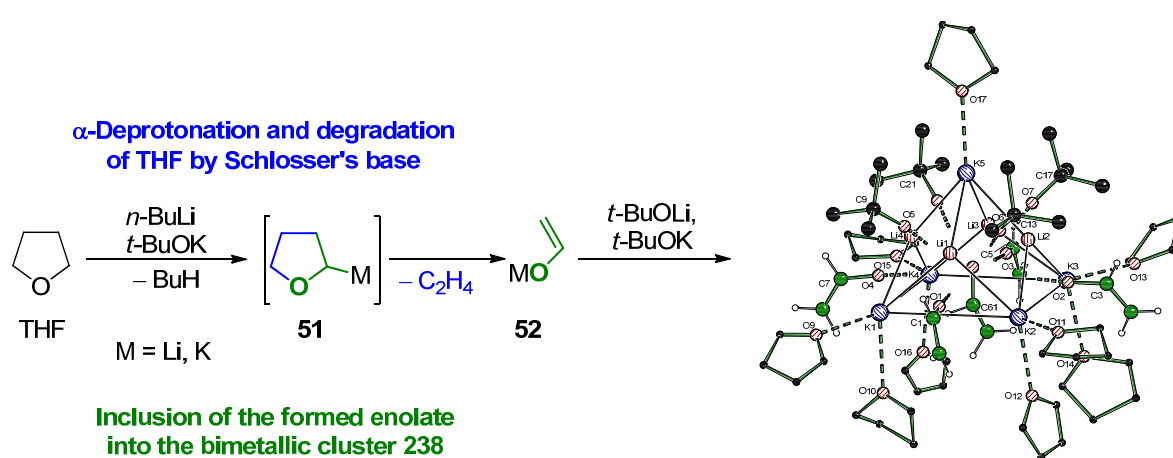


Fig. 5.7 Structures of the potassium/lithium-*tert*-butanolate clusters formed in THF. From left to the right: $[(t\text{-BuO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ (**237**), $[(t\text{-BuO})_5\text{KLi}_4(\text{THF})_2]$ (**240**) and $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_{3.5}]$ (**241**).

These structures point towards an additional driving force responsible for the increase in reactivity of Schlosser's base: Even in the polar solvent THF, the formation of multinuclear clusters is observed in which highly ionic interactions between *tert*-butanolate anions and the metal centres result in cage structures. According to the HSAB principle, these **hard interactions between alcoholates and lithium centres** in the cluster compounds on the one hand correlate with the **soft interactions between the potassium cations and the π electrons** of the benzyl anions on the other hand.

Another cluster characterized during this thesis exemplifies the high reactivity of Schlosser's base even towards the solvent itself at low temperatures: The formation of the nonanuclear cluster **238** is only made possible by the presence of enolate anions (Scheme 5.18).



Scheme 5.18 Formation of the bimetallic cluster **238** (right) via cleavage of THF by Schlosser's base mix *n*-BuLi/*t*-BuOK.

Potassium enolate is formed as a by-product in the **cleavage of THF via deprotonation by Schlosser's base** and consecutive opening of the α -metalated intermediate via cycloreversion. In the cluster **238**, five enolate anions stabilise a quadratic K_5 -pyramid by four bridging anions and one included in the resulting space.

These systematic structural studies on the products of the **reaction products of Schlosser's base** contribute important clues on the influence of specific stoichiometries of the base mix's components on its reactivity with substrates.

6 Experimententeil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien (Lithium-, Magnesium-, Natrium-, Kalium- sowie Aluminiumorganyle) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) 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.

Lösungsmittel

Die für Reaktionen mit Metallhydriden, Metallorganyle, und Metallamiden verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Pentan, THF und Toluol wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien, soweit nicht anderweitig angegeben, wurden als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma-Aldrich GmbH*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor, das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel D_2O , THF- d^8 , Toluol- d^8 , Benzol- d^6 und $CDCl_3$ waren Produkte der Firma *Eurisotop* oder *Deutero*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetal GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*. Die beiden verwendeten chiralen Auxiliare (*S*)-Methoxymethylpyrrolidin (SMP)^[245] und (*R,R*)-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin (TMEDA)^[246] wurden gemäß der jeweiligen Literaturvorschriften synthetisiert und standen im Arbeitskreis zur Verfügung.

Kugelrohrdestillation

Zur destillativen Aufreinigung geringer Mengen wurden die Kugelrohrverdampfer GKR-51, B-580 und B-585 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG* verwendet. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.2 Analytische Methoden

Zur Auswertung und Bearbeitung der Spektren wurde das Programm *ACDLABS 12.0 NMR Processor* verwendet. Die 1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, 7Li -, ^{29}Si -, und ^{119}Sn -NMR Spektren wurden mit den Spektrometern Avance-500, DRX 500, Avance-400, DRX 400 und DPX 300 der Firma Bruker sowie Varian Inova 500 gemessen.

¹H-NMR-Spektren

Locksubstanzen (interner Standard): CDCl₃ (CHCl₃: $\delta = 7.27$), D₂O (DHO: $\delta = 4.75$); Benzol-*d*⁶ (C₆D₅H: $\delta = 7.16$); Toluol-*d*⁸ (C₇D₇H: $\delta = 2.09, 6.98$); externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR Spektren wurden z. T. durch COSY- und HSQC-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoff-Atome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (ⁿJ_{XY}: Kopplung des beobachteten Kerns x mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, m = Multiplett, b = breites Signal.

¹³C-NMR-Spektren

Locksubstanzen (interner Standard): CDCl₃ ($\delta = 77.0$); Benzol-*d*⁶ ($\delta = 128.4$); Toluol-*d*⁸ ($\delta = 20.4$); externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR Spektren wurden durch DEPT-135- und HSQC-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

²⁹Si-NMR-Spektren

Locksubstanzen: CDCl₃; Benzol-*d*⁶; externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren

Locksubstanzen: CDCl₃; Benzol-*d*⁶; externer Standard: SnMe₄ ($\delta = 0.0$ ppm); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹¹⁹Sn-NMR Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

¹¹B-NMR-Spektren

Locksubstanzen: CDCl₃; Benzol-*d*⁶; externer Standard: BF₃·Et₂O ($\delta = -2.0$ ppm); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹¹B-NMR Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen.

Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell HP 6890 der Firma HP, HP-5 MS-Kapillarsäule (Firma J. & W. Scientific; Länge 25 m, ID 0.2 mm); Trägergas Helium bei konstantem Druck von 2.06 bar. Zugrunde liegendes Temperaturprogramm: 50 °C (1 min) – 40 °C/min –

300 °C (5 min); *EI(+)*MS: Gerät HP Mass Selective Detector 5973 der Firma HP (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den angegebenen ausgewählten Fragmenten liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{127}I , ^{120}Sn).

Elementaranalysen

Die Elementaranalyse wurde an einem Gerät der Firma Leco (*Leco CHNS-932*) durchgeführt. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Spezifische Optische Drehung

Polarimeter: Perkin-Elmer 241, Küvettenlänge $l = 1.00$ dm, Messtemperatur 19 °C, Wellenlänge des polarisierten Lichts $\lambda = 289$ nm (Na). Die Probenkonzentration ist bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma *Stoe & Cie GmbH*, Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer) der Firma *Bruker Analytical X-Ray Systems* und Oxford Diffraction Xcalibur S der Firma *Oxford Diffraction Ltd.*

Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die folgenden implementierten Programme benutzt:

Stoe IPDS: Expose (*Stoe & Cie*, 1997; Datensammlung), Cell (*Stoe & Cie*, 1997; Zellbestimmung und -verfeinerung), Integrate (*Stoe & Cie*, 1999; Integration), Faceit (*Stoe & Cie*, 1997; numerische Absorptionskorrektur).

Apex-CCD: SMART (Bruker, 2001; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Oxford Diffraction Xcalibur S: CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung); CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei -80 °C oder -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage X-TEMP 2^[6b] unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle wurden in einem inerten Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten der Firma ABCR) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt. Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturen erfolgte mit dem Programm SHELXS90^[247] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL97^[248] durchgeführt. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten sind dem Anhang zu entnehmen, wobei U_{eq} als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert ist. Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des SHELXL-Programms verwendet mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_2 , CH und CH_{arom} und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_3 . Tabellen der

anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich ebenfalls im Anhang, wobei der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors die Form

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

hat. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter). Zusätzlich sind Ortep-Darstellungen aller Strukturen sind im Anhang dargestellt.

6.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Bei allen Verbindungen, die auf dem *Bruker APEX* und auf dem *Oxford CrysAlis* Diffraktometer gemessen wurden, ist eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes erfolgt; bei allen Verbindungen die auf dem *Stoe IPDS* Diffraktometer gemessen wurden, wurde eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes durchgeführt. Nachfolgend ist zu allen Einkristallen genannt, auf welchem Gerät sie gemessen wurden, bei welcher Temperatur der Einkristall selektiert wurde und welche Wasserstoffatome frei verfeinert wurden. Alle nicht genannten Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Kapitel 4.1

(S)-**80**: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

(S)-**27**: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

(R_N, S_C, S_C)-**93**: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1 wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R_N, S_C, S_C)-**94**: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1 wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R, R)-**106**: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Wasserstoffatome H1N und H3N wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Kapitel 4.2

[(R, S)-**124**]₂: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

[(R, S)-**125**]₂: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Wasserstoffatome H3, H18, H33 und H48 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(R, S)-**126**]₂: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Wasserstoffatome H3 und H17 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(R, S)-**127**]₂: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Wasserstoffatome H3 und H18 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(R, S)-**138**]₂: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Wasserstoffatom H1 wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(R_{Si}, S)-**140**]₂: Diffraktometer: Oxford-CCD, $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Wasserstoffatome H2A und H2B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*R,R,S*)-**142**·*n*-BuLi]₂: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H3, H19A und H19B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*R,R,R*)-**143**]₂: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H3 und H21 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*R,R*)-**117**·MgBu₂]: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C.

(*R,R*)-**144**: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H171, H172, H172, H181, H182, H183, H191, H192, H193, H201, H202, H203, H371, H372, H373, H381, H381, H382, H383, H391, H392, H393, H401, H402 und H403 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*R,R*)-**117**·ZnBr₂]: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C.

[(*R,R*)-**145**·ZnBr₂]: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C.

[(*R,R*)-**146**·ZnBr₂]: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C.

Kapitel 4.3

157: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

159: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H1A, H1B, H100, H101, H102 und H103 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Kapitel 4.4

(*R,S*)-**165**: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H1, H2, H3 und H4 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(*R,S*)-**166**: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H1, H2, H3 und H4 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Kapitel 4.5

[(*S*)-**171**·MeLi]₂: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H1A, H1B und H1C wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(**181**)₂: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H7, H8, H9A und H9B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

183: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C.

184: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H13A und H13B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Kapitel 4.6

[(*R,R*)-**188**]₂: Diffraktometer: Bruker-Apex-CCD, –100 °C.

Kapitel 4.8

199: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

[**195**·TMEDA]: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H9, H10A und H10B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMEDA]: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H9, H10A und H10B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[**205**·(THF)₂]_∞: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H9A, H9B, H10A, H10B, H27A, H27B, H28A und H28B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[**206**·(THF)₃]: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H9A, H9B, H10A und H10B wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

207: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H0A, H0B und H0C wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Kapitel 0

220: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Das Wasserstoffatom H(O) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

221: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Das Wasserstoffatom H(O) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[**216**·(THF)_{1.5}]_∞: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

[**216**·(THF)₂]_∞: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

234: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H0A, H0B und H0C wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

236: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

Kapitel 4.10

[**227**·(THF)₂]_∞: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Das Wasserstoffatom H3 wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[**228**·(THF)₃]: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Wasserstoffatome H3 und H5 wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Kapitel 4.12

237: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C. Die Reflexe von drei kokristallisierten, stark fehlgeordneten THF-Molekülen wurden mittels der SQUEEZE-Funktion des PLATON-Programmpakets entfernt.^[239]

238: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

240: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

241: Diffraktometer: Oxford-CCD, –100 °C.

6.4 Angaben zu den quantenmechanischen Studien

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm Gaussian 03 Revision E 0.1^[249] auf dem theoretischen Niveau B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d). Die Gaussian Job Files (gjf, Eingabedateien) wurden mit dem Interface ChemBio3D Ultra 12.0 (Firma *Cambridge Soft*, 2010) erstellt.














Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzoptimierung lieferte keine imaginären Frequenzen. Die berechneten Grundzustandsenergien wurden jeweils ohne (SCF) und mit (ZPE) der auf demselben Niveau berechneten Nullpunktsenergie angegeben. Zum Vergleich von Energien wurden stets nullpunktskorrigierte Energien (ZPE) herangezogen.

Übergangszustände wurden ebenfalls mit ChemBio3D Ultra 12.0 konstruiert und dann mittels der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnung lieferte genau eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entsprach.

Die Visualisierung aller energieoptimierten Strukturen erfolgte mit den Programmen GaussView (Firma *Semichem*, Inc., 2003) und MOLEKEL V. 4.3.^[250]

Farblegende für Molekel-Darstellungen

RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

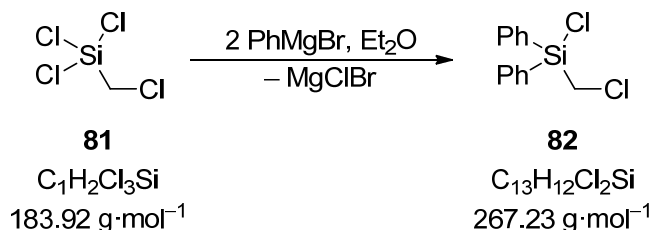
| | | |
|--|---|--|
|  Wasserstoff (0.7/0.7/0.7) |  Lithium (0.7/0/0) |  Bor (0/0.7/0.7) |
|  Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25) |  Stickstoff (0/0.4/0) |  Sauerstoff (1/0.2/0) |
|  Natrium (0.9/0.6/0) |  Magnesium (0.45/0.4/0.25) |  Aluminium (0/1/0.7) |
|  Silicium (0.6/0/0.6) |  Kalium (0.3/0.3/1)) |  Chlor (0/1/0) |
|  Zinn (0/0.4/1) | | |

Alle Koordinaten der optimierten Strukturen, ihre Energien mit und ohne Nullpunktskorrektur sowie die entsprechenden Ausgabedateien sind im Anhang auf DVD zu finden. Zudem finden sich dort Grafiken optimierter Strukturen, die nicht in dieser Arbeit abgebildet sind.

6.5 Synthesevorschriften

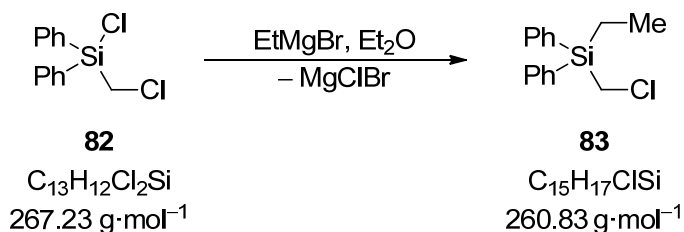
6.5.1 Lithiierung von Aminomethyl(ethylsilanen)

6.5.1.1 Chlor(chlormethyl)diphenylsilan **82**



Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**82**) wurde ausgehend von Trichlor(chlormethyl)silan (**81**) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[251] in 63 % Ausbeute dargestellt. Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen.

6.5.1.2 Ethyl(chlormethyl)diphenylsilan **83**

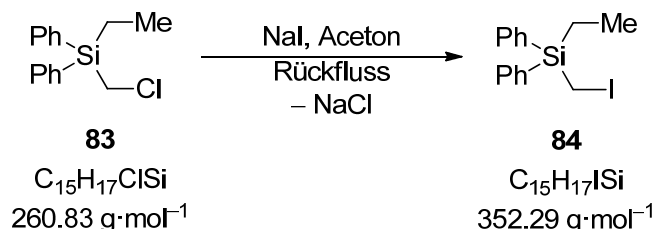


Gemäß einer Standard-Grignard-Vorschrift^[252] wurden zu 2.00 g (82.2 mmol) Magnesium in 50 mL Et₂O eine Lösung von 9.00 g (82.2 mmol) Bromethan in 100 mL Et₂O getropft. Die Grignard-Lösung wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 11.0 g (41.1 mmol) Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**82**) in 100 mL Et₂O getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 100 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck abgetrennt. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierende Destillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 144 °C, Druck: 2·10⁻¹ mbar). **83** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 8.34 g, 32.0 mmol, 76 %).

| | |
|--|---|
| ¹ H-NMR | (400.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.15 [t, 3H, ³ J(H,H) = 7.5 Hz; SiCH ₂ CH ₃], 1.32 (q, 2H, ³ J(H,H) = 7.5 Hz; SiCH ₂ CH ₃), 3.35 (s, 2H; SiCH ₂ Cl), 7.41-7.48 (m, 6H; <i>m</i> -H, <i>p</i> -H), 7.61-7.63 (m, 4H; <i>o</i> -H). |
| { ¹ H} ¹³ C-NMR | (400.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 3.2 (SiCH ₂ CH ₃), 7.2 (SiCH ₂ CH ₃), 27.5 (SiCH ₂ Cl), 128.0 (4C; <i>m</i> -C), 129.9 (2H; <i>p</i> -C), 133.3 (2C; <i>i</i> -C), 135.0 (4C; <i>o</i> -C). |
| { ¹ H} ²⁹ Si-NMR | (59.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = -7.6. |
| GC/EI-MS | t _R = 6.71 min; m/z (%): 260 (1) (M ⁺), 211 (94) [(M - CH ₂ Cl) ⁺], 183 (100) [(M - Ph) ⁺]. |

| | | | |
|------------------|-----------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 69.6 | H 7.0 |
| | Berechnet | C 69.07 | H 6.57. |

6.5.1.3 Ethyl(iodmethyl)diphenylsilan **84**



Zu einer Lösung von 8.00 g (30.7 mmol) Ethyl(chlormethyl)diphenylsilan (**82**) in 50 mL Aceton wurden 9.14 g (61.3 mmol) Natriumiodid gegeben und das Reaktionsgemisch 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 50 mL Pentan zugefügt und erneut filtriert. Nach Entfernen der leichter flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Membranpumpenvakuum gereinigt (Ofentemperatur: 180 °C, Druck: $2 \cdot 10^{-1}$ mbar). **84** wurde als schwach gelbliches Öl erhalten (Ausbeute: 9.56 g, 27.2 mmol, 88 %).

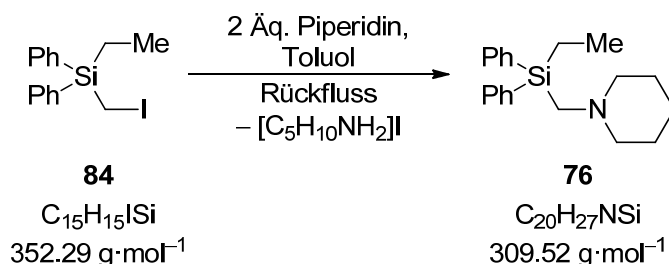
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09$ [t, 3H, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz; SiCH_2CH_3], 1.31 [q, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz; SiCH_2CH_3], 2.52 (s, 2H; SiCH_2I), 7.38-7.46 (m, 6H; *m*-H, *p*-H), 7.56-7.59 (m, 4H; *o*-H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -17.7$ (SiCH_2I), 4.4 (SiCH_2CH_3), 7.1 (SiCH_2CH_3), 127.9 (4C; *m*-C), 129.8 (2H; *p*-C), 133.9 (2C; *i*-C), 135.0 (4C; *o*-C).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.9 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.1$.

GC/EI-MS $t_R = 7.19$ min; m/z (%): 352 (5) [M^+], 323 (100) [$(\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4)^+$], 183 (51) [$(\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_7\text{H}_7)^+$].

| | | | |
|------------------|-----------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 51.2 | H 5.1 |
| | Berechnet | C 51.14 | H 4.86. |

6.5.1.4 Ethyl(piperidinomethyl)diphenylsilan **76**

4.00 g (11.4 mmol) Ethyl(iodomethyl)diphenylsilan (**84**) gelöst in 50 mL Toluol wurden mit 1.93 g (22.8 mmol) Piperidin versetzt und der Ansatz für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz dreimal mit je 50 mL verd. HCl-Lsg. ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 eingestellt und dreimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 190 °C, Druck: $2\cdot 10^{-1} \text{ mbar}$). **76** wurde als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 2.92 g, 9.46 mmol, 83 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.10\text{-}1.17$ (m, 5H; SiCH₂CH₃), 1.19-1.25 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂), 1.43 [qi, 4H, ³J(H,H) = 5.5 Hz; NCH₂CH₂], 2.25-2.35 (m, 4H; NCH₂C), 2.47 (s, 2H; SiCH₂N), 7.20-7.24 (m, 6H; *m*-H, *p*-H), 7.66-7.68 (m, 4H; *o*-H).

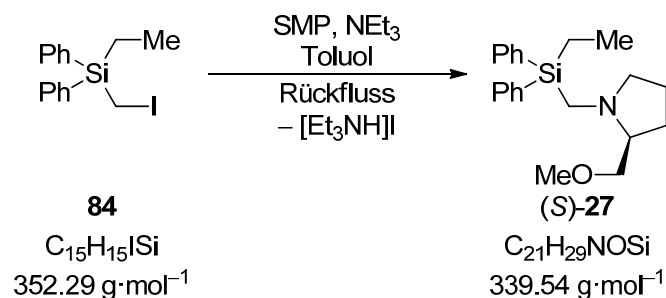
{¹H}¹³C-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.7$ (SiCH₂CH₃), 8.3 (SiCH₂CH₃), 24.6 [N(CH₂)₂CH₂], 27.1 [NCH₂CH₂], 48.5 (SiCH₂N), 59.4 [N(CH₂CH₂)₂CH₂], 128.4 (4C; *m*-C), 129.8 (2C; *p*-C), 135.8 (4C; *o*-C), 137.1 (2C; *i*-C).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.9 MHz, C₆D₆): $\delta = -10.9$.

GC/EI-MS $t_R = 7.45 \text{ min}$; m/z (%): 309 (10) [M⁺], 183 (13) [Ph₂SiH⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀N=CH₂)⁺].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 77.7 | H 8.8 | N 4.3 |
| | Berechnet | C 77.61 | H 8.79 | N 4.53. |

6.5.1.5 Ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan (S)-27



8.66 g (24.6 mmol) Ethyl(iodmethyl)diphenylsilan (**84**) gelöst in 50 mL Toluol wurden mit 2.83 g (24.6 mmol) SMP und 2.48 g (24.6 mmol) Triethylamin versetzt und der Ansatz für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz dreimal mit je 50 mL verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 210 °C, Druck: $2\cdot 10^{-1}$ mbar). (S)-**27** wurde als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 6.26 g, 18.4 mmol, 75 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.00\text{-}1.25$ (m, 5H; SiCH₂CH₃), 1.45-1.70, 1.75-1.88 (m, 4H; CHCH₂CH₂CH₂), 1.90-2.00, 2.73-2.84 (m, 2H; NCH₂CH₂), 2.31, 3.13 [“AB-System”, 2H, ²J(H,H) = 14.5 Hz; SiCH₂N], 2.35-2.50 [m, 1H; NC(C)HC], 3.20-3.30 (m, 2H; OCH₂C), 3.32 (s, 3H; OCH₃), 7.20-7.43 (m, 6H; *m*-H, *p*-H), 7.59-7.61 (m, 4H; *o*-H).

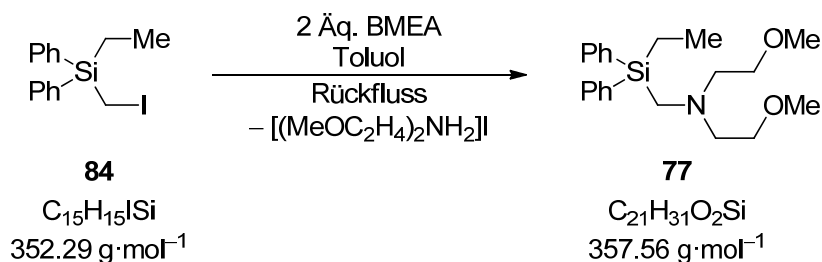
{¹H}¹³C-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.4$ (SiCH₂CH₃), 8.2 (SiCH₂CH₃), 24.1 (NCH₂CH₂), 29.2 (CHCH₂CH₂), 43.4 (SiCH₂N), 58.6 (NCH₂C), 59.1 (OCH₃), 68.1 [NC(C)HC], 77.7 (OCH₂C), 128.4 (2C), 128.5 (2C; *m*-C), 129.8, 129.9 (*p*-C), 135.8 (2C), 135.9 (2C; *o*-C), 136.9, 137.2 (*i*-C).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.9 MHz, C₆D₆): $\delta = -10.0$.

GC/EI-MS $t_R = 7.76$ min; m/z (%): 339 (1) (M⁺), 294 (100) [(M - CH₂OMe)⁺], 128 [(SMP=CH₂)⁺].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 74.2 | H 8.8 | N 3.9 |
| | Berechnet | C 74.28 | H 8.61 | N 4.12. |

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25} = -38$ (337 mg/10 mL, Hexan).

6.5.1.6 Ethyl[bis(2-methoxyethyl)aminomethyl]diphenylsilan **77**

6.00 g (17.0 mmol) Ethyl(iodomethyl)diphenylsilan (**84**) gelöst in 50 mL Toluol wurden mit 4.54 g (34.0 mmol) BMEA versetzt und der Ansatz für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz dreimal mit je 50 mL verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 210 °C, Druck: $5\cdot 10^{-1}$ mbar). **77** wurde als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 3.40 g, 9.52 mmol, 53 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.10$ (t, 3H, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz; SiCH₂CH₃), 1.14 (q, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz; SiCH₂CH₃), 2.69 (t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ Hz; NCH₂C), v 3.05 (s, 6H; OCH₃), 3.29 (t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz; OCH₂C), 7.19-7.23 (m, 6H; *m*-H, *p*-H), 7.63-7.66 (m, 4H; *o*-H).

¹H¹³C-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.2$ (SiCH₂CH₃), 8.1 (SiCH₂CH₃), 44.7 (SiCH₂N), 58.3 (2C, NCH₂C), 58.8 (2C, OCH₂C), 73.0 (2C, OCH₂C) 128.4 (4C; *m*-C), 129.8 (2H; *p*-C), 136.0 (4C; *o*-C), 136.8 (2C; *i*-C).

¹H²⁹Si-NMR (59.9 MHz, C₆D₆): $\delta = -10.3$.

GC/EI-MS $t_R = 7.77$ min; m/z (%): 357 (4) (M⁺), 183 (54) (Ph₂SiH⁺), 146 [H₂C=N(CH₂CH₂OMe)₂]⁺.

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 70.8 | H 9.1 | N 4.1 |
| | Berechnet | C 70.54 | H 8.74 | N 3.92. |

6.5.1.7 Chlorethylidiphenylsilan **85**

Gemäß einer Standard-Grignard-Vorschrift^[252] wurden zu 12.3 g (506 mmol) Magnesium in 150 mL Et₂O eine Lösung von 78.6 g (500 mmol) Brombenzol in 100 mL Et₂O getropft und nach erfolgter Zugabe für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Grignard-Lösung wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 40.8 g (250 mmol) Trichlorethylsilan in 100 mL Et₂O getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen. Nach Abtrennung der ausgefallenen Salze durch inerte Filtration wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierende Destillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 100 °C, Druck: 5·10⁻¹ mbar). **85** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 32.1 g, 130 mmol, 52 %).

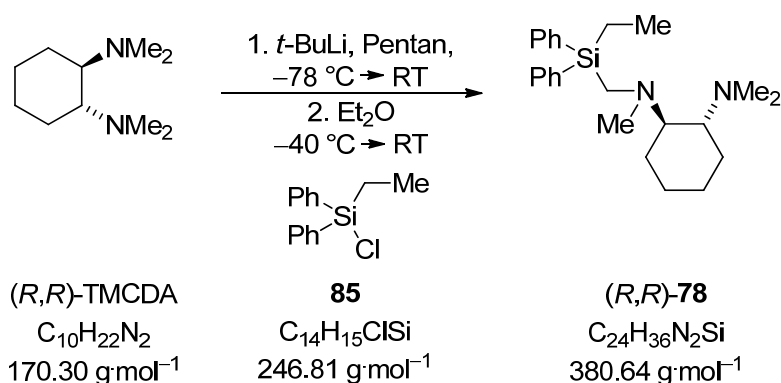
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 [t, 3H, ³J(H,H) = 7.8 Hz; CH₂CH₃], 1.42 [q, 2H, ³J(H,H) = 7.8 Hz; SiCH₂CH₃], 7.42-7.53 (m, 3H; ar. H), 7.69-7.71 (m, 2H; ar. H).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 6.7 (SiCH₂CH₃), 8.6 (SiCH₂CH₃), 128.1 (2C), 130.5 (4C), 134.3 (2C), 134.6 (4C).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -5.4.

GC/EI-MS t_R = 5.88 min; m/z (%): 246 (11) (M⁺), 217 (100) [(M - C₂H₅)⁺], 181 (14) [(M - C₂H₆ - Cl)⁺].

6.5.1.8 Ethyl[*N*¹,*N*²,*N*²-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino-*N*¹-methyl]diphenylsilan (*R,R*)-**78**



3.94 g (23.2 mmol) *R,R*-TMCDAs in 60 mL Pentan wurden auf -78 °C gekühlt und unter Rühren mit 18 mL einer *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan (c = 1.4 mol·L⁻¹, 25.2 mmol) versetzt, woraufhin sich sofort eine blaugelbe Suspension bildete. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt, wobei sich der zunächst ausgefallene Feststoff vollständig hellgelb löste. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mittels einer Stahlkanüle im Verlauf von 10 min zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 6.54 g (25.5 mmol) Chlorethylidiphenylsilan (**85**) in 50 mL Et₂O getropft. Die Mischung wurde für 12 h bei RT gerührt und im Anschluss mit verd. HCl (c = 1 mol·L⁻¹, 3 x 100 mL) extrahiert. Die

wässrigen Phasen wurde durch Zugabe von festem NaOH auf einen pH von ca. 13 eingestellt und mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85 °C, Druck 2.5·10⁻² mbar) gereinigt. (*R,R*)-**78** wurde als schwach gelbes, stark viskoses Öl erhalten (Ausbeute: 5.03 g, 13.2 mmol, 56 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.87-1.25 (m, 9H), 1.57-1.81 (m, 4H) 2.21 [s, 6H; N(CH₃)₂]; 2.23 (s, 3H; NCH₃), 2.26-2.30 [m, 2H; NC(H)C(H)N], 2.60, 2.86 [„AB-System“, 2H, ²J(H,H) = 14.3 Hz); SiCH₂N], 7.22-7.27 (m, 6H; ar. H), 7.72-7.76 (m, 4H; ar. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 5.7 (SiCH₂CH₃), 8.3 (SiCH₂CH₃), 24.3, 25.2, 26.4 (x2), 40.7, 41.3, 41.7, 64.9 (CHN), 67.0 (CHN), 128.4 (4C; *m*-C), 128.6, 129.7 (2C; *p*-C), 135.9, 136.0 (2 x 2C; *o*-C), 137.3, 137.5 (*i*-C).

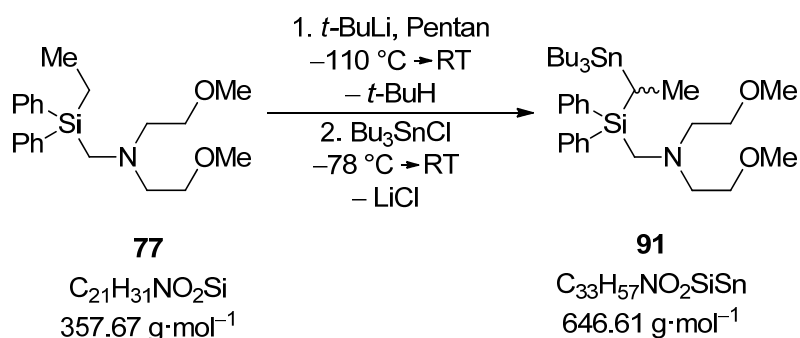
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -9.74.

GC/EI-MS t_R = 8.19 min; m/z (%): 380 (6) (M⁺), 183 (35) (Ph₂SiH⁺), 169 (100) [(TMCDAs - H)⁺].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 74.8 | H 9.7 | N 7.4 |
| | Berechnet | C 75.73 | H 9.53 | N 7.36. |

Spezifische Drehung [α]_D²⁰ = -12.1 (Cyclohexan, 210 mg/10 mL).

6.5.1.9 Darstellung des Stannans 91



Eine Lösung von 2.90 g (8.11 mmol) **77** in 50 mL Pentan wurde auf -110 °C gekühlt und mit 1.70 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3.23 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf RT aufgetaut und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurden bei -78 °C 2.90 g (8.90 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben und wiederum unter Rühren aufgetaut. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 15 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle

flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (Ofentemperatur: 220 °C, Druck: $2 \cdot 10^{-2}$ mbar). **91** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 4.67 g, 7.22 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.40-1.60 [m, 31H; $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{SiCH}(\text{Sn})\text{CH}_3$], 2.50 [t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz; NCH_2C], 2.51 (s, 2H; SiCH_2N); 3.12 (s, 6H; OCH_3), 3.20 [t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz; OCH_2C], 7.20-7.40, 7.45-7.60 (m, 10H; Ph).

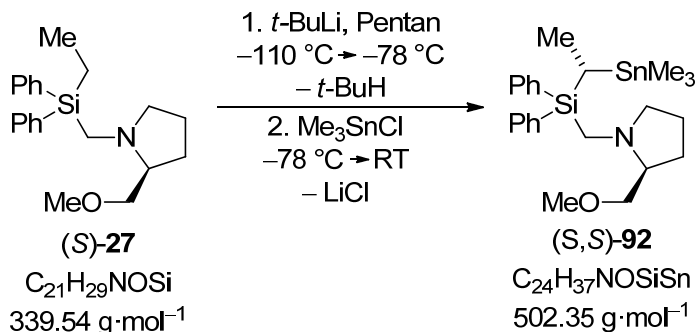
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = -0.3 [SiCHSn], 9.5 [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{Pr})_3$], 12.5 [$\text{SiCH}(\text{Sn})\text{CH}_3$], 13.6 [3C; $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3)_3$], 27.5 [3C; $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Me})_3$], 29.1 [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Et})_3$], 44.8 (SiCH_2N), 57.2 (2C; NCH_2C), 58.6 (2C; OCH_3), 71.0 (2C; OCH_2C), 127.6, 127.7 (4C; *m*-C), 129.0, 129.1 (2C; *p*-C), 134.5, 135.6 (4C; *o*-C), 136.4, 136.6 (2C; *i*-C).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.9 MHz, C_6D_6): δ = -9.1.

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): δ = 1.6.

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 60.9 | H 9.4 | N 2.5 |
| | Berechnet | C 61.30 | H 8.89 | N 2.17. |

6.5.1.10 Darstellung des Stannans (*S,S*)-**92**

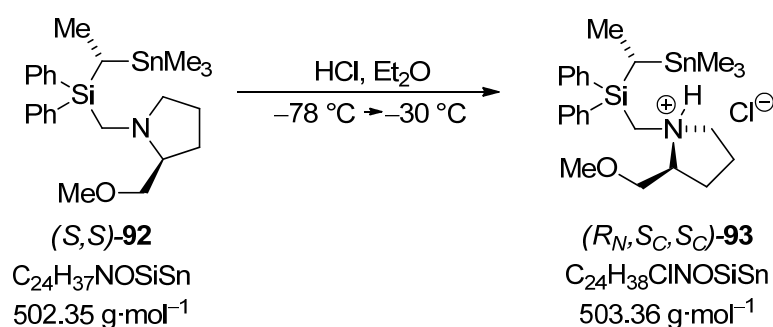


Eine Lösung von 1.00 g (2.94 mmol) (*S*)-**27** in 15 mL Pentan wurde auf $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 1.70 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3.23 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und im Anschluss innerhalb von 2 min mit einer auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Lösung von 644 mg (3.23 mmol) Trimethylzinnchlorid in 5 mL Toluol versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Et_2O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (3 x 15 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (Ofentemperatur: 260 °C, Druck: $1 \cdot 10^{-1}$ mbar). (*S,S*)-**92** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.34 g, 2.68 mmol, 91 %, d. r. = 86:14).

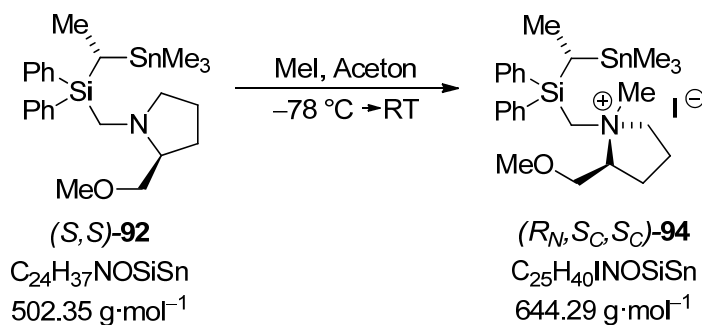
| | |
|---|--|
| $^1\text{H-NMR}$ | (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.05$ [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 49.2$ Hz, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 51.7$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D1], 0.08 [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 49.2$ Hz, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 51.7$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D2], 0.98 [q, 1H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz]; $\text{SiC}(\text{Sn})\text{H}$], 1.10-1.55, 1.75-1.90 (m, 4H; $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.48 [d, 3H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz; $\text{C}(\text{Sn})\text{CH}_3$]. 1.90-2.00, 2.80-2.89 (m, 2H; NCH_2CH_2), 2.30, 3.12 [“AB-System”, 2H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14.3$ Hz; SiCH_2N , D1], 2.43, 3.38 [“AB-System”, 2H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14.6$ Hz; SiCH_2N , D2], 2.49-2.56 [m, 1H; $\text{NC}(\text{C})\text{HC}$], 3.24 (s, 3H; OCH_3), 3.43-3.50 (m, 2H; OCH_2C), 7.24-7.35 (m, 6H; <i>m</i> -Ph, <i>p</i> -Ph), 7.65-7.67 (m, 2H; <i>o</i> -Ph), 7.88-7.91 (m, 2H; <i>o</i> -Ph). |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.8$ [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 304.2$ Hz, $^1J(\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 317.8$ Hz], 1.2 [SiCH_3Sn , $^1J(\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 260.1$ Hz, $^1J(\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 273.1$ Hz], 12.6 [$\text{CH}(\text{Sn})\text{CH}_3$, $^2J(\text{C}, \text{Sn}) = 25.3$ Hz], 24.0 (NCH_2CH_2), 29.0 (CHCH_2CH_2), 44.8 [SiCH_2N , $^1J(\text{C}, \text{Si}) = 9.7$ Hz], 58.6 (NCH_2C), 59.2 (OCH_3), 68.3 [$\text{NC}(\text{C})\text{HC}$], 77.8 (OCH_2C), 127.67 (2C), 127.72 (2C; <i>m</i> -C), 129.1, 129.2 (<i>p</i> -C), 135.0 (2C), 135.1 (2C; <i>o</i> -C), 136.1, 136.5 (<i>i</i> -C). |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.5$. |
| $\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ | (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.2$ (D1), 17.0 (D2). |
| GC/EI-MS | $t_R = 8.96$ min; m/z (%): 502 (2) [M^+], 458 (71) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 338 (100) [$(\text{M} - \text{SnMe}_3)^+$]. |

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 57.5 | H 7.6 | N 2.6 |
| | Berechnet | C 57.38 | H 7.42 | N 2.79. |

6.5.1.11 Kristallisation des Stannans (*S,S*)-**92** als Hydrochlorid (*R_NS_CS_C*)-**93**



Eine Lösung von 200 mg (*S,S*)-**92** (396 μmol , d. r. = 86:14) in 3 mL Et_2O wurde auf -78°C gekühlt und mit 1 mL einer Lösung von Chlorwasserstoff in Et_2O ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.0 mmol) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde bei -30°C gelagert, wobei sich an der Phasengrenze nach 48 h farblose Nadeln von (*R_NS_CS_C*)-**93** bildeten. Diese wurden vom Lösungsmittel befreit und mit kaltem Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und i. V. getrocknet (156 mg, 309 μmol , 78 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.1.7.3.

6.5.1.12 Kristallisation des Stannans (*S,S*)-**92** als Methyliodid (*R_N,S_C,S_C*)-**94**

Eine Lösung von 300 mg (*S,S*)-**92** (597 μmol , d. r. = 86:14) in 20 mL Aceton wurde auf -78°C gekühlt und mit 100 mg (705 μmol) Iodmethan versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren auf RT erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der zitronengelbe, mikrokristalline Rückstand wurde mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und aus einem Toluol/*iso*-Propanol-Lösemittelgemisch umkristallisiert. (*R_N,S_C,S_C*)-**94** wurde in Form von gelben, quaderförmigen Kristallen erhalten (369 mg, 573 μmol , 85 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.1.7.3.

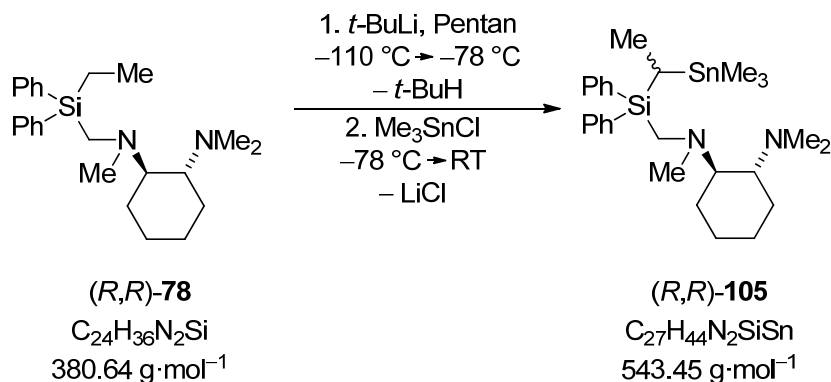
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.20$ [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 50.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 53.0 \text{ Hz}$; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 1.06 [q, 1H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$; $\text{SiC}(\text{H})\text{CH}_3$], 1.32 [d, 3H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 62.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 64.5 \text{ Hz}$; $\text{SnC}(\text{H})\text{CH}_3$], 1.79-1.88 (m, 2H), 2.03-2.06 (m, 1H), 2.25-2.36 (m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 2.91 (s, 3H; NCH_3), 3.48 (s, 3H; OCH_3), 3.63-3.71 [m, 1H; $\text{NC}(\text{H})\text{CH}_2$], 3.74-3.86 (m, 1H), 4.48-4.56 (m, 1H; NCH_2), 3.82, 4.39 [„AB-System“, 2H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 15.3 \text{ Hz}$; SiCH_2N], 7.45-7.56 (m, 6H; ar. H, *m*-H, *p*-H), 7.69-7.72 (m, 4H; ar. H, *o*-H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): -9.5 [3C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.1 [$\text{SiC}(\text{H})\text{Sn}$], 10.8 [$\text{SiC}(\text{H})\text{CH}_3$], 20.5, 23.6, 55.6, 59.4, 67.8, 69.7, 128.9, 130.9, 132.2, 131.7, 135.3, 135.6 (ar. CH).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.2$.

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.7$.

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 46.9 | H 6.3 | N 2.0 |
| | Berechnet | C 46.60 | H 6.26 | N 2.17. |

6.5.1.13 Darstellung des Stannans (*R,R*)-105

Eine Lösung von 2.00 g (5.25 mmol) **77** in 25 mL Pentan wurde auf $-110\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 2.80 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 5.32 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wurde. Im Anschluss wurden innerhalb von 2 min eine auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Lösung von 1.07 g (5.40 mmol) Trimethylzinnchlorid in 10 mL Toluol versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 15 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (Ofentemperatur: $280\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $1\cdot 10^{-1}$ mbar). (*R,R*)-**105** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.54 g, 2.84 mmol, 54 %, d. r. = 73:27).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.12\text{-}0.15$ (m, 1H; SiCHSn), $0.91\text{-}0.97$ (m, 4H; CH₂CH₂), 1.46 (d, 2H, ²J(H,H) = 7.8 Hz; SiCH(Sn)CH₃, D1), 1.54-1.80 (m, 4H; CH₂CH₂), 2.22 [s, 9H; NCH₃], 2.29-2.36 [m, 2H; NC(H)C(H)N], 2.62, 2.97 [AB-System, 2H, ²J(H,H) = 14.1 Hz; SiCH₂N, D1], 2.72, 2.90 [AB-System, 2H, ²J(H,H) = 14.5 Hz; SiCH₂N, D2], 7.21-7.28 (m, 6H; ar. H), 7.74-7.92 (m, 4H; ar. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -7.3$ [3C; Sn(CH₃)₃, D1], -7.1 [3C; Sn(CH₃)₃, D2], 5.7 (SiCH₂CH₃), 6.7 [SiCH(Sn)CH₃, D1], 6.9 [SiCH(Sn)CH₃, D2], 24.5, 25.3, 26.3, 26.4, 40.2, 41.0, 41.3 (CH₂CH₂, D1 u. D2), 64.7 (CHN, D1), 64.7 (CHN, D1), 64.8 (CHN, D2), 67.2 (CHN, D1 u. D2), 128.3 (2C), 128.4 (2C; *m*-C), 128.5, 129.8 (2C; Ph-C_p), 136.0, 136.2 (2 x 2C; *o*-C), 137.4, 137.6 (*i*-C).

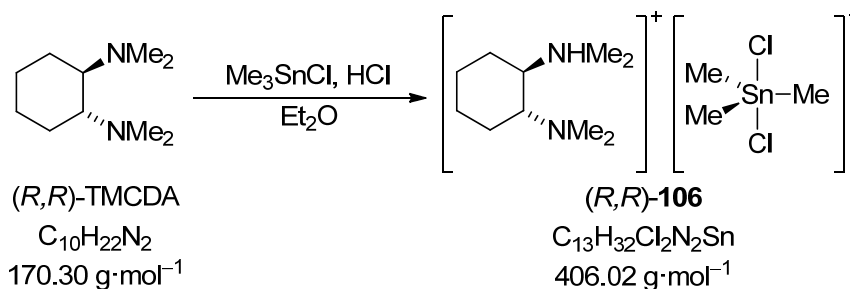
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -7.6$.

{¹H}¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): $\delta = 17.0$.

GC/EI-MS $t_R = 10.76$ min; m/z (%): 543 (<1) (M^+), 529 (4) [$(M - Me)^+$], 379 (99) [$(M - SnMe_3)^+$], 169 (100) [$(TMCD A - H)^+$].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 49.2 | H 10.1 | N 6.8 |
| | Berechnet | C 48.69 | H 9.62 | N 6.68. |

6.5.1.14 Gezielte Darstellung des Stannats (*R,R*)-106 ausgehend von (*R,R*)-TMCD A



500 mg (2.94 mmol) (*R,R*)-TMCD A wurden in 10 mL Et_2O gelöst und mit 585 mg (2.94 mmol) Trimethylzinnchlorid und mit 3.0 mL einer Lösung von Chlorwasserstoff in Et_2O ($c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt und im Anschluss die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Et_2O wurde (*R,R*)-106 in Form von farblosen Blöcken kristallin erhalten (Ausbeute 812 mg, 2.00 mmol, 68 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.1.8.

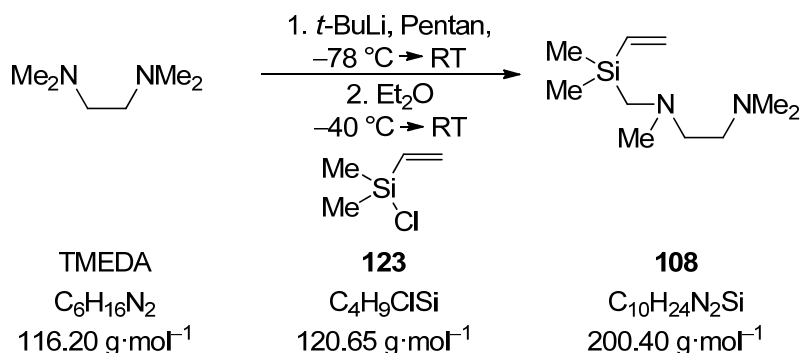
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.69$ [s, 9H, $^2J(H, ^{117}\text{Sn}) = 56.7$ Hz, $^2J(H, ^{119}\text{Sn}) = 59.3$ Hz; $Sn(CH_3)_3$], 1.16-1.37 ([m, 4H; $CH_2(CH_2)_2$], 1.83-1.88 [m, 2H; $CH_{ax}(H)CHNMe_2$], 2.21.2.26 [m, 2H; $CH_{äq}(H)CHNMe_2$], 2.58 [s, 12H; $N(CH_3)_2$], 2.73-2.77 [m, 2H; $CHNMe_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.1$ [3C; ($SnCH_3$) $_3$], 24.4, 24.5 [2 x 2C; $(CH_2)_4$], 64.1 [4C; $N(CH_3)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 151.4$.

| | | | | |
|--------------------------|----------------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse: | experimentell: | C: 39.3 | H: 8.1 | N: 6.5 |
| | theoretisch: | C: 38.46 | H: 7.94 | N: 6.90. |

6.5.2 Carbolithierung von Vinylsilanen

6.5.2.1 Dimethyl[N^1, N^2, N^2 -trimethylethan-1,2-diamino- N^1 -methyl]vinylsilan **108**

8.00 g (68.9 mmol) TMEDA gelöst in 150 mL Pentan wurde auf -78°C gekühlt und unter Rühren mit 41.1 mL einer *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 70.0 mmol) versetzt, woraufhin sich sofort eine tiefgelbe Suspension bildete. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mittels einer Stahlkanüle im Verlauf von 10 min zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 8.68 g (72.0 mmol) Chlor(dimethyl)vinylsilan (**123**) in 150 mL Et₂O getropft. Die Mischung wurde für 12 h bei RT gerührt und im Anschluss mit verd. HCl ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 100 mL) extrahiert. Die wässrigen Phasen wurde durch Zugabe von festem NaOH auf einen pH von ca. 13 eingestellt und mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 60°C , Druck $1\cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) gereinigt. **108** wurde als farbloses Öl erhalten (7.71 g, 38.6 mmol, 56 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.16$ [s, 6H; Si(CH₃)₂; $^2J(\text{H},\text{Si}) = 6.6 \text{ Hz}$], 1.96 (s, 2H; SiCH₂N), 2.12 [s, 6H; N(CH₃)], 2.19 (s, 3H; N(CH₃)], 2.34-2.40 (m, 2H; NCH₂), 2.44-2.60 (m, 2H; NCH₂), 5.73 [dd, 1H; SiCH=CH_{cis}H, $^2J_{\text{gem}}(\text{H},\text{H}) = 3.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}}(\text{H},\text{H}) = 20.3 \text{ Hz}$], 5.95 [dd, 1H; SiCH=CH_{trans}H, $^2J_{\text{gem}}(\text{H},\text{H}) = 3.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}}(\text{H},\text{H}) = 14.6 \text{ Hz}$], 6.24 [dd, 1H; SiCH=CH₂, $^3J_{\text{cis}}(\text{H},\text{H}) = 14.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}}(\text{H},\text{H}) = 20.3 \text{ Hz}$].

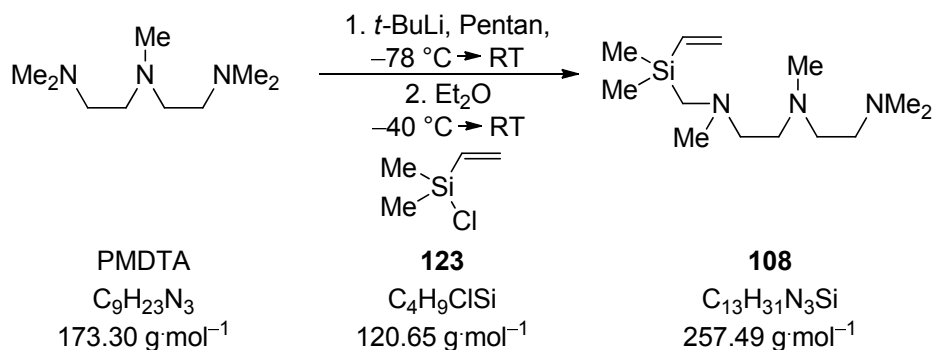
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.3$ (2C; SiCH₃), 46.8 (2C; N(CH₃)₂), 47.6 (NCH₃), 50.4 (SiCH₂N), 58.4 (SiCH₂NMeCH₂), 60.4 (CH₂NMe₂), 132.9 (SiCH=CH₂), 140.9 (SiCH=CH₂).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -8.6$.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 3.89 \text{ min}$; m/z (%): 200 (3) [M⁺], 142 (100).

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|----------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 59.6 | H 12.2 | N 14.0 |
| | Berechnet | C 59.93 | H 12.07 | N 13.98. |

6.5.2.2 *N*¹-[Dimethyl(vinyl)silyl]methyl-*N*²-2-(dimethylamino)ethyl-*N*¹,*N*²-dimethylethan-1,2-diamin **109**



5.00 g (28.9 mmol) PMDTA gelöst in 100 mL Pentan wurde auf -78°C gekühlt und unter Rühren mit 18.7 mL einer *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 31.2 mmol) versetzt, woraufhin sich sofort eine tiefgelbe Suspension bildete. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mittels einer Stahlkanüle im Verlauf von 10 min zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 3.98 g (33.0 mmol) Chlor(dimethyl)vinylsilan (**123**) in 50 mL Et_2O getropft. Die Mischung wurde für 12 h bei RT gerührt und im Anschluss mit verd. HCl ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 100 mL) extrahiert. Die wässrigen Phasen wurde durch Zugabe von festem NaOH auf einen pH von ca. 13 eingestellt und mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100°C , Druck $2.5\cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) gereinigt. **109** wurde als farbloses Öl erhalten (5.58 g, 21.7 mmol, 75 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; $^2J(\text{H},\text{Si}) = 6.5 \text{ Hz}$], 1.97 (s, 2H; SiCH_2N), 2.13 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.21 (2s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.48-2.65 (m, 8H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.72 [dd, 1H; $\text{SiCH}=\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H},\text{H}) = 3.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}}(\text{H},\text{H}) = 20.2 \text{ Hz}$], 5.96 [dd, 1H; $\text{SiCH}=\text{CH}_{\text{trans}}\text{H}$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H},\text{H}) = 3.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}}(\text{H},\text{H}) = 14.3 \text{ Hz}$], 6.35 [dd, 1H; $\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}}(\text{H},\text{H}) = 14.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}}(\text{H},\text{H}) = 20.2 \text{ Hz}$].

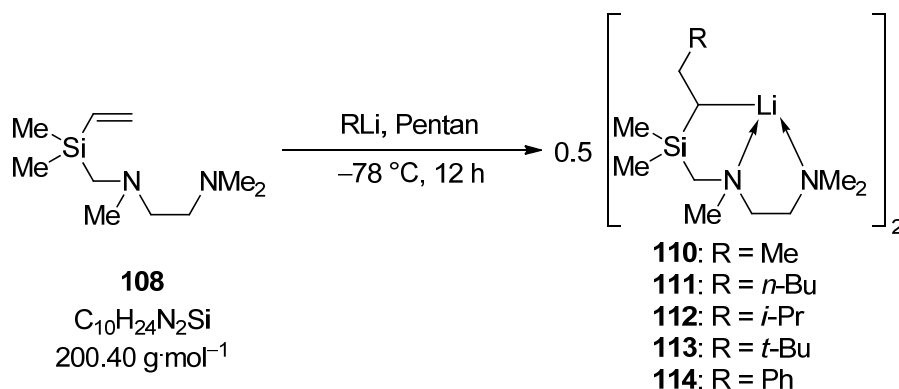
¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.5$ (2C; SiCH_3), 43.0 [$\text{N}(\text{CH}_3)$], 45.7 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 46.4 ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_3$), 49.3 (SiCH_2N), 56.7 [2C; $\text{CH}_2(\text{NMe})\text{CH}_2$], 58.1 ($\text{SiCH}_2\text{NMeCH}_2$), 60.2 (CH_2NMe_2), 131.6 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 139.0 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.6$.

GC/EI-MS $t_R = 5.12 \text{ min}$; m/z (%): 255 (1) [($\text{M} - 2$)⁺], 199 (17), 142 (100).

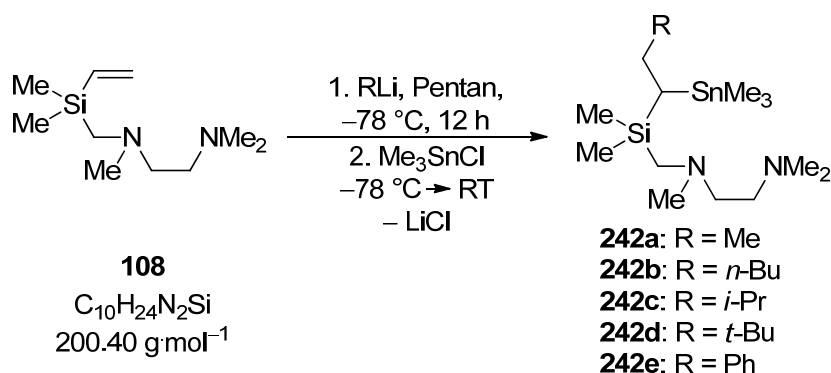
| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|----------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 60.2 | H 12.2 | N 16.3 |
| | Berechnet | C 60.64 | H 12.13 | N 16.32. |

6.5.2.3 Kristallisation der Carbolithierungsprodukte ausgehend von 108



Eine Lösung von 200 mg (1.00 mmol) **108** in 2 mL Pentan wurde auf -90 °C gekühlt und vorsichtig mit 1.1 Äq. (1.10 mmol) einer Lösung des entsprechenden Lithiumorganyls überschichtet. Die Reaktionslösung wurde bei -78 °C gelagert, wobei sich nach Aufbewahrungszeiten von 12-48 h farblose Kristallen bildeten. Eine kurze Beschreibung der Kristallstrukturen erfolgt in Kap. 4.2.1.

6.5.2.4 Darstellung von α -stannylierten Alkylsilanen ausgehend von 108



Eine Lösung von 1.00 g (5.00 mmol) **108** in 25 mL Pentan wurde auf -78 °C gekühlt und mit 1.1 Äq. (5.50 mmol) einer Lösung des entsprechenden Lithiumorganyls versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12-18 h bei -78 °C aufbewahrt und im Anschluss mit 1.10 g (5.10 mmol) festem Trimethylzinnchlorid versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt.

Produkt der Addition von Methyllithium **242a**: $C_{14}H_{36}N_2SiSn$ ($379.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $110 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **242b** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.26 g, 3.31 mmol, 66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ (2s, 6H, $SiCH_3$), 0.19 [s, 9H, $^2J(H, ^{117}Sn) = 48.7 \text{ Hz}$, $^2J(H, ^{119}Sn) = 51.2 \text{ Hz}$; $Sn(CH_3)_3$], 0.30 [q, 1H, $^3J(H,H) = 4.8 \text{ Hz}$, $^3J(H,H) = 9.2 \text{ Hz}$; $SiCHSn$], 1.00 (t, 3H, $^2J(H,H) = 7.3 \text{ Hz}$; $SnCHCH_2CH_3$), 1.57-1.67 (m, 2H, $SnCHCH_2CH_3$), 1.95 [„AB“-System, 2H, $^2J(H,H) = 14.3 \text{ Hz}$; $SiCH_2N$], 2.15 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.20 (s, 3H; NCH_3), 2.34-2.42 [m, 2 H; $N(CH_2)$], 2.47-2.62 [m, 2H, $N(CH_2)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.4$ [3C; $Sn(CH_3)_3$; $^1J(C, ^{117}Sn) = 297.4 \text{ Hz}$, $^1J(C, ^{119}Sn) = 311.0 \text{ Hz}$], -0.9 [$SiCH_3$, $^3J(C,Sn) = 12.6 \text{ Hz}$], -0.6 [$SiCH_3$, $^3J(C,Sn) = 10.7 \text{ Hz}$], 14.8 [$SiCHSn$, $^1J(C,Sn) = 272.1 \text{ Hz}$], 19.2 [$SnCHCH_2CH_3$, $^3J(C,Sn) = 29.2 \text{ Hz}$], 21.9 [$SnCHCH_2$, $^2J(C,Sn) = 25.3 \text{ Hz}$], 46.5 [2C; $N(CH_3)_2$], 47.1 [$N(CH_3)$], 50.8 ($SiCH_2N$; $^1J(C,Si) = 15.6 \text{ Hz}$), 58.9, 61.1 (NCH_2CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.3$.

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.6$.

GC/EI-MS $t_R = 5.74 \text{ min}$; m/z (%): 379 (<1) (M^+), 215 (44) [$(M - SnMe_3)^+$], 156 (100).

| Elementaranalyse | Gemessen | C 45.3 | H 9.8 | N 7.6 |
|------------------|----------|-----------|---------|--------|
| | | Berechnet | C 44.34 | H 9.57 |

Produkt der Addition von *n*-Butyllithium **242b**: $C_{17}H_{42}N_2SiSn$ ($421.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $150 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **242b** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.64 g, 3.91 mmol, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 3H, $SiCH_3$), 0.19 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.22 [s, 9H, $^2J(H, ^{117}Sn) = 49.0 \text{ Hz}$, $^2J(H, ^{119}Sn) = 50.5 \text{ Hz}$; $Sn(CH_3)_3$], 0.43 [q, 1H, $^3J(H,H) = 4.4 \text{ Hz}$, $^3J(H,H) = 9.5 \text{ Hz}$; $SiCHSn$], 0.92 [t, 3H; CH_2CH_3 , $^3J(H,H) = 7.0 \text{ Hz}$], 1.24-1.85 [mb, 8H, $SnCH(CH_2)_4CH_3$], 1.98 [„AB“-System, 2H, $^2J(H,H) = 14.7 \text{ Hz}$; $SiCH_2N$], 2.15 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.22 (s, 3H; NCH_3), 2.37-2.42 [m, 2 H; $N(CH_2)$], 2.48-2.53 [m, 2H, $N(CH_2)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.4$ [3C; $Sn(CH_3)_3$; $^1J(C, ^{117}Sn) = 297.2 \text{ Hz}$, $^1J(C, ^{119}Sn) = 311.0 \text{ Hz}$], -0.9 [$SiCH_3$, $^3J(C,Sn) = 13.1 \text{ Hz}$], -0.6 [$SiCH_3$, $^3J(C,Sn) = 11.6 \text{ Hz}$], 12.4 ($SiCHSn$), 14.8 [$CH(CH_2)_4CH_3$], 23.4, 28.8, 32.7, 34.5 [$CH(CH_2)_4CH_3$], 46.5 [2C; $N(CH_3)_2$], 47.1 [$N(CH_3)$], 50.8 ($SiCH_2N$), 58.9, 61.1 (NCH_2CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.5$.

| | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|
| $\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ | (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.1$. | | | |
| GC/EI-MS | $t_{\text{R}} = 6.19$ min; m/z (%): 421 (<1) (M^+), 257 (52) [$(\text{M} - \text{SnMe}_3)^+$], 198 (100). | | | |
| Elementaranalyse | Gemessen | C 57.6 | H 10.9 | N 5.5 |
| | Berechnet | C 57.03 | H 11.04 | N 5.12. |

Produkt der Addition von iso-Propyllithium 242c: $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{SiSn}$ ($407.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $160 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **242c** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.64 g, 4.06 mmol, 81 %).

| | | | |
|---|---|--|--|
| $^1\text{H-NMR}$ | (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ (s, 3H, SiCH_3), 0.18 (s, 3H, SiCH_3), 0.20 [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 48.7$ Hz, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 50.9$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.55-0.60 [q, 1H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 5.1$ Hz, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 9.2$ Hz]; SiCHSn], 0.65 [s, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.93 [dd, 6H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 4.4$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.2$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.45-1.65 (m, 3H, SnCHCH_2 and $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.97 [„AB“-System, 2H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14.3$ Hz; SiCH_2N], 2.15 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 2.21 (s, 3H; NCH_3), 2.37-2.43 [m, 2 H; $\text{N}(\text{CH}_2)$], 2.48-2.53 [m, 2 H; $\text{N}(\text{CH}_2)$]. | | |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.4$ [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$; $^1J(\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 297.7$ Hz, $^1J(\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 312$ Hz], -1.0 (SiCH_3), -0.8 (SiCH_3), 9.9 (SiCHSn), 21.2 [2C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.7 (SnCHCH_2), 38.0, 46.5 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 47.1 [$\text{N}(\text{CH}_3)$], 50.7 (SiCH_2N ; $^1J(\text{C}, \text{Si}) = 15.6$ Hz), 58.9, 61.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$). | | |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.6$. | | |
| $\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ | (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.7$ [$^1J(^{119}\text{Sn}, \text{C}) = 312$ Hz]. | | |
| GC/EI-MS | $t_{\text{R}} = 6.19$ min; m/z (%): 407 (<1) (M^+), 243 (32) [$(\text{M} - \text{SnMe}_3)^+$], 184 (100). | | |

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 56.3 | H 10.9 | N 5.2 |
| | Berechnet | C 56.28 | H 10.96 | N 5.25. |

Produkt der Addition von tert-Butyllithium 242d: $\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{SiSn}$ ($421.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $180 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **242d** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.57 g, 3.75 mmol, 75 %).

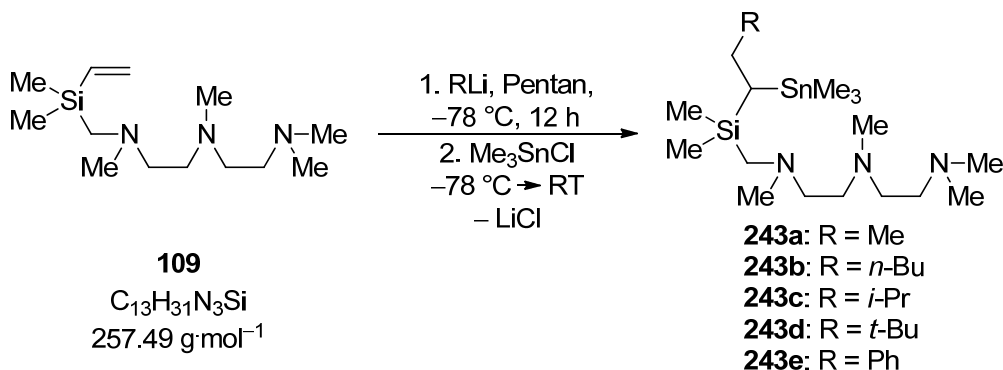
| | | | |
|------------------------------------|--|--|--|
| $^1\text{H-NMR}$ | (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 3H, SiCH_3), 0.22 (s, 3H, SiCH_3), 0.23 [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 48.2$ Hz, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 50.4$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.26-0.29 (m, 1H, SiCHSn), 0.92 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.58-1.76 (m, 2H, SnCHCH_2), 1.98 [„AB“-System, 2H, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14.3$ Hz; SiCH_2N], 2.13 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], | | |
|------------------------------------|--|--|--|

| | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|
| | 2.20 (s, 3H; NCH ₃), 2.36-2.43 [m, 2 H; N(CH ₂)], 2.48-2.53 [m, 2 H; N(CH ₂)]. | | | |
| ¹H}¹³C-NMR | (75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -6.5 [3C; Sn(CH ₃) ₃], -0.9 (SiCH ₃), -0.4 (SiCH ₃), 5.2 (SiCHSn), 29.9 [3C; C(CH ₃) ₃], 32.3 (SnCHCH ₂), 40.7 [C(CH ₃) ₃], 38.1, 46.6 [2C; N(CH ₃) ₂], 47.0 [N(CH ₃)], 50.7 (SiCH ₂ N), 59.0, 61.1 (NCH ₂ CH ₂ N). | | | |
| ¹H}²⁹Si-NMR | (59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.8. | | | |
| ¹H}¹¹⁹Sn-NMR | (111.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 7.7. | | | |
| GC/EI-MS | t _R = 6.31 min; m/z (%): 421 (1) (M ⁺), 257 (39) [(M - SnMe ₃) ⁺], 198 (100). | | | |
| Elementaranalyse | Gemessen | C 56.8 | H 10.9 | N 5.4 |
| | Berechnet | C 57.03 | H 11.04 | N 5.12. |

Produkt der Addition von Phenyllithium **242e**: C₁₉H₃₈N₂SiSn (441.31 g·mol⁻¹)

Ofentemperatur: 200 °C, Druck: 2·10⁻² mbar. **242e** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.43 g, 3.24 mmol, 65 %).

| | | | | |
|---|---|---------|--------|---------|
| ¹H-NMR | (300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.03 [s, 9H, ² J(H, ¹¹⁷ Sn) = 49.4 Hz, ² J(H, ¹¹⁹ Sn) = 51.6 Hz; Sn(CH ₃) ₃], 0.15 (s, 3H, SiCH ₃), 0.18 (s, 3H, SiCH ₃), 0.88 [q, 1H, ³ J(H,H) = 5.5 Hz, ³ J(H,H) = 11.7 Hz; SiCHSn], 1.96 [„AB“-System, 2H, ² J(H,H) = 14.3 Hz; SiCH ₂ N], 2.15 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.22 (s, 3H; NCH ₃), 2.37-2.43 [m, 2 H; N(CH ₂)], 2.48-2.53 [m, 2H, N(CH ₂)], 2.70 [dd, 1H, ² J(H,H) = 14.3 Hz, ³ J(H,H) = 11.7 Hz; PhCHH], 3.28 [dd, 1H, ² J(H,H) = 14.3 Hz, ³ J(H,H) = 5.5 Hz; PhCHH], 7.05-7.17 (m, 5H, ar. H). | | | |
| ¹H}¹³C-NMR | (75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -7.5 [3C; Sn(CH ₃) ₃], -1.1 (SiCH ₃), -0.6 (SiCH ₃), 13.9 (SiCHSn), 34.5 (SnCHCH ₂ Ph), 46.5 [2C; N(CH ₃) ₂], 47.1 [N(CH ₃)], 50.5 (SiCH ₂ N), 58.9, 61.1 (NCH ₂ CH ₂ N), 126.6 (Ph, <i>p</i> -C), 129.0 (2C; <i>m</i> -C), 129.1 (2C; <i>o</i> -C), 145.1 (<i>i</i> -C). | | | |
| ¹H}²⁹Si-NMR | (59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.8. | | | |
| ¹H}¹¹⁹Sn-NMR | (111.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 6.7. | | | |
| GC/EI-MS | t _R = 6.56 min; m/z (%): 441 (<1) (M ⁺), 277 (21) [(M - SnMe ₃) ⁺], 218 (100). | | | |
| Elementaranalyse | Gemessen | C 51.7 | H 8.7 | N 6.4 |
| | Berechnet | C 51.71 | H 8.68 | N 6.35. |

6.5.2.5 Darstellung von α -stannylierten Alkylsilanen ausgehend von 109

Eine Lösung von 1.29 g (5.00 mmol) **109** in 25 mL Pentan wurde auf -78 °C gekühlt und mit 1.1 Äq. (5.50 mmol) einer Lösung des entsprechenden Lithiumorganyls versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12-18 h bei -78 °C aufbewahrt und im Anschluss mit 1.10 g (5.10 mmol) festem Trimethylzinnchlorid versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt.

Produkt der Addition von Methyllithium: **243a** C₁₇H₄₃N₃SiSn (436.34 g·mol⁻¹)

Ofentemperatur: 130 °C, Druck: $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. **243a** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.80 g, 4.12 mmol, 82 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.20 [s, 9H, ²J(H, ¹¹⁷Sn) = 48.4 Hz, ²J(H, ¹¹⁹Sn) = 50.4 Hz; Sn(CH₃)₃], 0.17 (s, 3H, SiCH₃), 0.18 (s, 3H, SiCH₃), 0.32 [q, 1H, ³J(H,H) = 4.8 Hz, ³J(H,H) = 9.2 Hz; SiCHSn], 1.01 [t, 3H, ²J(H,H) = 7.3 Hz; SnCHCH₂CH₃], 1.57-1.67 (m, 2H, SnCHCH₂CH₃), 1.96 [„AB“-System, 2H, ²J(H,H) = 14.3 Hz; SiCH₂N], 2.14 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.21 (s, 3H; NCH₃), 2.22 (s, 3H; NCH₃), 2.36-2.61 [m, 8 H; N(CH₂)₂].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -7.4 [3C; Sn(CH₃)₃], -0.9 (SiCH₃), -0.6 (SiCH₃), 14.8 (SiCHSn), 19.2 (SnCHCH₂CH₃), 30.4 (SnCHCH₂), 43.7 [N(CH₃)], 46.4 [2C; N(CH₃)₂], 47.1 [N(CH₃)], 50.9 (SiCH₂N), 57.4, 57.5, 58.7, 61.1 (NCH₂CH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 2.3.

{¹H}¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 7.6.

GC/EI-MS t_R = 6.65 min; m/z (%): 434 (3) [(M - 2)⁺], 182 (100), 168 (92).

| | | | | |
|------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 46.3 | H 9.9 | N 10.2 |
| | Berechnet | C 46.79 | H 9.93 | N 9.63. |

Produkt der Addition von *n*-Butyllithium: **243b** C₂₀H₄₉N₃SiSn (478.42 g·mol⁻¹)

Ofentemperatur: 140 °C, Druck: 2·10⁻² mbar. **243b** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.89 g, 3.95 mmol, 79 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 (s, 3H, SiCH₃), 0.20 (s, 3H, SiCH₃), 0.22 [s, 9H, ²J(H, ¹¹⁷Sn) = 49.0 Hz, ²J(H, ¹¹⁹Sn) = 50.6 Hz; Sn(CH₃)₃], 0.41-0.46 (m, 1H, SiCHSn), 0.92 [t, 3H, SnCH(CH₂)₄CH₃], 1.25-1.64 [b, 8H, SnCH(CH₂)₄CH₃], 1.99 [„AB“-System, 2H, ²J(H,H) = 14.3 Hz; SiCH₂N], 2.14 (s, 6H; N(CH₃)₂) 2.23 (s, 6H; NCH₃), 2.38-2.55 [m, 8 H; N(CH₂)₂].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -7.3 [3C; Sn(CH₃)₃], -0.9 (SiCH₃), -0.6 (SiCH₃), 12.4 (SiCHSn), 14.8 [CH(CH₂)₄CH₃], 23.4, 28.8, 32.7, 34.5 [CH(CH₂)₄CH₃], 43.7 [N(CH₃)], 46.4 [2C; N(CH₃)₂], 47.1 [N(CH₃)], 50.9 (SiCH₂N), 57.4, 57.5, 58.7, 61.1 (NCH₂CH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 2.5.

{¹H}¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 8.1.

GC/EI-MS t_R = 7.11 min; m/z (%): 478 (<1) [(M - 2)⁺], 212 (99), 198 (100).

| | | | | |
|------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 49.9 | H 10.6 | N 8.7 |
| | Berechnet | C 50.21 | H 10.32 | N 8.78. |

Produkt der Addition von *iso*-Propyllithium: **243c** C₁₉H₄₇N₃SiSn (464.40 g·mol⁻¹)

Ofentemperatur: 145 °C, Druck: 2·10⁻² mbar. **243c** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.81 g, 3.90 mmol, 78 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 (s, 3H, SiCH₃), 0.19 (s, 3H, SiCH₃), 0.21 [s, 9H, ²J(H, ¹¹⁷Sn) = 49.2 Hz, ²J(H, ¹¹⁹Sn) = 51.2 Hz; Sn(CH₃)₃], 0.55-0.60 (m, 1H, SiCHSn), 0.65 [s, 1H; CH(CH₃)₂], 0.92-0.95 [m, 6H; CH(CH₃)₂], 1.46-1.64 (m, 2H, SnCHCH₂), 1.98 [„AB“-System, 2H, ²J(H,H) = 14.2 Hz; SiCH₂N], 2.14 (s, 6H; N(CH₃)₂) 2.22 (s, 3H; NCH₃), 2.23 (s, 3H; NCH₃), 2.38-2.53 [m, 8 H; N(CH₂)₂].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -7.4 [3C; Sn(CH₃)₃], -1.0 (SiCH₃), -0.8 (SiCH₃), 9.9 (SiCHSn), 21.9 [2C; CH(CH₃)₂], 24.0 [CH(CH₃)₂], 32.3 (SnCHCH₂), 40.7 [C(CH₃)₃], 43.7 [N(CH₃)], 46.4 [2C; N(CH₃)₂], 47.1 [N(CH₃)], 50.8 (SiCH₂N), 57.4, 57.5, 58.7, 61.0 (NCH₂CH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 2.7.

{¹H}¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 7.7.

GC/EI-MS $t_R = 6.31$ min; m/z (%): 464 (<1) (M^+), 198 (100), 184 (91).

| Elementaranalyse | Gemessen | C 49.2 | H 10.4 | N 9.3 |
|------------------|-----------|--------|---------|---------|
| | Berechnet | | C 49.14 | H 10.20 |

Produkt der Addition von tert-Butyllithium: 243d $C_{20}H_{49}N_3SiSn$ ($478.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $160 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **243d** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 2.12 g, 4.46 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ (s, 3H, $SiCH_3$), 0.22 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.23 [s, 9H, $^2J(H, ^{117}Sn) = 48.4$ Hz, $^2J(H, ^{119}Sn) = 49.8$ Hz; $Sn(CH_3)_3$], 0.26-0.29 (m, 1H, $SiCHSn$), 0.92 [s, 9H; $C(CH_3)_3$], 1.58-1.76 (m, 2H, $SnCHCH_2$), 1.98 [“AB“-System, 2H, $^2J(H,H) = 14.3$ Hz; $SiCH_2N$], 2.14 (s, 6H; $N(CH_3)_2$) 2.21 (s, 3H; NCH_3), 2.22 (s, 3H; NCH_3), 2.37-2.55 [m, 8 H; $N(CH_2)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.5$ [3C; $Sn(CH_3)_3$], -0.9 ($SiCH_3$), -0.4 ($SiCH_3$), 5.2 ($SiCHSn$), 29.9 [3C; $C(CH_3)_3$], 32.3 ($SnCHCH_2$), 40.7 [$C(CH_3)_3$], 43.7 [$N(CH_3)$], 46.4 [2C; $N(CH_3)_2$], 47.1 [$N(CH_3)$], 50.9 ($SiCH_2N$), 57.4, 57.5, 58.7, 61.0 (NCH_2CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.9$.

GC/EI-MS $t_R = 7.06$ min; m/z (%): 478 (1) (M^+), 212 (100), 198 (81).

| Elementaranalyse | Gemessen | C 50.2 | H 10.4 | N 8.7 |
|------------------|-----------|--------|---------|---------|
| | Berechnet | | C 50.21 | H 10.32 |

Produkt der Addition von Phenyllithium: 243e $C_{22}H_{45}N_3SiSn$ ($498.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $220 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **243e** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.84 g, 3.71 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.03$ [s, 9H, $^2J(H, ^{117}Sn) = 49.8$ Hz, $^2J(H, ^{119}Sn) = 51.8$ Hz; $Sn(CH_3)_3$], 0.15 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.19 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.88 (dd, 1H, $^3J(H,H) = 5.9$ Hz, $^3J(H,H) = 11.8$ Hz; $SiCHSn$), 1.95 [„AB“-System, 2H, $^2J(H,H) = 14.6$ Hz; $SiCH_2N$], 2.13 (s, 6H; $N(CH_3)_2$), 2.22 (s, 3H; NCH_3), 2.23 (s, 3H; NCH_3), 2.37-2.56 [m, 8 H; $N(CH_2)_2$], 2.70 (dd, 1H, $^2J(H,H) = 14.3$ Hz, $^3J(H,H) = 11.3$ Hz), 3.29 (dd, 1H, $^2J(H,H) = 14.3$ Hz, $^3J(H,H) = 5.9$ Hz), 7.05-7.18 (m, 5H, Ph).

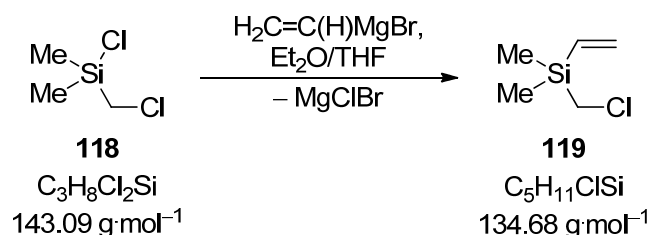
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.5$ [3C; $Sn(CH_3)_3$], -1.1 ($SiCH_3$), -0.6 ($SiCH_3$), 13.9 ($SiCHSn$), 34.5 ($SnCHCH_2Ph$), 43.7 [$N(CH_3)$], 46.4 [2C; $N(CH_3)_2$], 47.1 [$N(CH_3)$], 50.6 ($SiCH_2N$), 57.4, 57.5, 58.7, 61.0 (NCH_2CH_2N), 126.6 (*p*-C), 129.0 (2C; *m*-C), 129.1 (2C; *o*-C), 145.1 (*i*-C).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.8$.
 $\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.7$.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 7.90$ min; m/z (%): 498 (<1) (M^+), 232 (81), 218 (81).

| | | | | |
|------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 53.0 | H 9.1 | N 8.4 |
| | Berechnet | C 53.02 | H 9.10 | N 8.43. |

6.5.2.6 (Chlormethyl)dimethylvinylsilan **119**



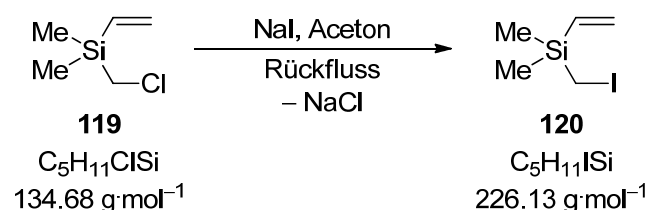
Zu einer Lösung von 14.3 g (100 mmol) (Chlormethyl)dimethylchlorsilan (**118**) in 200 mL Et_2O wurde unter Eiskühlung 100 mL einer Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mmol) getropft und das Reaktionsgemisch 12 h bei RT gerührt. Nach Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit Wasser (3 x 50 mL) extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mittels fraktionierender Destillation (120 °C) gereinigt. **119** wurde als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 11.7 g, 87 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.18$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{H},\text{Si}) = 3.4$ Hz], 2.81 (SiCH_2Cl), 5.79 [dd, 1H; $\text{SiCH}=\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H},\text{H}) = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{trans}}(\text{H},\text{H}) = 19.8$ Hz], 6.05 [dd, 1H; $\text{SiCH}=\text{CH}_{\text{trans}}\text{H}$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H},\text{H}) = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{cis}}(\text{H},\text{H}) = 14.8$ Hz], 6.15 [dd, 1H; $\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}}(\text{H},\text{H}) = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{trans}}(\text{H},\text{H}) = 19.8$ Hz].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.9$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(\text{C},\text{Si}) = 54.4$ Hz], 30.1 [SiCH_2Cl , $^1J(\text{C},\text{Si}) = 52.9$ Hz], 133.7 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 135.7 [$\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $^1J(\text{C},\text{Si}) = 67.0$ Hz].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.4$.

6.5.2.7 Dimethyl(iodmethyl)vinylsilan **120**



Zu einer Lösung von 25.0 g (186 mmol) (Chlormethyl)dimethylvinylsilan (**119**) in 250 mL Aceton wurden 56.0 g (374 mmol) Natriumiodid gegeben und das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 50 mL Hexan zugefügt und erneut filtriert. Nach Entfernen der leichter flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Membranpumpenvakuum gereinigt (Ofentemperatur: 110 °C, Druck: 40 mbar). **120** wurde als schwach gelbliches Öl erhalten (Ausbeute: 37.0 g, 164 mmol, 88 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 [s, 6H; Si(CH₃)₂, ²J(H,Si) = 3.4 Hz] 1.78 (SiCH₂l), 5.70 [dd, 1H; SiCH=CH_{cis}H, ²J_{gem}(H,H) = 3.8 Hz, ³J_{trans}(H,H) = 20.2 Hz], 5.99 [dd, 1H; SiCH=CH_{trans}H, ²J_{gem}(H,H) = 3.8 Hz, ³J_{cis}(H,H) = 14.6 Hz], 6.13 [dd, 1H; SiCH=CH₂, ³J_{cis}(H,H) = 14.7 Hz, ³J_{trans}(H,H) = 20.2 Hz].

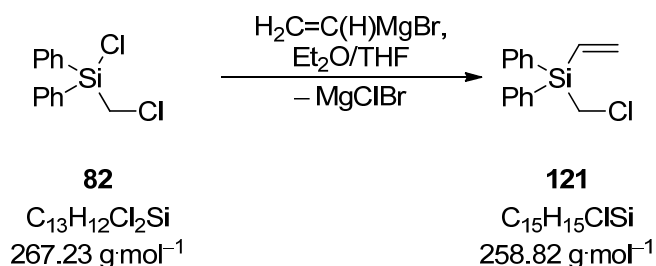
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -14.4 [SiCH₂l, ¹J(C,Si) = 24.1 Hz], -3.3 [Si(CH₃)₂, ¹J(C,Si) = 27.4 Hz], 133.3 (SiCH=CH₂), 136.7 [SiCH=CH₂, ¹J(C,Si) = 33.4 Hz].

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -4.7.

GC/EI-MS t_R = 3.60 min; m/z (%): 182 (15) [(M - H)⁺], 168 (22) [(M - Me)⁺], 142 (54) [M - (H₂C=CHCH₃)⁺], 99 (100) [M - [N(CH₂)₅]⁺].

| | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 26.6 | H 4.8 |
| | Berechnet | C 26.56 | H 4.90. |

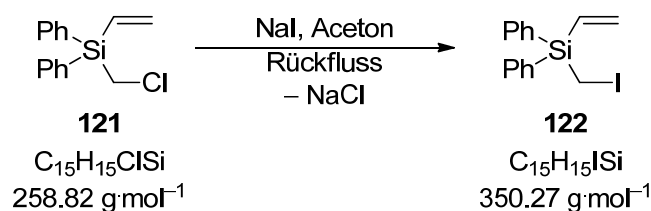
6.5.2.8 (Chlormethyl)diphenylvinylsilan **121**



130 mL einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF (c = 0.7 mol·L⁻¹, 91 mmol) wurden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 22.1 g (82.7 mmol) Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**82**) in 100 mL Et₂O getropft und die Lösung für 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 mL Et₂O aufgenommen, mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierende Destillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 130 °C, Druck: 5·10⁻¹ mbar). **121** wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten (Ausbeute: 18.3 g, 70.7 mmol, 85 %).

| | |
|--|--|
| $^1\text{H-NMR}$ | (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.05$ (s, 2H; SiCH_2Cl), 5.80, 6.11, 6.42 [„ABX-System“, 3H; $\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H,H}) = 3.5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}(\text{H,H}) = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{trans}}(\text{H,H}) = 20.3$ Hz], 7.14-7.20 (m, 6H; <i>m</i> -H, <i>p</i> -H), 7.52-7.55 (m, 4H; <i>o</i> -H). |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.9$ (SiCH_2Cl), 128.7 (4C, <i>m</i> -Ph), 130.7 (2H, <i>p</i> -C), 132.5 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 133.0 (2C, <i>i</i> -C), 136.2 (4C, <i>o</i> -C), 138.0 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$). |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.8$. |
| GC/EI-MS | $t_{\text{R}} = 6.64$ min; m/z (%): 258 (3) (M^+), 209 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl})^+$], 183 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_2)^+$]. |

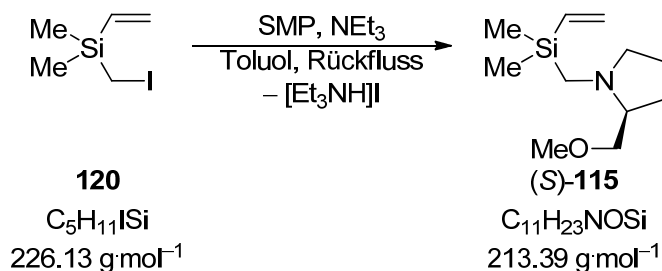
6.5.2.9 (Iodmethyl)diphenylvinylsilan **122**



18.0 g (69.5 mmol) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**121**) wurden in 80 mL Aceton gelöst, mit 20.8 g (139.1 mmol) Natriumiodid versetzt und für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 100 mL Et_2O aufgenommen und mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurde mit Et_2O gewaschen (3 x 50 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt durch fraktionierende Destillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur 160 °C, Druck: $5 \cdot 10^{-1}$ mbar). **122** wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten (Ausbeute: 22.6 g, 64.6 mmol, 93 %).

| | |
|--|---|
| $^1\text{H-NMR}$ | (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.29$ (s, 2H; SiCH_2I), 5.85, 6.20, 6.56 [„ABX-System“, 3H; $\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H,H}) = 3.5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}(\text{H,H}) = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{trans}}(\text{H,H}) = 20.3$ Hz], 7.23-7.30 (m, 6H; <i>m</i> -H, <i>p</i> -H), 7.58-7.61 (m, 4H; <i>o</i> -H). |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.0$ (SiCH_2I), 128.6 (4C, <i>m</i> -Ph), 130.6 (2C, <i>p</i> -C), 133.8 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 133.9 (2C, <i>i</i> -), 136.1 (4C, <i>o</i> -C), 137.8 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$). |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.2$. |
| GC/EI-MS | $t_{\text{R}} = 7.14$ min; m/z (%): 350 (2) (M^+), 223 (71) [$(\text{M} - \text{I})^+$], 209 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{I})^+$], 183 (54) (Ph_2SiH^+). |

6.5.2.10 Dimethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]vinylsilan (S)-115



5.00 g (22.2 mmol) Iodomethyldimethylvinylsilan (**120**) gelöst in 60 mL Toluol wurden mit 2.56 g (22.2 mmol) SMP und 2.25 g (22.2 mmol) Triethylamin versetzt und der Ansatz für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 130 °C, Druck: 20 mbar). (S)-**115** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 4.0 g, 18.7 mmol, 84 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.28$ [s, 3H, ²J(H,Si) = 3.3 Hz; Si(CH₃)], 0.30 [s, 3H, ²J(H,Si) = 3.3 Hz; Si(CH₃)], 1.48-1.71 (m, 3H), 1.79-1.86 (m, 1H; NCH₂CH₂CH₂), 1.81, 2.64 [AB-System, 2H, ²J(H,H) = 14.2 Hz; SiCH₂N], 2.02-2.07 (m, 1H), 2.46-2.52 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.07 (m, 1H; CHCH₂OMe); 3.16 (s, 3H; OCH₃), 3.18 (m, 1H; CHCH₂OMe), 5.88 [dd, 1H; SiCH=CH_{cis}H, ²J_{gem}(H,H) = 3.9 Hz, ³J_{trans}(H,H) = 20.2 Hz], 6.08 [dd, 1H; SiCH=CH_{trans}H, ²J_{gem}(H,H) = 3.9 Hz, ³J_{cis}(H,H) = 14.7 Hz], 6.38 [dd, 1H; SiCH=CH₂, ³J_{cis}(H,H) = 14.7 Hz, ³J_{trans}(H,H) = 20.2 Hz].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.2, -3.1$ [Si(CH₃)₂], 23.7 (NCH₂CH₂CH₂), 29.1 (NCHCH₂CH₂), 45.7 (SiCH₂N), 57.9 (H₃COCH₂), 58.8 (NCH₂CH₂), 67.6 (H₃COCH₂CHN), 77.3 (H₃COCH₂CH), 131.8 (SiCH=CH₂), 139.3 (SiCH=CH₂).

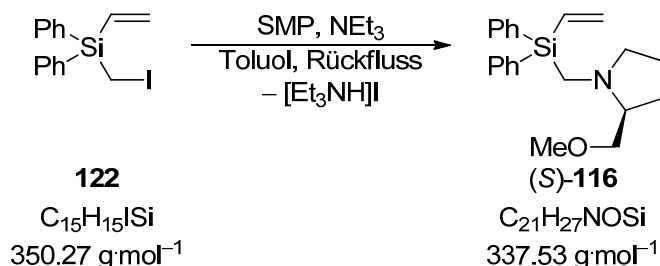
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -8.38$.

GC/EI-MS $t_R = 4.53$ min; m/z (%): 213 (5) [M⁺], 168 (22) [M - (CH₂OMe)⁺], 128 (30) (CH₂N{CH[(CH₂)OMe](CH₂)₄}⁺).

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 60.9 | H 10.5 | N 6.9 |
| | Berechnet | C 61.91 | H 10.86 | N 6.56. |

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -35.0$ (Hexan, 256 mg/10 mL).

6.5.2.11 [(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylvinylsilan (S)-116



10.0 g (28.6 mmol) (Iodmethyl)diphenylvinylsilan (**122**) gelöst in 50 mL Toluol wurden mit 3.28 g (28.6 mmol) SMP und 2.90 g (28.6 mmol) Triethylamin versetzt und der Ansatz für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 3 x 50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: $220 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$). (S)-**116** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 7.42 g, 22.0 mmol, 77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.40\text{-}1.86$ (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.02-2.07 (m, 1H), 2.48, 3.42 [AB-System, 2H, $^2J(\text{H,H}) = 14.2 \text{ Hz}$]; SiCH_2N , 2.57-2.63 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.06-3.10 (m, 1H; CHCH_2OMe); 3.18 (s, 3H; OCH_3), 3.24-3.28, 3.46-3.50 (m, 2H; CHCH_2OMe), 5.99, 6.22, 6.62 [„ABX-System“, 3H; $\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}(\text{H,H}) = 3.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}}(\text{H,H}) = 14.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}}(\text{H,H}) = 20.1 \text{ Hz}$], 7.26-7.31 (m, 6H; *m-H*, *p-H*), 7.78-7.84 (m, 4H; *o-H*).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.1$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.2 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 44.4 (SiCH_2N), 58.6 (H_3COCH_2), 59.1 (NCH_2CH_2), 68.1 ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CHN}$), 77.4 ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}$), 128.6 (4C, *m-C*), 130.6 (2C, *p-C*), 133.8 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 133.9 (2C, *i-C*), 136.1 (4C, *o-C*), 137.8 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$).

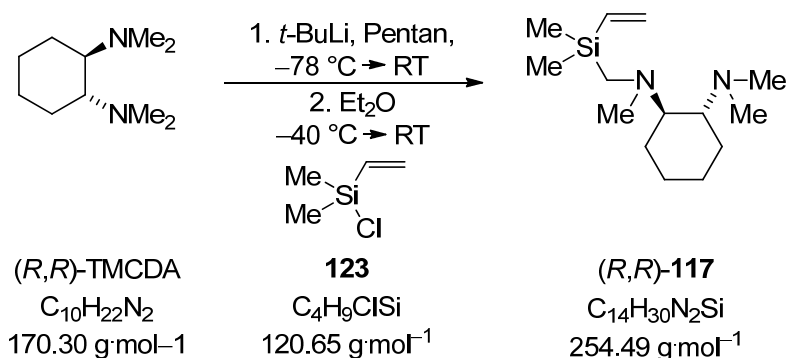
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.1$.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 7.71 \text{ min}$; m/z (%): 337 (3) (M^+), 292 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 183 (29) (Ph_2SiH^+), 128 (41) [$\text{SMP}=\text{CH}_2^+$].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 74.9 | H 8.3 | N 4.3 |
| | Berechnet | C 74.73 | H 8.06 | N 4.15. |

Spezifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34.5$ (Cyclohexan, 252 mg/10 mL).

**6.5.2.12 Dimethyl[N^1, N^2, N^2 -trimethylcyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamino- N^1 -methyl]vinylsilan
(*R,R*)-117**



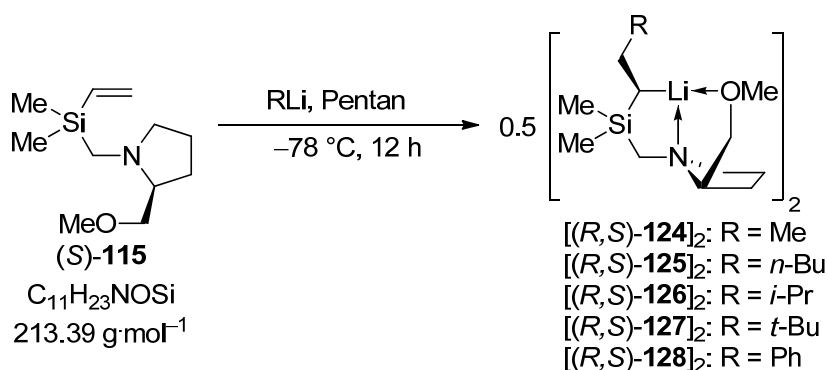
5.00 g (29.4 mmol) *R,R*-TMCDA gelöst in 70 mL Pentan wurden auf -78 °C gekühlt und unter Rühren mit 17.3 mL einer *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 29.5 mmol) versetzt, woraufhin sich sofort eine blassgelbe Suspension bildete. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt, wobei sich der zunächst ausgefallene Feststoff vollständig hellgelb löste. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mittels einer Stahlkanüle im Verlauf von 10 min zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 3.62 g (30.0 mmol) Chlor(dimethyl)vinylsilan in 50 mL Et₂O getropft. Die Mischung wurde für 12 h bei RT gerührt und im Anschluss mit verd. HCl ($c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 100 mL) extrahiert. Die wässrigen Phasen wurde durch Zugabe von festem NaOH auf einen pH von ca. 13 eingestellt und mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85 °C , Druck $2.5\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$) gereinigt. (*R,R*)-117 wurde als farbloses Öl erhalten (6.51 g, 25.6 mmol, 87 %).

- ¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.20$ [d, 6H, Si(CH₃)₂], 1.03-1.26 (m, 4H; CH₂(CH₂)₂), 1.60-1.63 [b, 2H; CH_{ax}(H)CHNMe₂], 1.74-1.81 [b, 2H; CH_{eq}(H)CHNMe₂], 2.12 [“AB-System”, 2H; ²J(H,H) = 14.3 Hz], 2.24-2.26 [m, 2H; (CHNR₂)], 2.28 (s, 3H; NCH₃), 2.29 (s, 6H; N(CH₃)₂), 5.77 [dd, 1H; SiCH=CH_{cis}H, ²J_{gem}(H,H) = 3.7 Hz, ³J_{trans}(H,H) = 20.5 Hz], 5.97 [dd, 1H; SiCH=CH_{trans}H, ²J_{gem}(H,H) = 3.7 Hz, ³J_{cis}(H,H) = 14.6 Hz], 6.30 [dd, 1H; SiCH=CH₂, ³J_{cis}(H,H) = 14.6 Hz, ³J_{trans}(H,H) = 20.5 Hz].
- {¹H}¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.6$ (SiCH₃), -2.5 (SiCH₃), 25.3 [1C; CH₂(CH₂)₂], 25.9 [1C; CH₂(CH₂)₂], 26.5 [1C; CH₂CH(N)], 26.6 [1C; CH₂CH(N)], 40.8 (1C; NCH₃), 41.0 [2C; N(CH₃)₂], 44.6 [1C, ¹J(C,Si) = 61.8 Hz; SiCH₂N], 64.7 (1C; CHNMe₂), 67.6 [1C; CHN(Me)CH₂Si], 132.0 [1C, SiC(H)=CH₂], 140.2 [1C, SiC(H)=CH₂].
- {¹H}²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -7.9$.
- GC/EI-MS** $t_R = 5.50\text{ min}$; m/z (%): 254 (35) (M⁺), 169 (71) [(TMCDA - H)⁺], 124 (100).

| | | | | |
|------------------|-----------|---------|---------|----------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 64.6 | H 12.1 | N 11.2 |
| | Berechnet | C 66.07 | H 11.88 | N 11.01. |

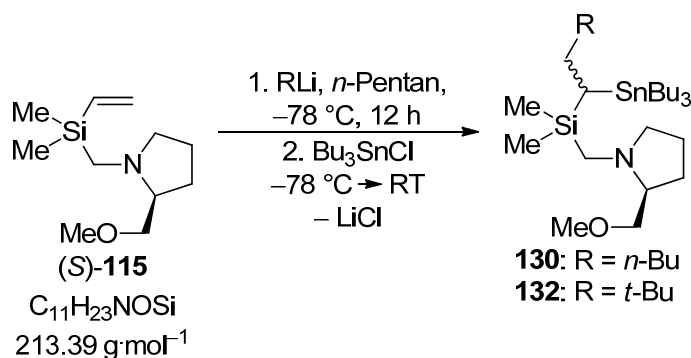
Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -20.6$ (Cyclohexan, 265 mg/10 mL).

6.5.2.13 Kristallisation der Carbolithierungsprodukte ausgehend von (S)-115



Eine Lösung von 200 mg (940 μmol) (S)-115 in 2 mL Pentan wurde auf -90°C gekühlt und vorsichtig mit 1.1 Äq. (1.03 mmol) einer Lösung des entsprechenden Lithiumorganyls überschichtet. Die Reaktionslösung wurde bei -78°C gelagert, wobei sich nach Aufbewahrungszeiten von 12-48 h farblose Kristallen bildeten. Die Beschreibung der Kristallstrukturen erfolgt in Kap. 4.2.3.

6.5.2.14 Darstellung von α -stannylierten Alkylsilanen ausgehend von (S)-115



Eine Lösung von 1.00 g (4.49 mmol) (S)-115 in 10 mL Pentan wurde auf -110°C gekühlt und im Anschluss 1.1 Äq. (4.94 mmol) einer Lösung der entsprechenden Lithiumorganyls zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf -78°C aufgetaut, mit 1.61 g (4.94 mmol) Tributylzinnchlorid versetzt und auf RT aufgetaut. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et_2O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet

und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt.

Produkt der Addition von n-Butyllithium 130: $C_{27}H_{69}NOSiSn$ ($560.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $210 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **130** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 2.29 g, 4.09 mmol, 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ [s, 3H, Si(CH₃), D1], 0.25 [s, 3H, Si(CH₃), D2], 0.30 [s, 3H; Si(CH₃), D1], 0.45 [s, 3H, Si(CH₃), D2], 0.61-0.65 (m, 1H; SiCHSn), 0.95-1.13 (m, 18H; aliphatische CH₂ und CH₃), 1.34-1.96 (m, 27H; aliphatische CH₂ und CH₃), 2.09-2.15, 2.54-2.57 (m, 2H, NCH₂CH₂); 2.69 [eine Hälfte eines AB-Systems, 1H, $^2J(\text{H,H}) = 14.0$ Hz; SiCH₂N, D2], 1.82, 2.77 [AB-System, 2H, $^2J(\text{H,H}) = 14.3$ Hz; SiCH₂N, D1], 2.02-2.07 (m, 1H), 2.46-2.52 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.07 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.11-3.15 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.21 (s, 3H; OCH₃, D1), 3.22 (s, 3H; OCH₃, D1), 3.51-3.55 (m, 1H; CHCH₂OMe).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.6$ (SiCH₃), -0.2 (SiCH₃), 11.1 [3C, $^1J(\text{C},^{117}\text{Sn}) = 291$ Hz, $^1J(\text{C},^{119}\text{Sn}) = 307$ Hz; Sn(CH₂Pr)₃], 11.3 (SiCHSn, D1), 11.4 (SiCHSn, D2), 14.3 [3C; Sn(C₃H₆CH₃)₃], 14.8 [CH(CH₂)₄CH₃], 23.5, 24.2, 32.7, 34.5 [CH(CH₂)₄CH₃], 28.4 [3C, $^1J(\text{C},^{117}\text{Sn}) = 56$ Hz, $^3J(\text{C},^{119}\text{Sn}) = 59$ Hz; Sn(C₂H₄CH₂Me)₃], 30.2 [3C, $^2J(\text{C},\text{Sn}) = 20$ Hz; Sn(CH₂CH₂Et)₃], 47.0 (SiCH₂N), 58.4 (H₃COCH₂), 59.3 (NCH₂CH₂), 68.3 (H₃COCH₂CHN, D1), 68.3 (H₃COCH₂CHN, D2), 77.9 (H₃COCH₂CH).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.7$ (D2), 2.8 (D1).

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.3$ (D1), 2.5 (D2).

GC/EI-MS $t_R = 8.38$ min; m/z (%): 545 (3) [(M - Me)⁺], 517 (61) [(M - CH₂OMe)⁺], 270 (100) [(M - SnBu₃)⁺].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 57.6 | H 10.3 | N 2.4 |
| | Berechnet | C 57.85 | H 10.61 | N 2.50. |

Produkt der Addition von tert-Butyllithium 132: $C_{27}H_{69}NOSiSn$ ($560.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. **132** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 2.14 g, 3.81 mmol, 85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ [s, 3H, Si(CH₃), D1], 0.25 [s, 3H, Si(CH₃), D2], 0.30 [s, 3H; Si(CH₃), D1], 0.45 [s, 3H, Si(CH₃), D2], 0.42-0.44 (m, 1H; SiCHSn), 0.95-1.13 (m, 18H; aliphatische CH₂ und CH₃), 1.34-1.96 (m, 27H; aliphatische CH₂ und CH₃), 2.09-2.15, 2.54-2.57 (m, 2H, NCH₂CH₂); 2.74 [eine Hälfte eines AB-Systems, 1H, $^2J(\text{H,H}) = 14.3$ Hz, SiCH₂N, D1], 1.82, 2.75 [AB-System, 2H, $^2J(\text{H,H}) = 14.3$ Hz, D2); SiCH₂N, D2], 2.02-2.07

(m, 1H), 2.46-2.52 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.07 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.11-3.15 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.20 (s, 3H; OCH₃, D1), 3.22 (s, 3H; OCH₃, D2), 3.50-3.57 (m, 1H; CHCH₂OMe).

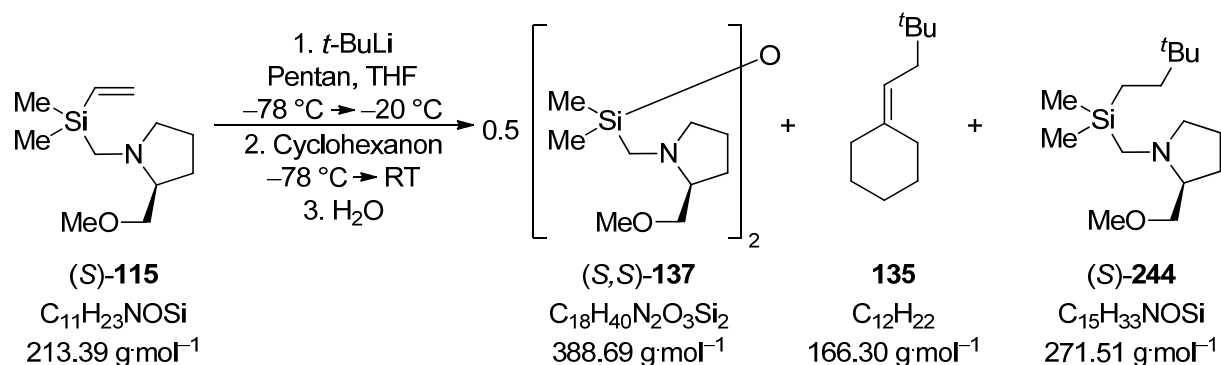
¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 2.4 (D1), 2.5 (D1).

¹H¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 3.1 (D1), 3.3 (D2).

GC/EI-MS t_R = 8.38 min; m/z (%): 545 (3) [(M – Me)⁺], 517 (57) [(M – CH₂OMe)⁺], 270 (100) [(M – SnBu₃)⁺].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 57.9 | H 10.2 | N 2.5 |
| | Berechnet | C 57.85 | H 10.61 | N 2.50. |

6.5.2.15 Umsetzung des Carbolithierungsprodukt (S)-127 mit Cyclohexanon



Eine Lösung von 500 mg (2.34 mmol) (S)-**115** in 10 mL Pentan wurde auf -78 °C gekühlt und mit 1.4 mL einer *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan (c = 1.9 mol·L⁻¹, 2.53 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf -20 °C erwärmt und bis zur vollständigen Lösung des ausgefallenen Feststoffs mit 3 mL THF versetzt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz wieder auf -78 °C abgekühlt, mit 253 mg (2.53 mmol) Cyclohexanon versetzt und auf RT aufgetaut. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels GC/MS analysiert. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Olefinkomponente (3,3-Dimethylbutylidencyclohexan) (135)

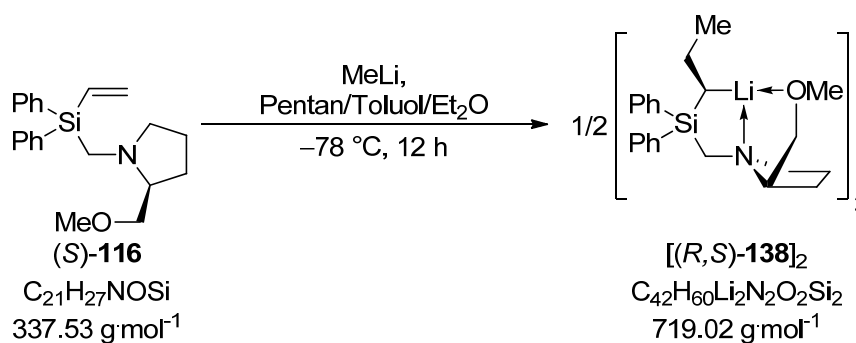
GC/EI-MS t_R = 4.08 min; m/z (%): 166 (31) (M⁺), 170 (100) (M – C₄H₈).

Reprotoniertes Carbolithierungsprodukt [(S)-244]

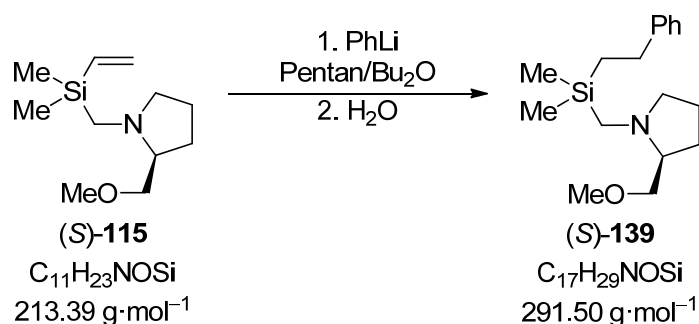
GC/EI-MS t_R = 5.46 min; m/z (%): 270 (2) [(M – H)⁺], 256 (7) [(M – Me)⁺], 226 (100) [(M – MeOCH₂)⁺].

*Disiloxan [(S,S)-137]***GC/EI-MS**

$t_R = 6.89$ min; m/z (%): 387 (<1) [(M - H)⁺], 343 (7) [(M - MeOCH₂)⁺], 260 (100) [(M - H₂C=SMP)⁺].

6.5.2.16 Carbolithierungsprodukt [(R,S)-138]₂

Eine Lösung von 150 mg (440 μmol) (S)-116 in 1 mL Toluol wurde auf -78 °C gekühlt und mit 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung vorsichtig mit 300 μL einer etherischen Methyllithiumlösung ($c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 480 μmol) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde bei -78 °C gelagert, wobei sich nach 72 h farblose Kristalle von [(R,S)-138]₂ bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.2.3.4.

6.5.2.17 (2-Phenyl)ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (S)-139

Eine Lösung von 1.00 g (4.68 mmol) (S)-115 in 20 mL Pentan wurde auf -78 °C gekühlt und mit 2.7 mL einer Phenyllithium-Lösung in Bu₂O ($c = 1.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 5.15 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und unter Rühren mit 1 mL dest. Wasser versetzt. Der Ansatz wurde mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 20 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 120 °C, Druck: $5\cdot 10^{-1}$ mbar). (S)-139 wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.24 g, 4.26 mmol, 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.03$ [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.06 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.88-0.95 (m, 2H; SiCH_2Bn), 1.46-1.84 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.69, 2.56 [2H, "AB-System", $^2J(\text{H,H}) = 14.3$ Hz; SiCH_2N], 2.42-2.50 (m, 1H; NCH_2CH_2), 2.61-2.67 (m, 2H; PhCH_2), 2.98 (m, 1H; CHCH_2OMe), 3.14 (s, 3H; OCH_3), 3.15-3.18 (m, 1H; CHCH_2OMe), 3.38-3.43 (m, 2H; CHCH_2OMe), 7.05-7.21 (m, 5H; ar. H).

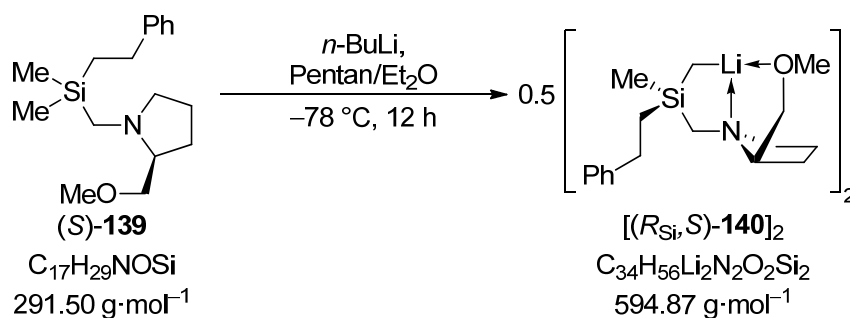
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.6, -2.5$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 17.9 (SiCH_2Bn), 24.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.4 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 30.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 45.7 (SiCH_2N), 58.3 (H_3COCH_2), 59.2 (NCH_2CH_2), 68.1 ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CHN}$), 77.7 ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}$), 126.2 (*p*-C), 128.6 (2C; *m*-C), 129.0 (2C; *o*-C), 145.9 (*i*-C).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.2$.

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 70.1 | H 10.2 | N 5.0 |
| | Berechnet | C 70.04 | H 10.03 | N 4.80. |

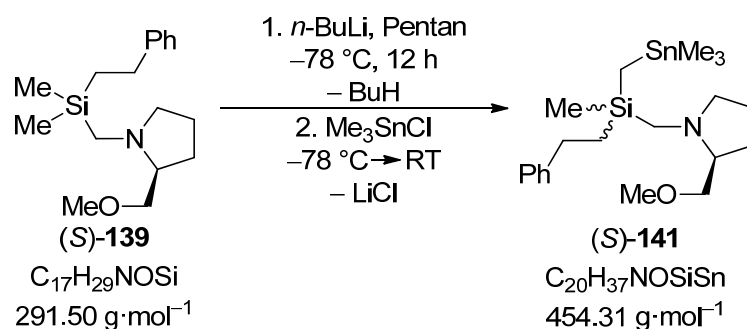
Spezifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0$ (Cyclohexan, 244 mg/10 mL).

6.5.2.18 Kristallisation von $[(R_{\text{Si}},S)\text{-140}]_2$



Eine Lösung von 150 mg (515 μmol) (*S*)-**139** in 1 mL Et_2O wurde auf -78 °C gekühlt und mit 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung vorsichtig mit 300 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 515 μmol) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde bei -78 °C gelagert, wobei sich nach 48 h farblose Kristalle von $[(R_{\text{Si}},S)\text{-140}]_2$ bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.2.3.5.

6.5.2.19 Darstellung von (S)-141



Eine Lösung von 1.00 g (3.43 mmol) (S)-139 in 15 mL Pentan wurde auf -78 °C gekühlt und mit 2.20 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3.74 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei -78 °C aufbewahrt und im Anschluss mit 745 mg (3.74 mmol) festem Trimethylzinnchlorid versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar). (S)-141 wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.23 g, 2.71 mmol, 79 %, d. r. = 70:30).

¹H-NMR

(300.1 MHz, C₆D₆): D1: $\delta = 0.02$ [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 51.2 \text{ Hz}$, $^2J(^{117}\text{Sn}, \text{H}) = 49.8 \text{ Hz}$; Sn(CH₃)₃], 0.12 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.20 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.82-0.89 [m, 1H; SiCH₂C(H)Sn], 1.53-1.87 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.72, 2.76 [2H, "AB-System", $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14.3 \text{ Hz}$; SiCH₂N], 2.03-2.11 [m, 1H; SiCH₂C(H)Sn], 2.48-2.53 (m, 1H; NCH₂CH₂), 2.68-2.75 [m, 1H; PhC(H)Sn], 3.05-3.10 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.13 (s, 3H; OCH₃), 3.16-3.30 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.35-3.48 (m, 2H; CHCH₂OMe), 7.03-7.21 (m, 5H; ar. H).
 D2: $\delta = 0.04$ [s, 9H, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 41.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 38.8 \text{ Hz}$; Sn(CH₃)₃], 0.15 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.19 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.82-0.89 [m, 1H; SiCH₂C(H)Sn], 1.53-1.87 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.82, 2.64 [2H, "AB-System", $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14.3 \text{ Hz}$; SiCH₂N], 2.03-2.11 [m, 1H; SiCH₂C(H)Sn], 2.48-2.53 (m, 1H; NCH₂CH₂), 2.68-2.75 [m, 1H; PhC(H)Sn], 3.05-3.10 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.18 (s, 3H; OCH₃), 3.16-3.30 (m, 1H; CHCH₂OMe), 3.35-3.48 (m, 2H; CHCH₂OMe), 7.03-7.21 (m, 5H; ar. H).

¹H}¹³C-NMR

(100.6 MHz, C₆D₆): D1: $\delta = -7.5$ [Sn(CH₃)₃], -1.2, -0.4 [Si(CH₃)₂], 14.1 [SiCH₂C(Sn)], 24.2 (NCH₂CH₂CH₂), 29.3 (NCHCH₂CH₂), 34.4 [PhC(H)Sn], 46.4 (SiCH₂N), 58.5 (H₃COCH₂), 59.1 (NCH₂CH₂), 68.2 (H₃COCH₂CHN), 77.8 (H₃COCH₂CH), 126.5 (C_p), 128.6 (2C; C_m), 129.0 (2C; C_o), 145.4 (C_i).

D2: $\delta = -7.4$ [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -1.3 , -0.6 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 13.6 [$\text{SiCH}_2\text{C}(\text{Sn})$, D2], 24.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.3 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 34.5 [$\text{PhC}(\text{H})\text{Sn}$], 46.5 (SiCH_2N), 58.3 (H_3COCH_2), 59.2 (NCH_2CH_2), 68.3 ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CHN}$), 77.8 ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}$), 126.6 (*p*-C), 128.5 (2C; *m*-C), 129.1 (2C; *o*-C), 145.1 (*i*-C).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$

(59.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.0$ (D1), 3.1 (D2).

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$

(111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.5$ (D1), 7.0 (D2).

GC/EI-MS

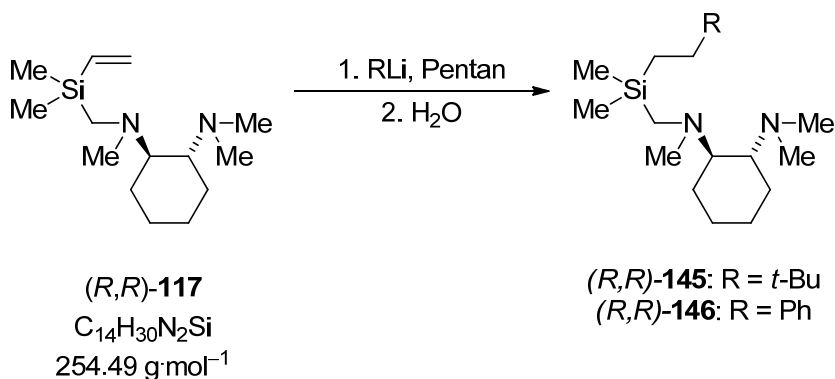
D1: $t_R = 7.32$ min; m/z (%): 454 (2) (M^+), 440 (12) [$(\text{M} - \text{Me})^+$], 290 (100) [$(\text{M} - \text{SnMe}_3)^+$], 186 (51) [$(\text{M} - \text{Ph}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{C}(\text{H})\text{CH}_2)^+$], 128 (42) [$(\text{SMP}=\text{CH}_2)^+$].

D2: $t_R = 7.34$ min; m/z (%): 454 (3) (M^+), 440 (17) [$(\text{M} - \text{Me})^+$], 290 (100) [$(\text{M} - \text{SnMe}_3)^+$], 186 (63) [$(\text{M} - \text{Ph}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{C}(\text{H})\text{CH}_2)^+$], 128 (32) [$(\text{SMP}=\text{CH}_2)^+$].

Elementaranalyse

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| Gemessen | C 52.9 | H 8.3 | N 3.2 |
| Berechnet | C 52.87 | H 8.21 | N 3.08. |

6.5.2.20 Darstellung der beiden TMCDA-substituierten Silane (*R,R*)-145 und (*R,R*)-146



Eine Lösung von 2.00 g (7.86 mmol) (*R,R*)-117 in 20 mL Pentan wurde auf -78°C gekühlt und mit 1.1 Äq. (8.64 mmol) der entsprechenden Organolithium-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und unter Rühren mit 1 mL dest. Wasser versetzt. Der Ansatz wurde dreimal mit je 30 mL verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit je 20 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt.

Produkt der Addition von *tert*-Butyllithium: (*R,R*)-145 $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}$ ($312.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ofentemperatur: 150°C , Druck: $2\cdot 10^{-2}$ mbar. (*R,R*)-145 wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.51 g, 4.67 mmol, 81 %).

GC/EI-MS $t_R = 6.30$ min; m/z (%): 312 (12) (M^+), 169 (100) [(TMCDA – H)⁺].

Elementaranalyse

| | | | |
|-----------|---------|---------|---------|
| Gemessen | C 70.1 | H 12.6 | N 8.6 |
| Berechnet | C 69.16 | H 12.90 | N 8.96. |

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -15.9$ (Cyclohexan, 271 mg/10 mL).

Produkt der Addition von Phenyllithium: (R,R)-146 C₂₀H₃₆N₂Si (332.60 g·mol⁻¹)

Ofentemperatur: 190 °C, Druck: 2·10⁻² mbar. (R,R)-146 wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 1.20 g, 3.60 mmol, 86 %).

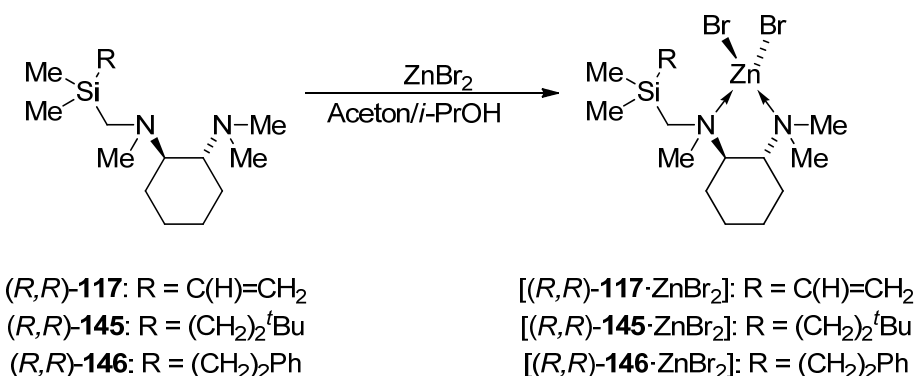
GC/EI-MS $t_R = 6.87$ min; m/z (%): 332 (1) (M^+), 169 (100) [(TMCDA – H)⁺].

Elementaranalyse

| | | | |
|-----------|---------|---------|---------|
| Gemessen | C 72.0 | H 10.7 | N 8.0 |
| Berechnet | C 72.22 | H 10.91 | N 8.42. |

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -18.7$ (Cyclohexan, 301 mg/10 mL).

6.5.2.21 Darstellung von Zinkbromid-Addukten TMCDA-substituierter Silane



Eine gesättigte Lösung von 225 mg (1.00 mmol) Zink(II)bromid in *iso*-Propanol wurde mit einer Lösung von 1.00 mmol des entsprechenden Silans in 5 mL Aceton überschichtet. Kristallines Rohprodukt wurde durch langsames Eindampfen des Lösungsmittelgemischs erhalten und gegebenenfalls aus Aceton/*iso*-Propanol umkristallisiert. Die entsprechenden Zinkbromid-Addukte wurde in Form von quaderförmigen, farblosen Kristallen erhalten. Die Beschreibung der Kristallstrukturen erfolgt in Kap. 4.2.4.7.

$[(R,R)$ -117·ZnBr₂] C₁₄H₃₀Br₂N₂SiZn (479.67 g·mol⁻¹): Ausbeute: 433 mg, 952 μmol, 95 %.

Elementaranalyse

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| Gemessen | C 35.1 | H 6.4 | N 5.9 |
| Berechnet | C 35.05 | H 6.30 | N 5.84. |

Schmelzpunkt 170 °C.

[(*R,R*)-**145**·ZnBr₂] C₁₈H₄₀Br₂N₂SiZn (537.80 g·mol⁻¹): Ausbeute: 476 mg, 887 μmol, 89 %.

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 40.2 | H 7.6 | N 5.3 |
| | Berechnet | C 40.20 | H 7.50 | N 5.21. |

Schmelzpunkt 204 °C.

[(*R,R*)-**146**·ZnBr₂] C₂₀H₄₀Br₂N₂SiZn (557.79 g·mol⁻¹): Ausbeute: 540 mg, 969 μmol, 97 %.

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 43.2 | H 6.7 | N 5.1 |
| | Berechnet | C 43.07 | H 6.51 | N 5.02. |

Schmelzpunkt 190 °C.

6.5.3 Carbolithierung von Alkynylsilanen

6.5.3.1 (Chlormethyl)dimethyl(phenylethynyl)silan **147**

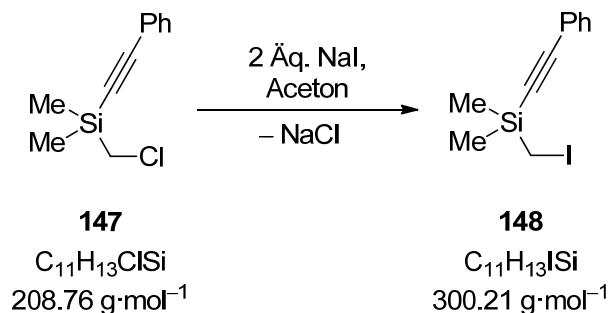


7.33 g (71.8 mmol) Phenylacetylen wurden in 100 mL Pentan gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Im Anschluss wurden 30 mL einer Lösung von *n*-Buthyllithium in Hexan (*c* = 2.5 mol·L⁻¹, 75 mmol) zugegeben und auf RT aufgetaut. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurden 10.5 g (73.4 mmol) (Chlormethyl)dimethylchlorsilan zugegeben, auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der Reaktionsansatz wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (Ofentemperatur: 62 °C, Druck: 3.9·10⁻² mbar). **147** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 12.9 g, 61.6 mmol, 86 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): 0.24 (s, 9H, SiCH₃), 2.68 (s, 2H, SiCH₂), 6.90-6.85 (m, 3H, *o*-H, *p*-H), 7.43-7.40 (m, 2H, *m*-H).

| | |
|------------------------------------|---|
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, CDCl_3): -3.2 (2C; SiCH_3), 30.0 (SiCH_2Cl), 90.2 (SiCC), 106.9 (SiCC), 122.4 (<i>i</i> -C), 128.2 (2C; <i>m</i> -C), 128.9 (<i>p</i> -C), 132.0 (2C; <i>o</i> -C). |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.9 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.7$. |

6.5.3.2 (Iodmethyl)dimethyl(phenylethynyl)silan **148**

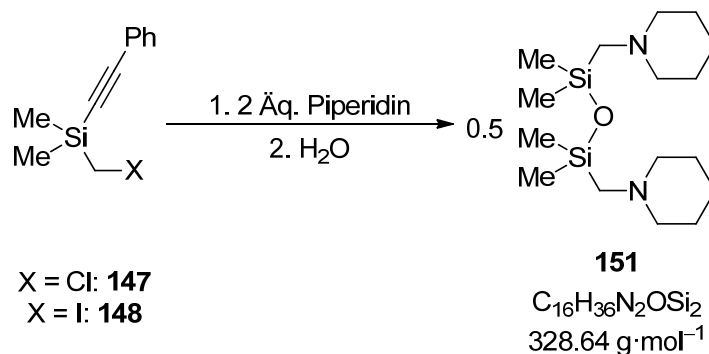


Zu einer Lösung von 5.00 g (24.0 mmol) (Chlormethyl)dimethyl(phenylethynyl)silan (**147**) in 100 mL Aceton wurden 8.0 g (53.4 mmol) Natriumiodid gegeben und das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 100 mL Pentan zugefügt und erneut filtriert. Nach Entfernen der leichter flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Membranpumpenvakuum gereinigt (Ofentemperatur: 75 °C, Druck: $1.7 \cdot 10^{-2}$ mbar). **148** wurde als schwach gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 6.29 g, 21.0 mmol, 88 %).

| | |
|------------------------------------|---|
| $^1\text{H-NMR}$ | (300.1 MHz, CDCl_3): 0.24 (s, 9H, SiCH_3), 2.68 (s, 2H, SiCH_2), 6.90 - 6.85 (m, 3H, <i>o</i> -H, <i>p</i> -H), 7.43 - 7.40 (m, 2H, <i>m</i> -H). |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, CDCl_3): -14.7 (SiCH_2I), -1.6 (2C; SiCH_3), 91.4 (SiCC), 107.2 (SiCC), 123.2 (<i>i</i> -C), 128.5 (2C; <i>m</i> -C), 129.0 (<i>p</i> -C), 133.0 (2C; <i>o</i> -C). |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.9 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.8$. |

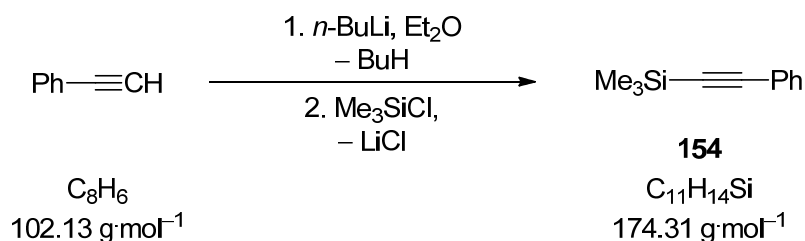
| | | | |
|------------------|-----------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 43.9 | H 4.2 |
| | Berechnet | C 44.01 | H 4.36. |

6.5.3.3 Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse der Halogenmethyl(alkinylsilane) **147** und **148** mit Piperidin



Eine Lösung von 2.00 mmol des Halogenmethyl(alkinyl)silans in 10 mL Pentan wurde mit 340 mg (4.00 mmol) Piperidin versetzt und gerührt. Nach 12 h wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et₂O aufgenommen und mit dest. H₂O (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. **151** wurde als hellbraunes Öl im Rohprodukt charakterisiert. Die erhaltenen spektroskopischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen.^[253]

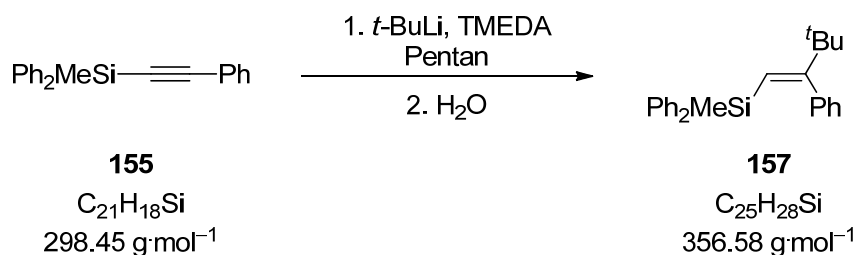
6.5.3.4 Trimethyl(phenylethynyl)silan **154**



Trimethyl(phenylethynyl)silan **154** wurde ausgehend von Phenylacetylen und Trimethylchlorosilan in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[254] in 95 % Ausbeute dargestellt. Die spektroskopischen Daten entsprechenden den in der Literatur angegebenen.

GC/EI-MS

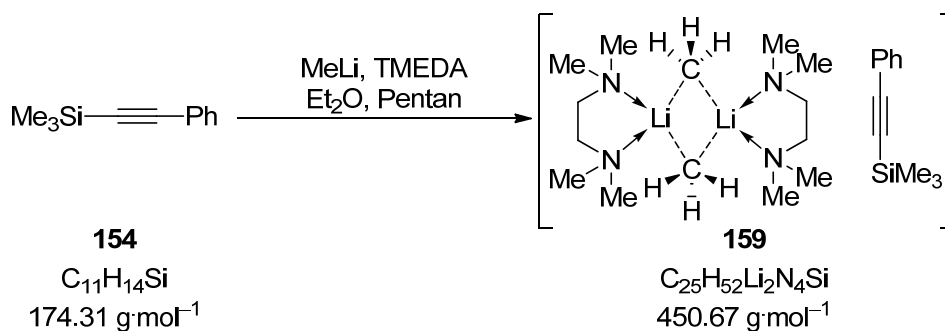
$t_R = 4.25 \text{ min}$; m/z (%): 174 (12) (M^+), 159 (100) [$(M - \text{Me})^+$].

6.5.3.5 *cis*-1-Phenyl-1-*tert*-butyl-2-trimethylsilylethen **157**

2.00 g (6.70 mmol) **155** und 660 mg (6.70 mmol) TMEDA wurden in 15 mL Pentan gelöst und bei -78°C mit 3.52 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 6.70 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C erwärmt, tropfenweise mit 1 mL H_2O versetzt und weitergerührt. Nach 12 h wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et_2O aufgenommen und mit dest. H_2O ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et_2O ($3 \times 10 \text{ mL}$) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Et_2O wurde **157** in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen erhalten (Ausbeute: 1.97 g, 5.52 mmol, 85 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.3.3.

| | | | |
|------------------------------------|--|---------|---------|
| $^1\text{H-NMR}$ | (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.26$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.11 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 5.72 [s, 1H; $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{H})=\text{C}$], 7.05-7.06, 7.25-7.33 (m, 5H, ar. H). | | |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.1$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 29.7 [3C; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 123.5 [$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{H})=\text{C}$], 126.2 (<i>p</i> -C), 126.9 (2C; <i>m</i> -C), 129.9 (2C; <i>o</i> -C), 142.6 (<i>i</i> -C), 167.6 [$\text{Ph}^t\text{BuC}=\text{C}$]. | | |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.9 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.5$. | | |
| GC/EI-MS | $t_R = 7.64 \text{ min}$; m/z (%): 356 (5) (M^+), 341 (11) [$(\text{M} - \text{Me})^+$], 299 (17) [$(\text{M} - t\text{-Bu})^+$], 197 (100) [$(\text{Ph}_2\text{SiMe})^+$]. | | |
| Elementaranalyse | Gemessen | C 84.3 | H 8.1 |
| | Berechnet | C 84.21 | H 7.91. |

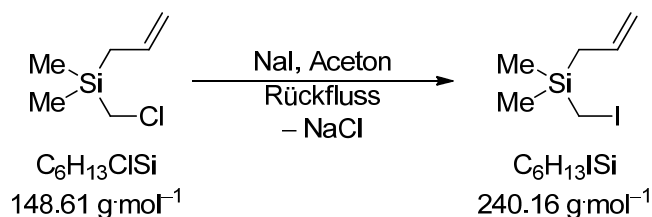
6.5.3.6 Kristallisation des Aggregats **159**



150 mg (860 μmol) **154** und 100 mg (860 μmol) TMEDA wurden in 1 mL Pentan gelöst und bei -78°C mit weiteren 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 540 μL einer Lösung von Methyllithium in Et_2O ($c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 860 μmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei -78°C gelagert, wobei sich nach ca. 4 d farblose Kristalle von **159** bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.3.3.

6.5.4 Lithierung des optisch aktiven Allylsilans (**S**)-161

6.5.4.1 Allyl(iodmethyl)dimethylsilan



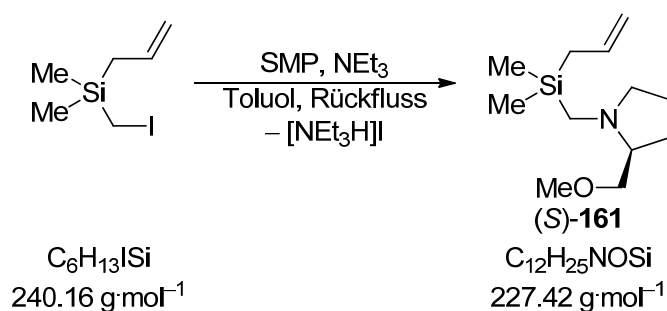
Zu einer Lösung von 4.90 g (33.2 mmol) Allyl(chlormethyl)dimethylsilan in 50 mL Aceton wurden 10.0 g (66.4 mmol) Natriumiodid gegeben und das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 50 mL Hexan zugefügt und erneut filtriert. Nach Entfernen der leichter flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Membranpumpenvakuum gereinigt (Ofentemperatur: 120°C , Druck: 15 mbar). Allyl(iodmethyl)dimethylsilan wurde als schwach gelbliches Öl erhalten (Ausbeute: 7.67 g, 23.7 mmol, 71 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.16$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.68 [d, 2H, $^2J(\text{H},\text{H}) = 8.4 \text{ Hz}$; $\text{SiCH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$], 2.02 (s, 2H; SiCH_2I), 4.86-4.94 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$], 5.73-5.81 [m, 1H; $\text{SiCH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -14.3$ [$^1J(\text{C},\text{I}) = 399.2 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C},\text{Si}) = 49.9 \text{ Hz}$; SiCH_2I], -3.5 [2C , $^1J(\text{C},\text{Si}) = 52.8 \text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 22.5 [$^1J(\text{C},\text{Si}) =$

| | |
|---|--|
| | 44.2 Hz; SiCH ₂ C(H)=CH ₂], 113.8 [SiCH ₂ C(H)=CH ₂], 133.7 [SiCH ₂ C(H)=CH ₂]. |
| ¹H} ²⁹ Si-NMR | (59.6 MHz, CDCl ₃): δ = 3.4. |
| GC/EI-MS | t _R = 3.38 min; m/z (%): 240 (1) (M ⁺), 199 (100) [Me ₂ SiH(CH ₂) ⁺], 171 (82) (H ₃ SiCH ₂ I ⁺). |

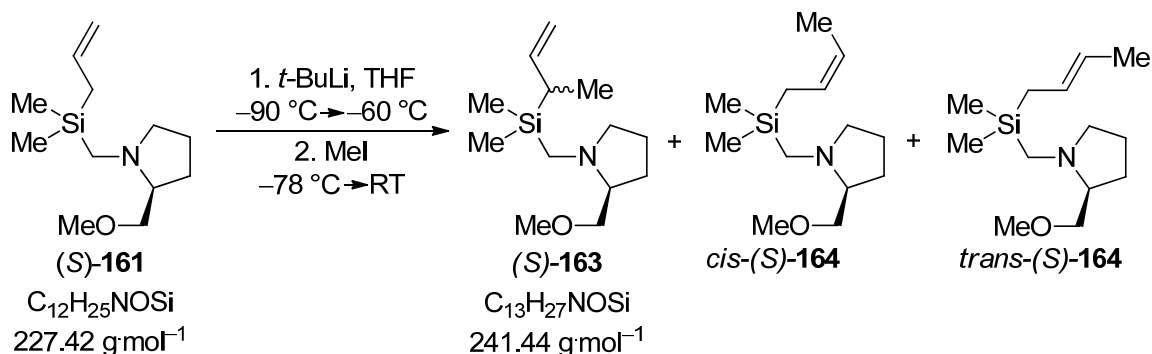
6.5.4.2 Allyldimethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]silan (S)-161



5.70 g (23.6 mmol) Allyl(iodomethyl)dimethylsilan gelöst in 60 mL Toluol wurden mit 2.70 g (23.6 mmol) SMP und 2.40 g (23.6 mmol) Triethylamin versetzt und der Ansatz für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz dreimal mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 15 mbar). (S)-161 wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 3.54 g, 15.5 mmol, 66 %).

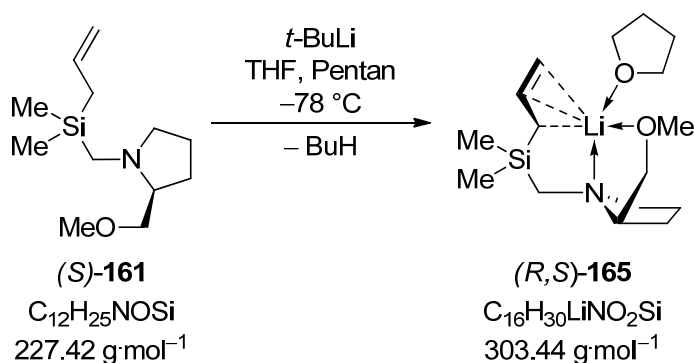
| | |
|---|---|
| ¹H-NMR | (400.1 MHz, CDCl ₃) : δ = 0.03 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.04 [s, 3H; Si(CH ₃)], 1.56-1.70 (m, 3H), 1.79-1.86 [m, 5H; NCH ₂ CH ₂ CH ₂ , SiCH ₂ C(H)CH ₂], 1.79, 2.56 ["AB"-System, 2H, ² J(H,H) = 14.4 Hz); SiCH ₂ N], 2.02-2.07 (m, 1H), 2.46-2.52 (m, 1H; NCH ₂ CH ₂), 3.07 (m, 1H; CHCH ₂ OMe); 3.16 (s, 3H; OCH ₃), 3.38-3.48 (m, 1H; CHCH ₂ OMe), 4.93-4.95 [m, 1H; SiCH ₂ C(H)CH _{cis} H], 4.97-5.02 [m, 1H; SiCH ₂ C(H)CH _{trans} H], 5.77-5.99 [m, 1H; SiCH ₂ C(H)CH ₂]. |
| ¹H} ¹³ C-NMR | (100.6 MHz, CDCl ₃): δ = -3.5 [2C, ¹ J(Si,C) = 51.5 Hz; Si(CH ₃) ₂], 23.0 [¹ J(Si,C) = 46.7 Hz; SiCH ₂ C(H)=CH ₂], 23.1 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 28.3 (NCHCH ₂ CH ₂), 44.7 (SiCH ₂ N), 57.5 (H ₃ COCH ₂), 59.0 (NCH ₂ CH ₂), 67.5 (H ₃ COCH ₂ CHN), 76.3 (H ₃ COCH ₂ CH), 112.8 [SiCH ₂ C(H)=CH ₂], 134.9 [SiCH ₂ C(H)=CH ₂]. |
| ¹H} ²⁹ Si-NMR | (59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.2. |

6.5.4.3 Lithierungs-/Methylierungssequenz von (S)-161



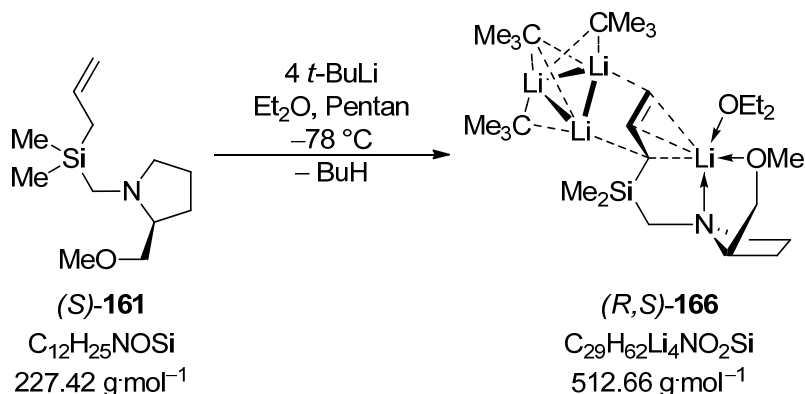
Eine Lösung von 1.00 g (4.40 mmol) (*S*)-**161** in 15 mL THF wurde auf $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 4.62 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 8.80 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und im Anschluss mit 1.25 g (8.82 mmol) Iodmethan versetzt und unter Rühren auf RT erwärmt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Ansatz wurde dreimal mit je 20 mL verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit je 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (Ofentemperatur: $160 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 15 mbar). Das Isomerengemisch wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten [Ausbeute: 1.34 g, 2.68 mmol, 91 %, Verhältnis (*S*)-**163** : *cis*-(*S*)-**164** : *trans*-(*S*)-**164** = 87:6:7]. Die spektroskopischen Daten des Isomerengemischs entsprechen den Literaturdaten.^[21a]

6.5.4.4 Kristallisation von (R,S)-165

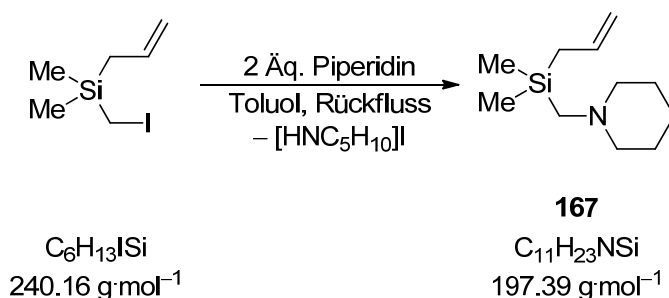


150 mg (660 μmol) (*S*)-**161** wurden in 1 mL THF gelöst und bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 1 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 350 μL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 670 μmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich nach ca. 20 d farblose Kristalle von (*R,S*)-**165** bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.4.2.

6.5.4.5 Kristallisation von (R,S)-166



150 mg (660 μmol) (S)-**161** wurden in 2 mL Et₂O gelöst und bei -78 °C vorsichtig mit 1.40 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2.63 mmol) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde bei -78 °C gelagert, wobei sich an der Phasengrenze nach 72 h farblose Kristalle von (R,S)-**166** bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.4.5.

6.5.4.6 Allyldimethyl(piperidinomethyl)silan **167**

8.10 g (33.7 mmol) Allyl(iodomethyl)dimethylsilan gelöst in 60 mL Toluol wurden mit 5.73 g (67.4 mmol) Piperidin versetzt und der Ansatz für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und dreimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 120 °C, Druck: 40 mbar). **167** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 4.65 g, 23.6 mmol, 70 %).

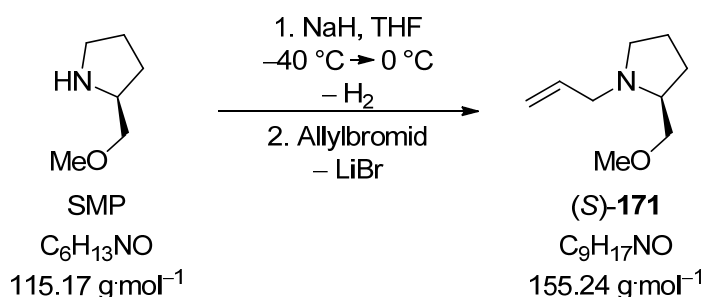
¹H-NMR

(300.1 MHz, CDCl₃) : $\delta = 0.03$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.28-1.40 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂), 1.46-1.57 [m, 6H; NCH₂CH₂, SiCH₂C(H)CH₂], 1.87 (s, 2H, SiCH₂N), 2.19-2.37 (m, 4H; NCH₂CH₂), 4.74-4.87 [m, 2H; SiCH₂C(H)CH₂], 5.77 [m, 1H; SiCH₂C(H)CH₂].

| | |
|------------------------------------|---|
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.1$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.5 [$\text{SiCH}_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_2$], 23.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.3 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 50.0 (SiCH_2N), 58.6 (2C; NCH_2CH_2), 112.9 [$\text{SiCH}_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_2$], 135.1 [$\text{SiCH}_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_2$]. |
| $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.5$. |
| GC/EI-MS | $t_R = 4.14$ min; m/z (%): 197 (4) (M^+), 156 (39) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)^+$], 98 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{N}=\text{CH}_2^+$]. |

6.5.5 Lithiierung von Allylaminen

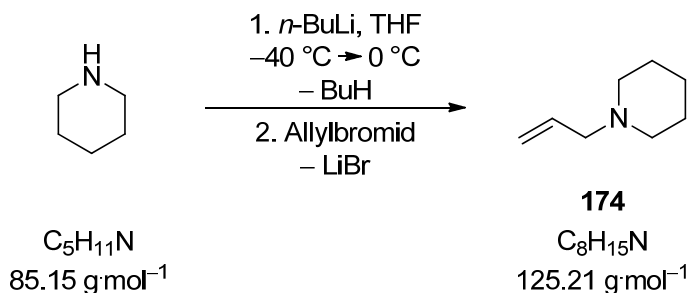
6.5.5.1 (S)-1-Allyl-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (S)-171



3.40 g einer 60 %-igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl (85.0 mmol) wurden in 100 mL THF suspendiert und bei -40°C unter Rühren mit 9.80 g (85.1 mmol) SMP versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 10 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -40°C wurden 10.2 g (84.3 mmol) Allylbromid zugetropft und der Ansatz auf RT erwärmt. Der Ansatz wurde mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 20 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 75°C , Druck: 15 mbar). (S)-171 wurde als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 9.54 g, 61.4 mmol, 74 %).

| | |
|-----------------------------------|---|
| $^1\text{H-NMR}$ | (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.51$ – 1.98 (m, 4H, NCH_2CH_2), 2.13– 2.29 (m, 1H, NCH_2CH_2), 2.59 [dq, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$, 5.7 Hz ; NCH_2CH_2], 2.92 [dd, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 13.2 \text{ Hz}$, 7.7 Hz ; NCH], 3.06 [ddd, 1H, $J(\text{H},\text{H}) = 9.3$, 6.6 , 2.7 Hz ; NCH_2CH], 3.45– 3.58 (m, 1H, OCH_2), 3.21– 3.45 (m, 5H, OCH_2 , OCH_3), 5.79– 6.03 (m, 1H; NCH_2CH), 4.99– 5.24 (m, 2H; $\text{CH}=\text{CH}_2$). |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.7$ (NCH_2CH_2), 28.3 (NCHCH_2), 54.4 (NCH_2CH_2), 58.3 (NCH_2CH), 59.0 (OCH_2), 62.6 (NCH), 76.0 (OCH_2), 116.6 (CHCH_2), 136.1 (NCH_2CH). |
| GC/EI-MS | $t_R = 3.53$ min; m/z (%): 155 (3) [$(\text{M} - \text{H})^+$], 110 [$(\text{M} - \text{CH}_3\text{OCH}_2)^+$]. |

6.5.5.2 Allylpiperidin 174



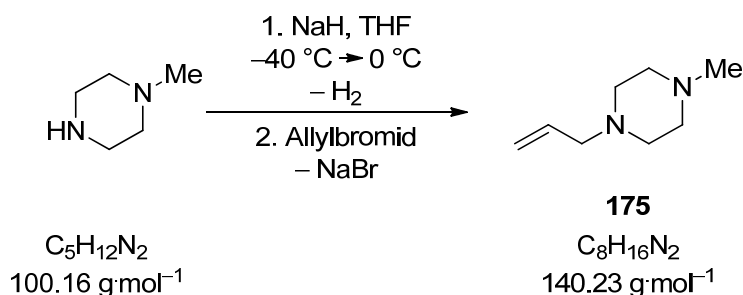
Eine Lösung von 6.83 g (80.2 mmol) Piperidin in 100 mL THF wurde auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 35.0 mL einer einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ($c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 85.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 10 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 10.3 g (85.0 mmol) Allylbromid zugetropft und der Ansatz auf RT erwärmt. Der Ansatz wurde mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 30 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: $155\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 1013 mbar). **174** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 6.06 g, 48.4 mmol, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.32\text{--}1.66$ (m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.37 (s, br, 4H; NCH_2CH_2), 2.96 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2H; NCH_2CH], 5.05–5.23 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.80–5.97 (m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.2$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.9 (NCH_2CH_2), 54.4 (NCH_2CH_2), 62.6 (NCH_2CH), 117.4 (CHCH_2), 135.5 (NCH_2CH).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 2.77 \text{ min}$; m/z (%): 124 (4) $[(\text{M} - \text{H})^+]$.

6.5.5.3 1-Allyl-4-methylpiperazin 175



2.90 g einer 60 %-igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl (72.5 mmol) wurden in 100 mL THF suspendiert und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit 7.10 g (70.9 mmol) 1-Methylpiperazin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 10 min

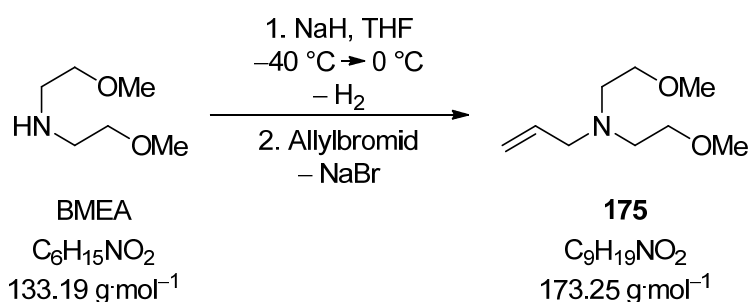
gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 8.65 g (71.5 mmol) Allylbromid zugetropft und der Ansatz auf RT erwärmt. Der Ansatz wurde mit verd. HCl ($c = 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et_2O ($3 \times 10\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: 15 mbar). **175** wurde als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 5.01 g, 35.6 mmol, 50 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ (s, 3H; CH_3), 2.49 (bm, 8H; NCH_2CH_2), 3.01 [d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$; $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$], 5.08-5.26 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.74-5.97 (m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.9$ (CH_3), 52.8 (CH_3NCH_2), 54.9 (CH_2NCH_2), 61.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 3.22\text{ min}$; m/z (%): 140 (7) (M^+).

6.5.5.4 Allylbis(2-methoxyethyl)amin **176**



600 mg einer 60 %-igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl (15.0 mmol) wurden in 20 mL THF suspendiert und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren mit 2.00 g (15 mmol) BMEA versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 10 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Allylbromid (1.81 g, 15.0 mmol) zugetropft und der Ansatz auf RT erwärmt. Der Ansatz wurde mit verd. HCl ($c = 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et_2O ($3 \times 10\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: 15 mbar). **176** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 2.04 g, 11.8 mmol, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.71$ [t, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$], 3.18-3.19 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.33 [s, 6H, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_2$], 3.46 [t, 4H, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_2$], 5.10-5.12, 5.14-5.15, 5.18-5.20 (m, 2H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.87

[ddt, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $J(\text{H,H}) = 10.0 \text{ Hz}$, $J(\text{H,H}) = 17.1 \text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 53.4$ {2C, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_2$ }, 58.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 58.8 {2C, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_2$ }, 71.0 {2C, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_2$ }, 117.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 135.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

GC/EI-MS $t_R = 3.80 \text{ min}$; m/z (%): 173 (2) (M^+), 128 (30) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{OMe})^+$].

6.5.5.5 Allgemeine Vorschrift zur Lithiierungs-/Silylierungssequenz der Allylamine (vgl. Tab. 6.1)

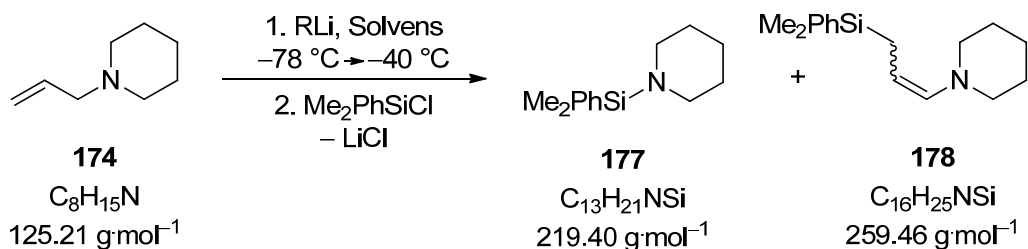
Eine Lösung von 2.00 mmol des Allylamins in jeweils 10 mL Solvens wurde auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 1.1 Äq. (2.20 mmol) einer Lösung des entsprechenden Lithiumalkyls versetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und im Anschluss mit 1.1 Äq. des entsprechenden Elektrophils versetzt und unter Rühren auf RT aufgetaut. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgenommen und die ausgefallenen Salze abfiltriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. V. wurde das Rohprodukt mittels GC/MS und NMR-Spektroskopie analysiert.

Tab. 6.1 Charakterisierte Produkte der Lithiierungs-/Silylierungssequenz der Allylamine **175**, **174**, (*S*)-**171** und **176** in Abhängigkeit von verwendetem Lösungsmittel und Alkyllithiumreagenz.

| Amin | Lösungsmittel | Alkyllithium | | |
|--------------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| | | MeLi | <i>n</i> -BuLi | <i>t</i> -BuLi |
| 175 | Pentan | - | - | - |
| | THF | - | - | - |
| 174 | Pentan | 177 (Elim.) | 177 (Elim.) | 177 (Elim.) / 178 (Depr.)^a |
| | Et ₂ O | 177 (Elim.) | 177 (Elim.) | 177 (Elim.) |
| (<i>S</i>)- 171 | Pentan | (<i>S</i>)- 172 (Depr.) | (<i>S</i>)- 172 (Depr.) | (<i>S</i>)- 173 (Elim.) |
| | THF | (<i>S</i>)- 172 (Depr.) | (<i>S</i>)- 172 (Depr.) | (<i>S</i>)- 172 (Depr.) |
| 176 | Pentan | 180a (Depr.) | 180a (Depr.) | 180a (Depr.) |
| | Et ₂ O | 180a (Depr.) | 180a (Depr.) | 180a (Depr.) |

^a: Das Deprotonierungsprodukt **178** wurde nur in Spuren mittels GC/MS detektiert.

6.5.5.6 Lithierungs-/Silylierungssequenz von 174



Isolierte Ausbeute des Aminosilans **177** als Rohprodukt: Pentan: 330 mg, 1.51 mmol, 75 %. Et_2O : 268 mg, 1.22 mmol, 61 %. Das silylierte Enamin **178** wurde jeweils nur im GC/MS detektiert.

Aminosilan **177**

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 6H, SiCH_3), 1.32 [dt, 4H, $J(\text{H,H}) = 11.3, 5.7$ Hz; NCH_2CH_2], 1.47 [dd, 2H, $J(\text{H,H}) = 11.6, 5.9$ Hz; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.81 [t, $J(\text{H,H}) = 5.35$ Hz, 4H, NCH_2], 7.60-7.19 (m, 5H, ar. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.8$ (2C; SiCH_3), 25.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.2 (2C; NCH_2CH_2), 47.0 (2 C; NCH_2), 129.1 (C_p), 129.3 (2C; C_m), 134.2 (2C; C_o), 140.2 (C_i).

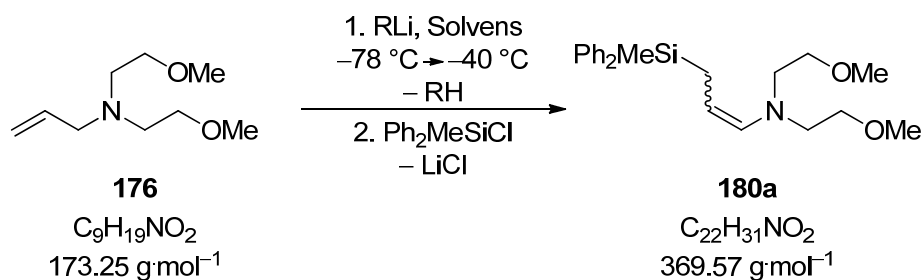
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$.

GC/EI-MS $t_R = 5.06$ min; m/z (%): 218 (1) $[(\text{M} - \text{H})^+]$.

cis/trans-178

GC/EI-MS $t_R = 7.72$ min; m/z (%): 258 (1) $[(\text{M} - \text{H})^+]$.

6.5.5.7 Lithierungs-/Silylierungssequenz von 176



Ausbeute des Isomerengemischs als Rohprodukt: Pentan: 562 mg, 1.52 mmol, 76 % (*cis/trans* = 76:24). Et_2O : 576 mg, 1.56 mmol, 78 % (*cis/trans* = 67:33).

cis-180a**¹H-NMR**

(400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.59 (s, 3H; SiCH₃), 2.20 (dd, 2H; SiCH₂), 3.02 (t, 4H; NCH₂), 3.10 (s, 6H; OCH₃), 3.29 [t, 4H, J(H,H) = 6.1 Hz; NCH₂CH₂], 4.49 (dt, 1H; NCHCH), 5.58 [d, 1H, J(H,H) = 8.4 Hz; NCH], 7.16-7.67 (m, 10H; ar. H).

{¹H}¹³C-NMR

(100.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.8 (SiCH₃), 15.1 (SiCH₂), 55.5 (2C; NCH₂), 58.9 (2C; OCH₃), 72.5 (2C; NCH₂CH₂), 105.5 (NCH=CH), 128.5 (2C; C_m), 129.8 (C_p), 135.4 (2C; C_o), 137.9 (C_i), 138.6 (NCH=CH).

trans-180a**¹H-NMR**

(400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.57 (s, 3H; SiCH₃), 2.00 [d, 2H, J(H,H) = 7.6 Hz; SiCH₂], 3.06 (s, 6H; OCH₃), 3.03 [t, 4H, J(H,H) = 5.9 Hz; NCH₂], 3.20 [t, 4H, J(H,H) = 5.7 Hz; NCH₂CH₂], 4.16 [dt, 1H, NCH=CH], 5.79 [d, 1H, J(H,H) = 13.8 Hz; NCH=CH], 7.17-7.67 (m, 10H; ar. H).

{¹H}¹³C-NMR

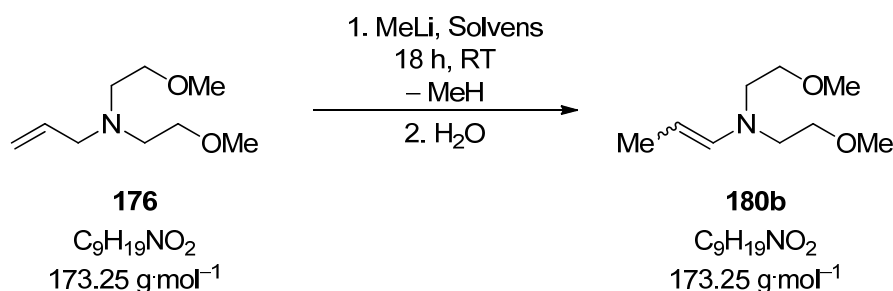
(125.8 MHz, C₆D₆): δ = -4.0 (SiCH₃), 17.5 (SiCH₂), 52.6 (2C; NCH₂), 58.9 (2C; OCH₃), 71.5 (2C; NCH₂CH₂), 90.7 (NCH=CH), 128.4 (2C; C_m), 129.7 (C_p), 135.5 (2C; C_o), 138.2 (C_i), 138.3 (NCH).

GC/EI-MS

t_R = 7.86 min; m/z (%): 369 (1) [(M - H)⁺], 324 (100) [(M - CH₂OCH₃)⁺].

6.5.5.8 Allgemeine Vorschrift zur Isomerisierung der Allylamine (S)-171 und 176

Eine Lösung von 2.00 mmol Allylamins in 10 mL des entsprechenden Solvens wurde auf -40 °C gekühlt und mit 1.25 mL einer etherischen Lösung von Methyllithium (c = 1.6 mol·L⁻¹, 2.00 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT gerührt und im Anschluss mit einigen Tropfen dest. H₂O versetzt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden i. V. (15 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL Et₂O aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile i. V. (15 mbar) entfernt. Das Rohprodukt wurde als schwach braunes Öl erhalten und mittels GC/MS und NMR-Spektroskopie analysiert.

6.5.5.9 Isomerisierung von 176 zu 180b

Ausbeute des Isomerengemischs als Rohprodukt: Pentan: 298 mg, 1.73 mmol, 86 % (*cis/trans* = 88:11). Et₂O: 315 mg, 1.82 mmol, 91 % (*cis/trans* = 89:11).

cis-180b**¹H-NMR**

(500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.72 [dd, 3H, *J*(H,H) = 7.1, 1.5 Hz; HC=CHCH₃], 3.04–3.13 (m, 10H; NCH₂, OCH₃), 3.31 [t, 4H, ³*J*(H,H) = 6.1 Hz; NCH₂CH₂], 4.39 [dq, 1H, *J*(H,H) = 8.9, 7.1 Hz; NCH=CHC], 5.66 [dd, 1H, *J*(H,H) = 9.0, 1.6 Hz; NCH=C].

{¹H}¹³C-NMR

(100.6 MHz, C₆D₆): δ = 13.1 (HC=CHCH₃), 55.0 (NCH₂), 59.0 (OCH₃), 72.6 (NCH₂CH₂), 101.2 (NCH=CH), 139.1 (NCH=CH).

trans-180b**¹H-NMR**

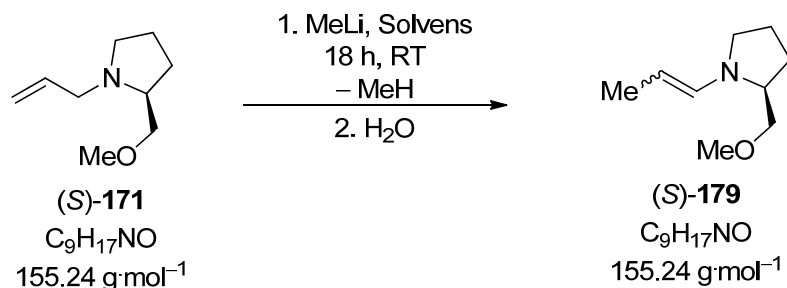
(500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.76 [dd, 3H, *J*(H,H) = 6.3, 1.1 Hz; CHCH₃], 3.04–3.13 (m, 10H; NCH₂'s & OCH₃), 3.26 [t, 4H, *J*(H,H) = 5.9 Hz; NCH₂CH₂], 4.17 [dq, 1H, *J*(H,H) = 12.8, 6.3 Hz; NCH=CHC], 5.91 [dd, 1H, *J*(H,H) = 13.8, 1.2 Hz; NCH=CH].

{¹H}¹³C-NMR

(100.6 MHz, C₆D₆): δ = 16.0 (HC=CHCH₃), 52.3 (NCH₂), 58.6 (OCH₃), 71.2 (NCH₂CH₂), 90.0 (NCH=CH), 138.6 (NCH=CH).

GC/EI-MS

t_R = 4.09 min; m/z (%): 173 (M⁺) (1).

6.5.5.10 Isomerisierung von (S)-171 zu (S)-179

Ausbeute des Isomerengemischs als Rohprodukt: Pentan: 264 mg, 1.70 mmol, 85 % (*cis/trans* = 87:13). THF: 236 mg, 1.52 mmol, 76 % (*cis/trans* = 80:20).

cis-(S)-179**¹H-NMR**

(500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.74–1.37 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 1.79 [dd, 3H, *J*(H,H) = 7.1, 1.3 Hz; CHCH₃], 2.91 [dd, 1H, *J*(H,H) = 15.6, 7.4 Hz; CH₂], 3.07 [d, 1H, *J*(H,H) = 2.0 Hz; NCH], 3.10 (s, 3H; OCH₃), 3.28–3.21 (m, 2H; OCH₂, NCH₂), 3.36 [ddd, 1H, *J*(H,H) = 8.9, 7.1, 5.4 Hz; OCH₂], 4.35 [dq, 1H, *J*(H,H) = 14.2, 7.1 Hz; NCH=CH], 5.95 [dd, 1H, *J*(H,H) = 9.0, 1.3 Hz; NCH=CH].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.1$ (CH_3CH), 24.9 (NCH_2CH_2), 28.9 (NCHCH_2), 52.7 (NCH_2), 58.8 (CH_3O), 63.5 ($\text{NCH}=\text{CH}$), 77.0 (OCH_2), 97.9 (CH_3CH), 137.7 ($\text{NCH}=\text{CH}$).

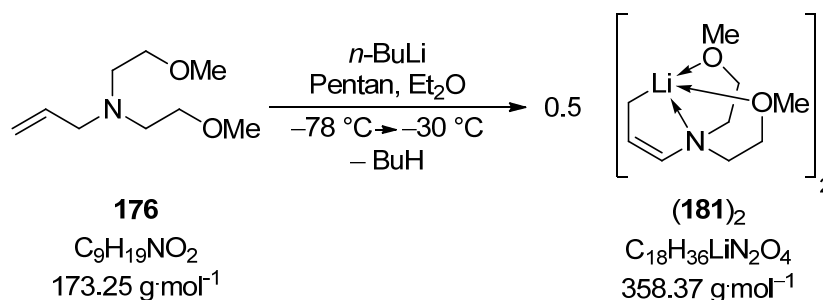
trans-(*S*)-**179**

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.74$ – 1.37 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.82– 1.77 [m, 3H, $J(\text{H,H}) = 7.3, 1.1\text{Hz}$; CHCH_3], 2.78– 2.68 (m, 1H, CH_2), 3.43– 2.85 (m, 7H; OCH_2 , NCH_2 , OCH_3 , NCH), 4.25 [dq, 1H, $J(\text{H,H}) = 13.0, 6.4\text{ Hz}$; $\text{NCH}=\text{CH}$], 6.31 [d, 1H, $J(\text{H,H}) = 13.6\text{Hz}$; $\text{NCH}=\text{CH}$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.0$ (CH_3CH), 23.8 (NCH_2CH_2), 28.5 (NCHCH_2), 49.0 (NCH_2), 58.8 (CH_3O), 60.5 (NCH), 76.2 (OCH_2), 92.1 (CH_3CH), 136.7 ($\text{NCH}=\text{CH}$).

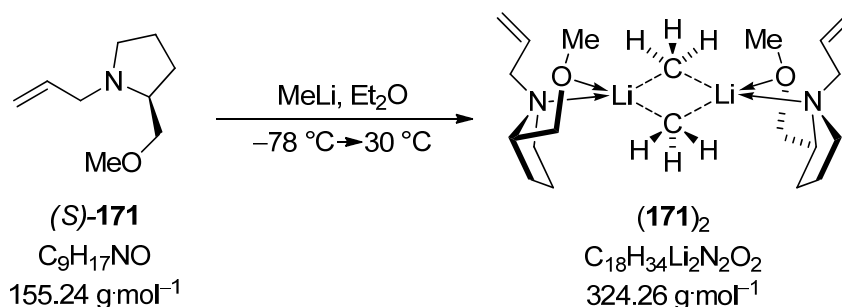
GC/EI-MS $t_R = 3.89\text{ min}$; m/z (%): 155 (1) [$(\text{M} - \text{H})^+$] (1), 110 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_3\text{OCH}_2)^+$].

6.5.5.11 Kristallisation von **181**



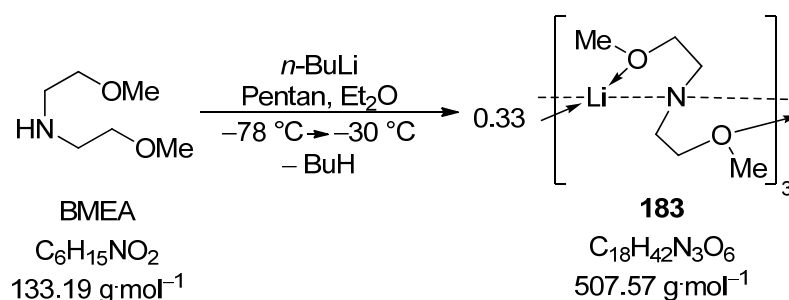
150 mg (865 μmol) **176** wurden in 1 mL Et_2O gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 350 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 875 μmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich nach ca. 48 h farblose Kristalle von $(\mathbf{181})_2$ bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.5.2.

6.5.5.12 Kristallisation von $[(S)\text{-171}\cdot\text{MeLi}]_2$



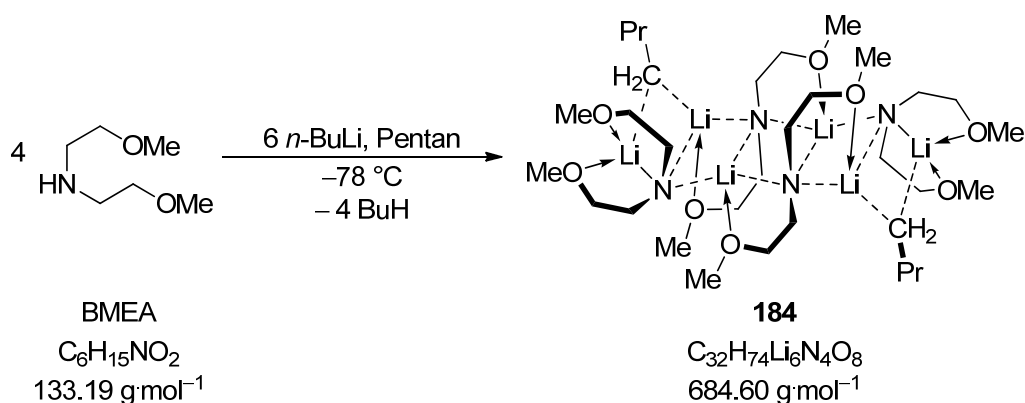
200 mg (1.29 mmol) (*S*)-**171** wurden in 2 mL Et₂O gelöst und auf –78 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 800 µL einer etherischen Lösung von Methyllithium ($c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.29 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei –30 °C gelagert, wobei sich nach ca. 48 h [(*S*)-**171**·MeLi]₂ in Form von farblosen, quaderförmigen Kristallen bildete. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.5.2.

6.5.5.13 Kristallisation des Lithiumamids **183**



150 mg (1.13 mmol) BMEA wurden in 1 mL Et₂O gelöst und auf –78 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 450 µL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.12 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf –30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gelagert, wobei sich nach ca. 72 h **183** in Form von bräunlichen, blockförmigen Kristallen bildete. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.5.3.

6.5.5.14 Kristallisation des gemischten Leiteraggregats **184**

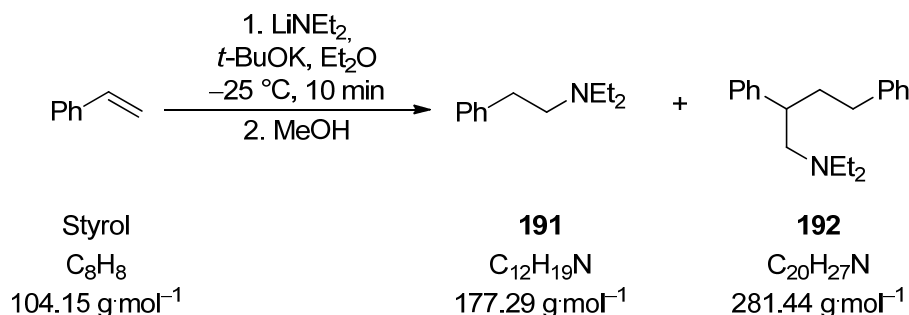


150 mg (1.13 mmol) BMEA wurden in 1 mL Pentan gelöst und auf –78 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit weiteren 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 680 µL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.70 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf –30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur

gelagert, wobei sich nach ca. 72 h **184** in Form von farblose Nadeln bildete. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.5.3.

6.5.6 Studien zur β -Metallierung von Phenethylamin-Derivaten

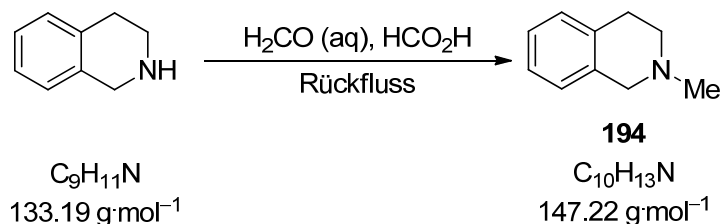
6.5.6.1 Hydroaminierung von Styrol mit $\text{HNEt}_2/n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$



355 mg (3.17 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 25 mL Et_2O suspendiert, auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 252 mg (3.46 mmol) Diethylamin versetzt. Es wurde innerhalb von 5 min tropfenweise 1.2 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3.17 mol) zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung langsam klärte und schwach gelb verfärbte. Die Lösung wurde für 5 min gerührt und im Anschluss im Verlauf von 10 min eine auf auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 300 mg (2.88 mmol) Styrol in 5 mL Et_2O zugetropft, wodurch die Reaktionslösung eine tiefrote Farbe annahm. Nach vollendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung für weitere 10 min gerührt und mit 1 mL MeOH versetzt. Die vollständig entfärbte Reaktionslösung wurde auf RT aufgetaut und mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 x 20 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurden durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von 13 gebracht und mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde als schwach gelbes Öl erhalten (407 mg, 80 %, 2.30 mmol bezogen auf **191**), welches mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert wurde. Das Verhältnis zwischen den beiden Produkten **191** und **192** wurde zu 80:20 bestimmt.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ [t, 6H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.1 \text{ Hz}$; NCH_2CH_3 (**191**)], 1.07 [t, 6H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$; NCH_2CH_3 (**192**)], 2.97-3.32 [m, 15 H; NCH_2Me (**191** u. **192**), NCH_2Bn (**191**), $\text{BnCH}(\text{H})\text{CH}_2$, PhCH_2CH_2 (**192**)], 7.21-7.35 (m, 10H; ar. H (**191** u. **192**)).

6.5.6.2 *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin THMIQ **194**



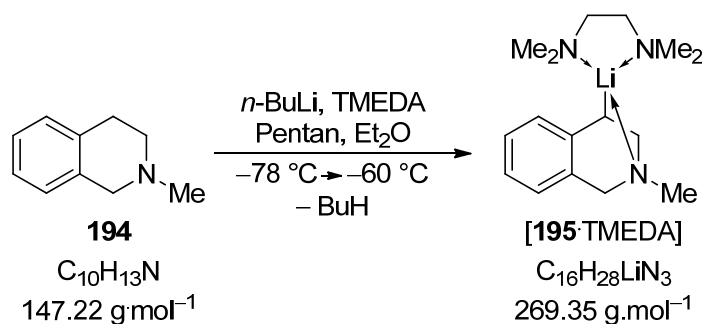
10.4 g THIQ (78.0 mmol) wurde unter Eiskühlung in Ameisensäure (95 %, 30 mL) gelöst und im Folgenden portionsweise mit Formaldehydlösung (40 % in Wasser, 30 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 8 h unter Rückfluss und danach für 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 2 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ether (3 x 50 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Membranpumpenvakuum (98 °C, 16 mbar) gereinigt. **194** wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 87 % (10.1 g, 67.9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.48$ (s, 3H, NCH₃), 2.72 [t, 2 H, ³J(H,H) = 6.0 Hz, NCH₂CH₂], 2.95 [t, 2 H, ³J(H,H) = 6.0 Hz, NCH₂CH₂], 3.61 (s, 2H, NCH₂C_{ar}), 7.02-7.04 (m, 1H, ar. H), 7.11-7.15 (m, 3H, ar. H).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 29.1$ (C_{ar}CH₂CH₂), 46.0 (NCH₃), 52.8 (NCH₂CH₂), 57.9 (C_{ar}CH₂N), 125.6 [C_{ar}(3)], 126.4 [C_{ar}(4)], 128.6 [C_{ar}(5)], 133.7 [C_{ar}(1)], 134.5 [C_{ar}(6)].

GC/EI-MS $t_R = 4.28$ min; m/z (%): 146 (100) [(M - H)⁺], 131 (9) [(M - CH₄)⁺], 104 (51) (PhCH=CH₂⁺).

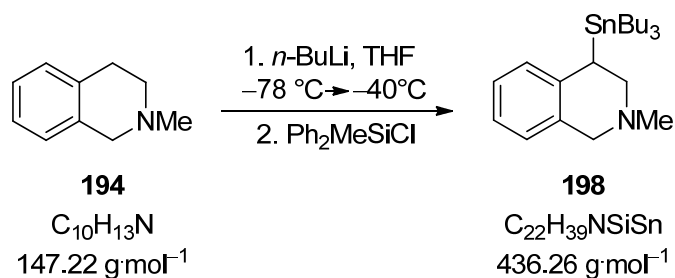
6.5.6.3 Kristallisation von [195·TMEDA]



150 mg (1.02 mmol) **194** und 120 mg (1.04 mmol) TMEDA wurden in 2 mL Et₂O gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit 2 mL Pentan überschichtet. Im Anschluss wurden 420 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

1.05 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei sich an der Phasengrenze bereits eine rote Färbung bildete. Der Ansatz wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich nach ca. 48 h [195-TMEDA] in Form von roten, kristallinen Plättchen bildete. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.8.1.

6.5.6.4 2-Methyl-4-(tributylstannyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin 198



3.00 g (20.4 mmol) **194** wurden in 30 mL THF vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren mit 9.00 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 22.5 mmol) versetzt, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort tiefrot verfärbte. Die Lösung wurde innerhalb von 2 h auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut und im Anschluss bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 7.36 g (22.6 mmol) Tributylzinnchlorid versetzt und unter Rühren aufgetaut. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 mL Et_2O aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung (3 x 20 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts mittels Kugelrohrdestillation ($210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.10^{-2} mbar) wurde **198** als schwach gelbes Öl erhalten (Ausbeute 7.27 g, 16.7 mmol, 82 %).

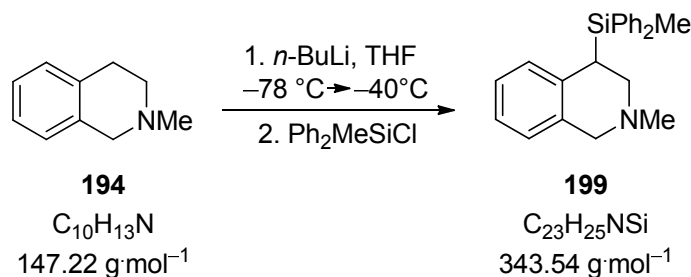
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.71\text{--}1.02$ {m, 15H; $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, $1.29\text{--}1.62$ {m, 12 H; $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 2.20 (s, 3H; NCH_3), 2.64–2.69 (m, 1H; NCH_2CHSn), 2.79–2.86 (m, 2H; NCH_2CHSn), 3.23, 3.72 [AB-System, 2H, $^2J(\text{H,H}) = 14.6 \text{ Hz}$; $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_2\text{N}$], 6.84–7.06 (m, 4H; ar. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.5$ { $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 14.4 { $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 28.3 { $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 29.9 [$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 32.7 [$\text{C}_{\text{ar}}\text{C}(\text{H})\text{Sn}$], 46.6 (NCH_3), 57.1 (NCH_2CHSn), 59.3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_2\text{N}$), 124.1 [$\text{C}_{\text{ar}}(3)$], 126.6 [$\text{C}_{\text{ar}}(4)$], 126.8 [$\text{C}_{\text{ar}}(5)$], 127.0 [$\text{C}_{\text{ar}}(1)$], 132.8 [$\text{C}_{\text{ar}}(6)$], 141.5 [$\text{C}_{\text{ar}}(2)$].

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Si-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.0$.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 7.20$; m/z (%): 437 (1) (M^+), 380 (17) [$(\text{M} - \text{Bu})^+$], 144 (100) [$(\text{M} - \text{HSnBu}_3)^+$].

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 59.3 | H 8.9 | N 2.7 |
| | Berechnet | C 60.57 | H 9.01 | N 3.21. |

6.5.6.5 2-Methyl-4-(methyldiphenylsilyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin **199**

2.00 g **194** (13.6 mmol) wurden in 20 mL THF vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit 8.5 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 13.6 mmol) versetzt, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort tiefrot verfärbte. Die Lösung wurde innerhalb von 2 h auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und im Anschluss bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 3.14 g Ph_2MeSiCl (13.6 mmol) versetzt und unter Rühren aufgetaut. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 mL Et_2O aufgenommen und mit gesättigter NaCl -Lösung (3 x 20 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts mittels Kugelrohrdestillation ($140\text{ }^\circ\text{C}$, 2.10^{-2} mbar) wurde ein schwach gelbes Öl erhalten. Nach Umkristallisation des Öls aus Pentan wurde **199** in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen erhalten (Ausbeute 3.55 g, 10.3 mmol, 76 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.8.1.1.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.43$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.25 (s, 3H; NCH_3), 2.58, 2.71 [d („AB-System“), 2H, $^3J(\text{H,H}) = 4.2 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 11.8 \text{ Hz}$; NCH_2CH], 3.02 [t, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 3.9 \text{ Hz}$; $\text{SiC}(\text{H})\text{CH}_2$], 3.40, 3.72 [“AB-System“, 2H, $^2J(\text{H,H}) = 14.8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{ar}}$], 7.30-7.60 (m, 14H; ar. H).

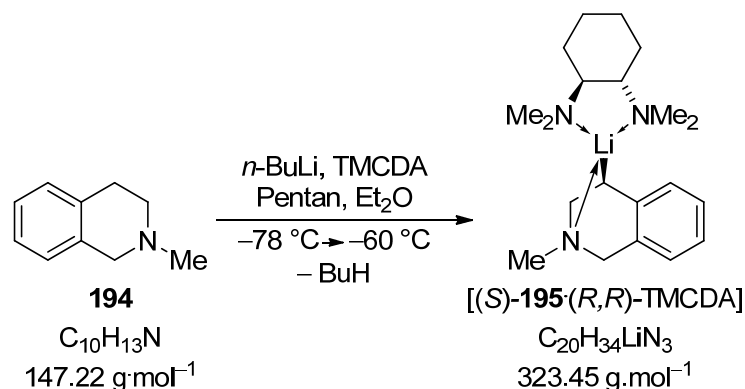
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.0$ (SiCH_3), 29.0 [SiCH], 45.5 (NCH_3), 54.5 (NCH_2CH), 58.0 (NCH_2CH_2), 124.4, 125.7, 126.5, 127.6, 127.7 (2C), 127.9, 129.0, 129.1, 129.5, 129.8, 134.0, 135.0 (2C), 136.3, 136.5, 137.5 (C_{ar}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.9$.

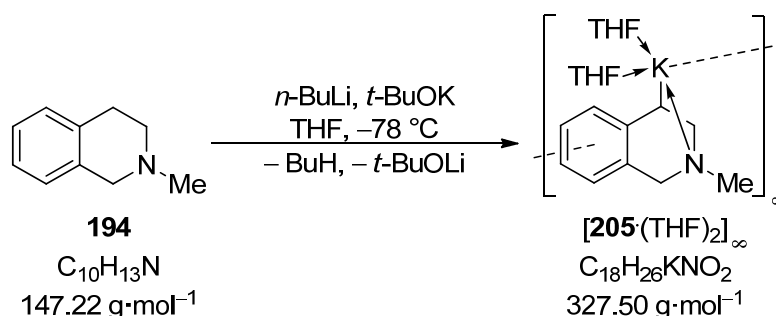
GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 8.40$; m/z (%): 342 (67) [$(\text{M} - \text{H})^+$], 197 (100) [$(\text{Ph}_2\text{SiMe})^+$], 144 (91).

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 80.7 | H 7.3 | N 3.6 |
| | Berechnet | C 80.41 | H 7.34 | N 4.08. |

6.5.6.6 Kristallisation von [(S)-195·(R,R)-TMCD]

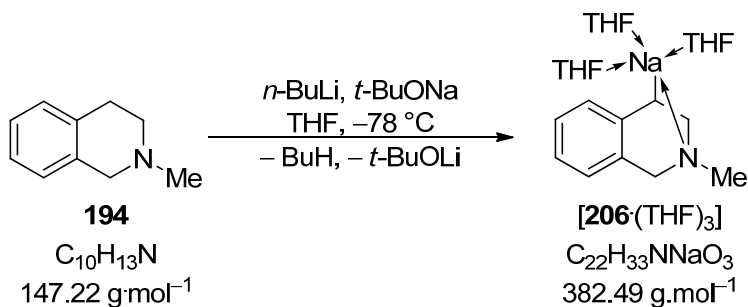


150 mg **194** (1.02 mmol) und 180 mg (*R,R*)-TMCD (1.04 mmol) wurden in 2 mL Et₂O gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit 2 mL *Pentan* überschichtet. Im Anschluss wurden 420 µL einer Lösung von *n*-Butyllithium in *Pentan* ($c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.05 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf -60 °C erwärmt, wobei sich an der Phasengrenze bereits eine rote Färbung bildete. Der Ansatz wurde bei -78 °C gelagert, wobei sich nach 72 h [(*S*)-**195**·(*R,R*)-TMCD] in Form von hellroten, blockförmigen Kristallen bildete. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.8.1.5.

6.5.6.7 Kristallisation von [205·(THF)₂]_∞

150 mg **194** (1.02 mmol) und 120 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.04 mmol) wurden in 2 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 420 µL einer Lösung von *n*-Butyllithium in *Pentan* ($c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.05 mmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort tiefrot verfärbte. Nach Einengen des Volumens um die Hälfte wurde der Ansatz bei -78 °C gelagert, wobei sich nach ca. 72 h [205·(THF)₂]_∞ in Form von dunkelroten, blockförmigen Kristallen. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.8.2.

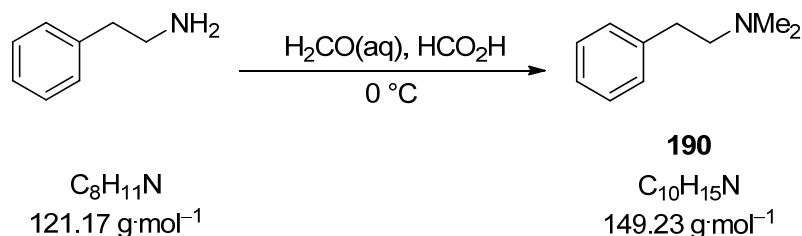
6.5.6.8 Kristallisation von [206·(THF)₃]



150 mg **194** (1.02 mmol) und 100 mg Natrium-*tert*-butanolat (1.04 mmol) wurden in 2 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 420 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.05 mmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort tiefrot verfärbte. Nach Einengen des Volumens um die Hälfte wurde der Ansatz bei -78 °C gelagert, wobei sich nach ca. 48 h [**206**·(THF)₃] in Form von hellroten, nadelförmigen Kristallen bildete. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.8.2.

6.5.7 Metallierung von Dimethylphenethylamin

6.5.7.1 *N,N*-Dimethyl-2-phenylethylamin 190



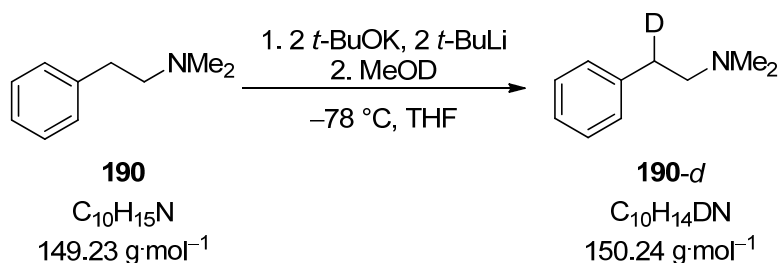
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[251] wurden 10.0 g Phenethylamin (82.5 mmol) unter Eiskühlung in Ameisensäure (95 %, 35 mL) gelöst und im Folgenden portionsweise mit Formaldehydlösung (40 % in Wasser, 35 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 8 h unter Rückfluss und danach für 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 0.5 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ether (3 x 50 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Membranpumpenvakuum (90 °C , 24 mbar) gereinigt. **190** wurde als farbloses Öl erhalten (Ausbeute 8.21 g, 55.0 mmol, 67 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.28$ [s, 6 H; N(CH₃)₂], 2.50-2.54 (m, 2H), 2.74-2.78 (m, 2H; PhCH₂CH₂N), 7.15-7.28 (m, 5H; ar. H).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 34.4$ (PhCH₂), 45.5 [2C; N(CH₃)₂], 61.6 (NCH₂), 126.0 (*p*-C), 128.3 (2C, *o*-C), 128.6 (2C; *m*-C), 140.4 (*i*-C).

GC/EI-MS $t_R = 4.20$; m/z (%): 149 (2) (M^+), 91 (8) (Bn^+), 77 (6) (Ph^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$).

6.5.7.2 Dimethyl[(2-deutero-2-phenyl)ethyl]amin 190-d

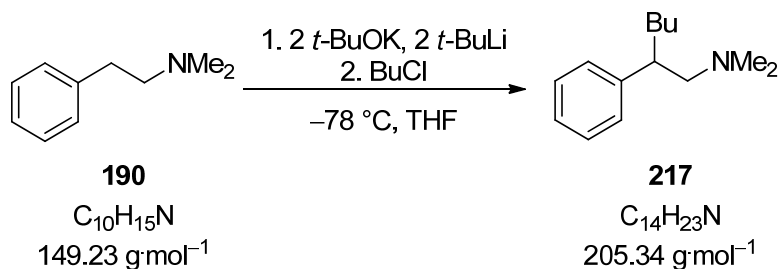


300 mg **190** (2.01 mmol) und 450 mg Kalium-*tert*-butanolat (4.02 mmol) wurden in 10 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt und mit 2.4 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 4.08 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und im Anschluss mit 0.2 mL Methanol- d_4 versetzt und aufgetaut. Das Gemisch wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 50 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein helles, schwach gelbes Öl als Rohprodukt anfiel, welches mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS charakterisiert wurde (Ausbeute: 275 mg, 1.83 mmol, 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28$ [s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.49-2.53 (m, 2H; Me_2NCH_2), 2.73-2.79 (m, 1H; $\text{PhC}(\text{D})\text{H}$), 7.16-7.29 (m, 5H; ar. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.0$ [t, $^1J(\text{C},\text{D}) = 19.4$ Hz; PhCDH], 45.5 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.6 (NCH_2), 126.0 (*p*-C), 128.3 (2C, *o*-C), 128.6 (2C; *m*-C), 140.4 (*i*-C).

GC/EI-MS $t_R = 4.20$; m/z (%): 150 (2) (M^+), 106 (5) [$(M - \text{NMe}_2)^+$], 92 (7) (Bn^+), 77 (5) (Ph^+), 58 (100) ($Me_2NCH_2^+$).

6.5.7.3 Dimethyl-(2-phenylhexyl)-amin **217**

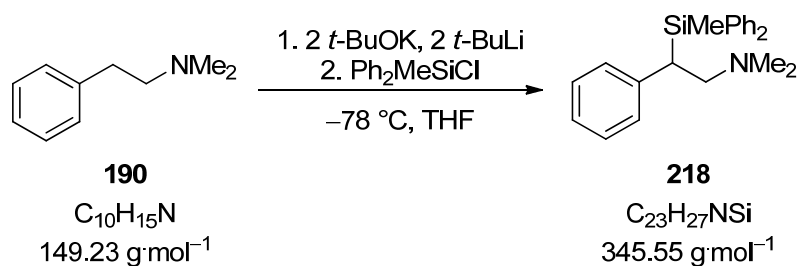
3.00 g *N,N*-Dimethyl-2-phenylethanamin **190** (21.0 mmol) und 4.70 g Kalium-*tert*-butanolat (42.0 mmol) wurden in 40 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 25 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 42.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und im Anschluss mit 3.89 g 1-Chlorbutan (42.0 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M HCl (3 x 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 0.5 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 32 mbar) und **217** als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 4.22 g, 20.58 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.81\text{-}0.84$ [m, 3H; CH_3CH_2], $1.07\text{-}1.34$ [m, 4H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], $1.45\text{-}1.56$ [m, 1H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$], $1.74\text{-}1.82$ [m, 1H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$], 2.22 (s, 1H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $2.45\text{-}2.51$ [m, 2H; CHCH_2N], $2.71\text{-}2.77$ [m, 1H; PhCHCH_2], $7.16\text{-}7.33$ [m, 5H; ar. H].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3CH_2), 22.8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 44.3 ($\text{CH}_2\text{PhCHCH}_2$), 45.9 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 66.7 (NCH_2CH), 126.1 (*p*-Ph), 127.7 [2C; *o*-C], 128.3 [2C; *m*-Ph], 144.8 (*i*-C).

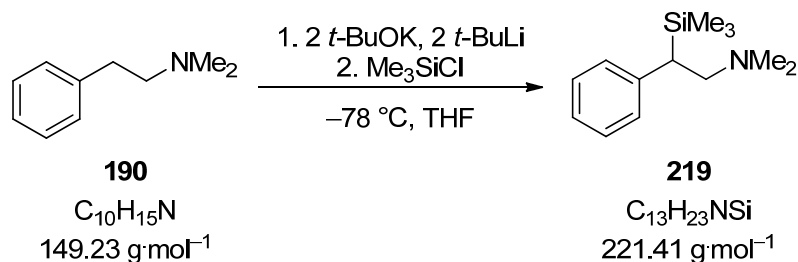
| | | | | |
|-------------------------|------------|----------|----------|---------|
| Elementaranalyse | Berechnet: | C: 81.89 | H: 11.29 | N: 6.82 |
| | Gemessen: | C: 81.8 | H: 11.5 | N: 7.0. |

GC/EI-MS $t_R = 5.128$ min; m/z (%): 205 (2) [M^+], 104 (23) [$(\text{C}_9\text{H}_9 - \text{H})^+$], 91 (35) [$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$], 58 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$].

6.5.7.4 [1-Phenyl-2-(dimethylamino)ethyl]methyldiphenylsilan **218**

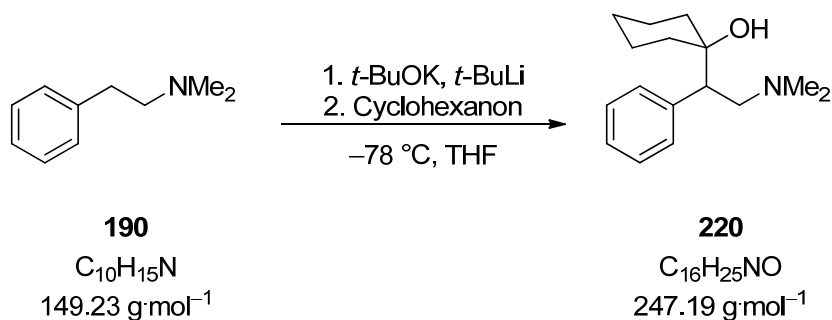
3.13 g **190** (21.0 mmol) und 4.50 g Kalium-*tert*-butanolat (40.2 mmol) wurden in 20 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 20.4 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 40.8 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und im Anschluss mit Dimethylphenylchlorosilan (7.17 g, 42.0 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M HCl (3 x 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 0.5 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 mbar) und **218** als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 3.56 g, 12.6 mmol, 60 %).

- $^1\text{H-NMR}$** (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.02$ [s, 3H; $\text{CH}_3\text{SiCH}_3\text{Ph}$], $.004$ [s, 3H; $\text{CH}_3\text{SiCH}_3\text{Ph}$], 1.93 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $2.33\text{-}2.44$ [m, 2H; CHCH_2N], $2.68\text{-}2.74$ [m, 1H; PhCHCH_2], $6.74\text{-}7.03$ [m, 5H; $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$], $7.12\text{-}7.22$ [m, 5H; PhCH].
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.0$ [2C; $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$] 34.2 (PhSiCHCH_2), 45.3 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.5 (NCH_2CH), 126.0 [2C; *o*- PhCHCH_2], 127.5 (*p*- PhCHCH_2), 127.8 [2C, *C-m*- PhCHCH_2], 128.1 (*C-p*- $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$), 128.4 [2C, *o*- $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$], 128.6 [2C, *m*- $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$], 133.0 (*p*- $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$), 133.1 (*p*- PhCHCH_2).
- $^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.9$.
- GC-EI(+)/MS** $t_{\text{R}} = 6.55$ min; m/z (%): 283 (4) [M^+], 105 (38) [$(\text{C}_8\text{H}_9)^+$], 58 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$].

6.5.7.5 [1-phenyl-2-(dimethylamino)ethyl]trimethylsilan **219**

2.04 g (13.7 mmol) **190** und 3.07 g (27.4 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 30 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 16.1 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 27.4 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und im Anschluss mit 3.00 g Trimethylchlorsilan (27.6 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M HCl (3 x 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 0.5 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 mbar) und **219** als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 2.54 g, 11.5 mmol, 84 %).

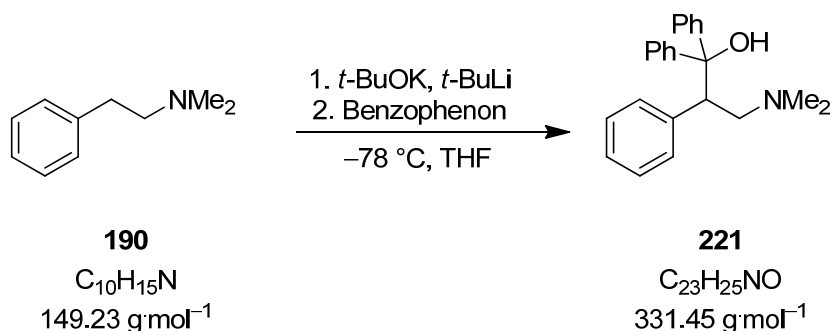
| | |
|---|---|
| $^1\text{H-NMR}$ | (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.17 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.31-2.38 [m, 2H; CHCH_2N], 2.89-2.98 [m, 1H; PhCHCH_2], 7.03-7.25 (m, 5H; ar. H) |
| $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ | (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.8$ [3C; $\text{CHSi}(\text{Me})_3$], 35.8 (SiPhCHCH_2), 45.4 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.8 (CHCH_2N), 124.5 [2C; C- <i>o</i> -Ph], 127.4 (<i>p</i> -C), 128.1 [2C; <i>m</i> -C], 142.7 (<i>i</i> -C) |
| $^{29}\text{Si-NMR}$ | (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.1$. |
| GC-EI(+)-MS | $t_R = 4.95$ min; m/z (%): 221 (3) [M^+], 102 (43) [$(\text{C}_8\text{H}_7 - \text{H})^+$], 73 (37) [$(\text{C}_3\text{H}_9\text{Si})^+$], 58 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$]. |

6.5.7.6 Darstellung des γ -Aminoalkohols **220**

1.94 g **190** (13.0 mmol) und 2.91 g Kalium-*tert*-butanolat (26.0 mmol) wurden in 20 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 15.3 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 26.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und im Anschluss mit 2.56 g Cyclohexanon (26.0 mmol) versetzt und aufgetaut. Das Gemisch wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (3 x 50 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle erhalten, die aus Et_2O umkristallisiert wurden (Ausbeute: 2.70 g, 10.9 mmol, 84 %). Die literaturbekannte Verbindung **220** konnte anhand des $^1\text{H-NMR}$ und GC-EI(+)-MS eindeutig identifiziert werden.^[228] Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.9.1.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31\text{-}1.90$ [m, H; CHC_yOH], 2.33 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.51-2.57 [m, 2H; CHCH_2N], 2.77-2.82 [m, 1H; PhCHCH_2], 7.25-7.32 (m, 5H; *Ph*CH).

GC/EI-MS $t_R = 6.51$ min; m/z (%): 247 (2) [M^+], 104 (28) [$(\text{C}_9\text{H}_9\text{-H})^+$], 81 (15) [$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-H})^+$], 58 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$].

6.5.7.7 Darstellung des γ -Aminoalkohols **221**

1.94 g **190** (13.0 mmol) und 2.91 g Kalium-*tert*-butanolat (26.0 mmol) wurden in 20 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 15.3 mL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 26.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und im Anschluss mit 2.37 g Benzophenon (13.0 mmol) versetzt und aufgetaut. Das Gemisch wurde für 1 h bei RT gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde mit 1 M HCl (3 x 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 0.5 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 mbar) und **221** nach Umkristallisation aus Et_2O als schwach gelber mikrokristalliner Feststoff erhalten (Ausbeute 3.28 g, 9.90 mmol, 74 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.9.1.

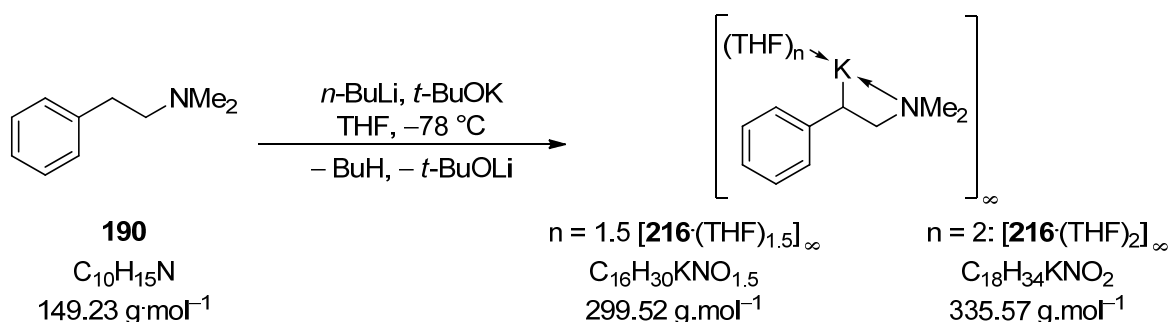
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.08$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.79-2.82 [m, 2H; CHCH_2N], 3.95-4.01 [m, 1H; PhCHCH_2], 7.06-7.22 [m, 5H; *PhCH*], 7.29-7.84 (m, 10H; Ph_2COHCH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (126.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.4$ [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.8 (PhCHCH_2), 63.2 (CHCH_2N), 81.9 ($\text{CHC}(\text{Ph})_2\text{OH}$), 125.9 (*C-p*- PhCHCH_2), 126.1 [2C; *C-o*- PhCHCH_2], 126.5 (*C-p*- PhCPhOH), 127.4 [4C, *C-o*- PhCPhOH], 127.6 [2C, *C-m*- PhCHCH_2], 128.0 [4C, *C-m*- PhCPhOH], 145.8 (*C-i*- PhCPhOH), 148.5 (*C-i*- PhCHCH_2).

| | | | | |
|-------------------------|-----------|---------|--------|--------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 83.4 | H 7.7 | N 3.8 |
| | Berechnet | C 83.34 | H 7.60 | N 4.23 |

GC/EI-MS $t_R = 8.03$ min; m/z (%): 105 (23) [$(\text{C}_9\text{H}_9)^+$], 77 (21) [$(\text{C}_6\text{H}_5)^+$], 58 (100) [$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$].

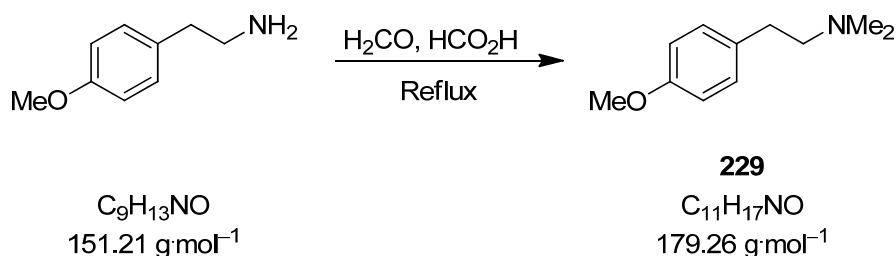
6.5.7.8 Kristallisation von $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ und $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$



150 mg **190** (1.03 mmol) und 120 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.04 mmol) wurden in 2 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurden 530 μL einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.05 mmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort tiefrot verfärbte. Nach Einengen des Volumens um die Hälfte wurde der Ansatz bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich nach ca. 72 h dunkelrote, hexagonale Kristalle von $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_2]_{\infty}$ bildeten. Bei der Manipulation der Kristalle im Stickstoffstrom der X-TEMP-Apparatur wurde z. T. eine Umwandlung dieser Kristallsorte zu blockförmigen, hellroten Kristallen beobachtet, die sich als $[\mathbf{216}\cdot(\text{THF})_{1.5}]_{\infty}$ identifiziert werden konnten. Die Beschreibung beider Kristallstrukturen erfolgt in Kap. 4.9.3.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 2.04$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.59 [d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$; NCH_2], 2.98 [t, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, $^1J(\text{H,C}) = 154\text{ Hz}$; PhCHCH_2], 4.85 (m, 1H, *p*-H), 5.34 [d, 1H; *o*-H], 5.64 [m, 1H; *o*-H], 6.09 (m, 1H; *m*-H), 6.28 (m, 1H; *m*-H) (ar. H).

6.5.7.9 2-(4-Methoxyphenyl)-*N,N*-dimethylethanamin **229**



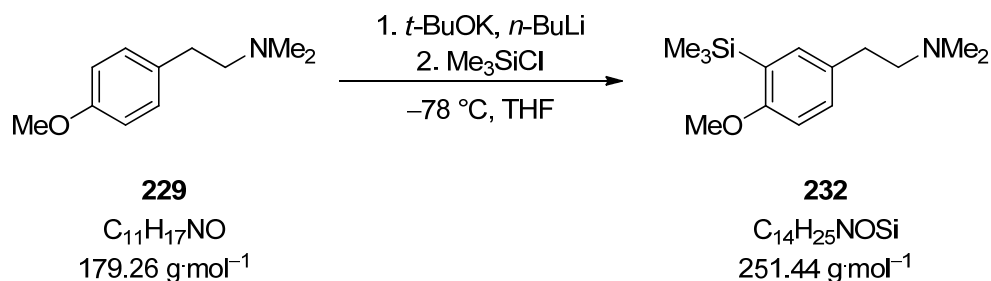
9.98 g (66.0 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)ethanamin wurde in Ameisensäure (95 %, 12 mL) suspendiert und langsam mit Formaldehydlösung (40 % in H_2O , 16 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 6 h unter Rückfluss und danach für 60 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde durch Zugabe von festem NaOH auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 mbar). Die literaturbekannte Verbindung **229** wurde als farbloses Öl erhalten (Ausbeute 7.86 g, 43.9 mmol, 66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.47-2.52 [m, 2H; CHCH_2N], 2.70-2.76 [m, 2H; CHCH_2N], 3.79 (s, 3H; CH_3O), 6.82-7.15 (m, 5H; ar. H)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.4$ (PhCH_2), 46.1 [2C ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 54.1 (OCH_3), 62.1 (NCH_2), 128.4 (2C , Ph-C_m), 128.6 (2C ; Ph-C_o), 140.2 (Ph-C_p), 156.2 (Ph-C_i).

GC/EI-MS $t_R = 5.162$ min; m/z (%): 179 (13) [M^+], 121 (35) [$(C_8H_9O)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].

6.5.7.10 2-(4-Methoxy-3-(trimethylsilyl)phenyl)-*N,N*-dimethylethanamin **232**



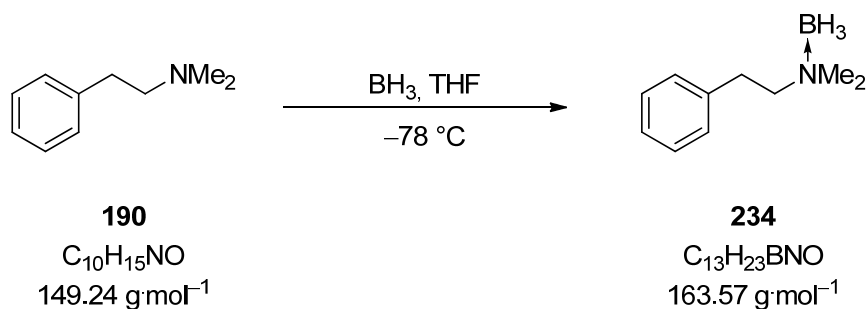
1.25 g (7.00 mmol) **229** und 790 mg (7.00 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 10 mL THF suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt und mit 4.38 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 1.6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 7.00 mmol) versetzt. Bei -40 °C wurde die Reaktionslösung mit 1.43 g (13.2 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M HCl (3 x 20 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 0.5 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt (140 °C, 1 mbar) und **232** als farbloses Öl erhalten (Ausbeute 1.16 g, 4.62 mmol, 66 %).

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.26$ [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 2.36 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.54-2.59 [m, 2H; $CHCH_2N$], 2.74-2.79 [m, 2H; CH_2CH_2N], 3.79 (s, 3H; CH_3O), 6.75-7.19 (m, 5H; *PhCH*).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -1.2$ [3C; $Si(CH_3)_3$], 32.3 ($PhCH_2CH_2$), 45.1 [2C, $N(CH_3)_2$], 54.9 (CH_3OC), 61.6 (NCH_2CH_2), 109.3 ($CHCHCO$), 113.6 ($COCSiCH$), 127.7 ($CCHCH$), 130.3 ($CHCCH$), 134.9 ($CSiCHCH$), 162.5 ($CSiCOCH$).

| | | | | |
|------------------|-----------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Gemessen | C 67.0 | H 9.8 | N 5.4 |
| | Berechnet | C 66.87 | H 10.02 | N 5.57. |

GC/EI-MS $t_R = 5.77$ min; m/z (%): 252 (6) [M^+], 236 (43) [$(C_{13}H_{22}NOSi)^+$], 163 (52) [$(C_9H_{12}OSi)^+$], 58 (100) [$(C_3H_8N)^+$].

6.5.7.11 Boranaddukt **234**

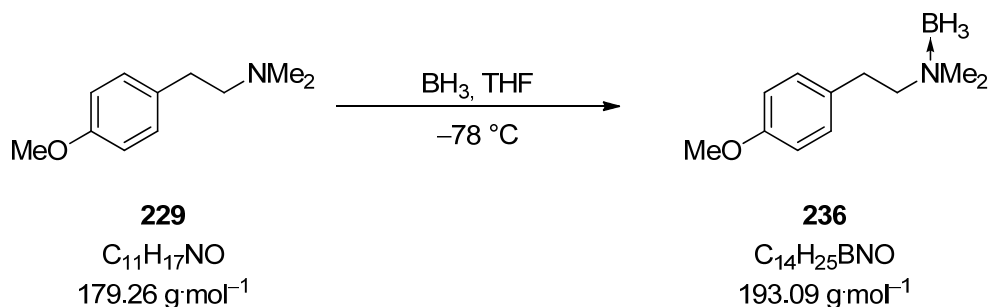
1.00 g (6.70 mmol) **190** wurden in 10 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf -78°C gekühlt und mit 7.0 mL einer Lösung von Borankomplex in THF ($c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 7.00 mmol) versetzt. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **234** wurde in Form von weißen nadelförmigen Kristallen erhalten (Ausbeute 1.00 g, 6.16 mmol, 92 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.11.4.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.29$ [s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.470-2.53 (m, 2H), 2.73-2.77 (m, 2H; $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.12-7.26 (m, 5H; ar. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.5$ (PhCH_2), 45.7 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.3 (NCH_2), 125.3 (Ph-C_p), 128.1 (2C, Ph-C_o), 128.3 (2C; Ph-C_m), 140.1 (Ph-C_i).

$^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.1$.

| | | | | |
|-------------------------|------------|----------|---------|---------|
| Elementaranalyse | Berechnet: | C: 73.3 | H: 10.9 | N: 8.4 |
| | Gemessen: | C: 73.65 | H: 11.3 | N: 8.59 |

6.5.7.12 Boranaddukt **236**

540 mg (3.00 mmol) **229** wurden in 4 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf -78°C gekühlt und mit 7.5 mL einer Lösung von Borankomplex in THF ($c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 7.5 mmol) versetzt. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **236** wurde in Form von weißen nadelförmigen Kristallen erhalten (Ausbeute 0.54 g, 2.82 mmol, 94 %). Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.11.4.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.79$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.04-3.09 [m, 2H; CHCH_2N], 3.12-3.16 [m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 3.93 (s, 3H; CH_3O), 6.98-7.27 (m, 5H; *PhCH*).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.3$ (PhCH_2CH_2), 52.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 55.7 (CH_3OC), 66.8 (NCH_2CH_2), 114.6 [2C; CHCOCH], 130.1 [2C; CHCCH], 130.3 (CHCCH), 158.8 (CHCOCH).

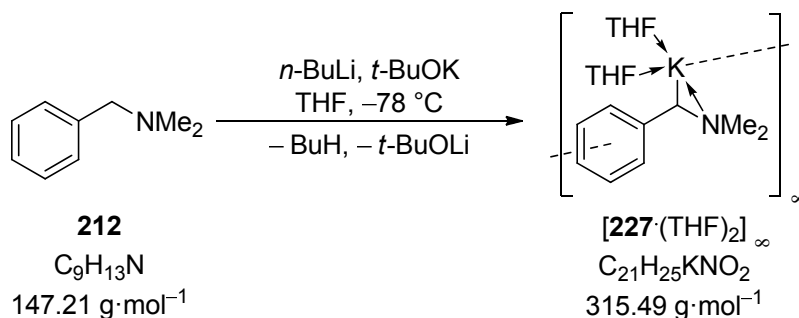
$^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.1$.

| | | | | |
|-------------------------|------------|----------|----------|---------|
| Elementaranalyse | Berechnet: | C: 68.42 | H: 10.44 | N: 7.25 |
| | Gemessen: | C: 66.2 | H: 10.3 | N: 6.7. |

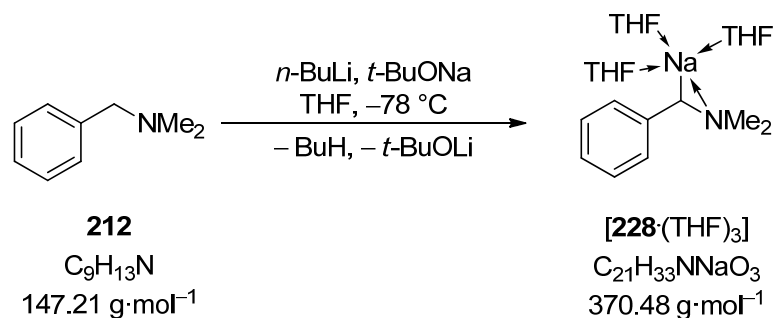
Schmelzpunkt 61 °C.

6.5.8 Metallierung von Benzyl dimethylamin mit der Schlosser-Base

6.5.8.1 Kristallisation von $[\mathbf{227} \cdot (\text{THF})_2]_\infty$

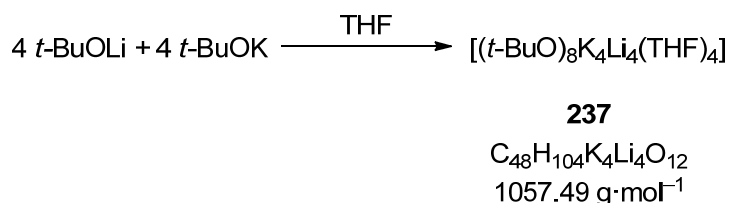


150 mg (1.02 mmol) Dimethylbenzylamin (**212**) und 120 mg (1.07 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 4 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 420 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1.05 mmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort tiefrot verfärbte. Nach Einengen des Volumens auf die Hälfte wurde der Ansatz bei -78 °C gelagert, wobei sich nach 24 h hellrote, blockförmige Kristalle von $[\mathbf{227} \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.10.

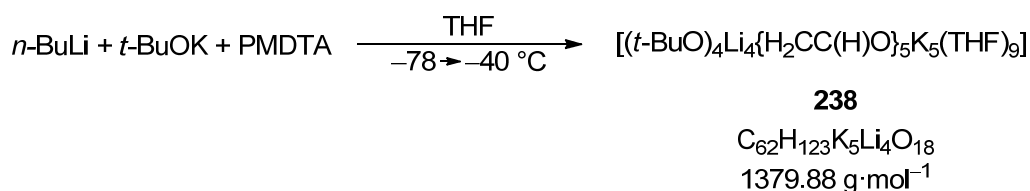
6.5.8.2 Kristallisation von $[228 \cdot (\text{THF})_3]$ 

150 mg Dimethylbenzylamin (**212**) (1.02 mmol) und 100 mg Natrium-*tert*-butanolat (1.04 mmol) wurden in 4 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurden 420 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.05 mmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung langsam orangerot verfärbte. Nach Einengen des Volumens auf die Hälfte wurde der Ansatz bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich nach 72 h hellrote, blockförmige Kristalle von $[228 \cdot (\text{THF})_2]_\infty$ bildeten. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.10.

6.5.9 Bildung von Alkoholat-Clustern aus Schlosser-Base-Gemischen

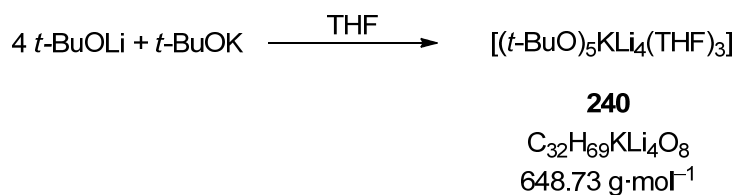
6.5.9.1 Kristallisation von $[(t\text{-BuO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **237**

Bei RT wurden 225 mg Kalium-*tert*-butanolat (2.00 mmol) zunächst in 2.0 mL Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in THF ($c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2.00 mmol) suspendiert und durch Zugabe von zusätzlichem THF eine gesättigte Lösung hergestellt. Nach Lagerung dieser Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 d bildeten sich hochempfindliche, farblose Plättchen von **237**. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.12.1.

6.5.9.2 Kristallisation von $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4\{\text{H}_2\text{CC}(\text{H})\text{O}\}_5\text{K}_5(\text{THF})_9]$ **238**

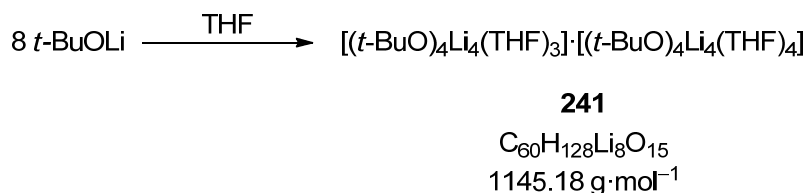
Bei RT wurden 225 mg Kalium-*tert*-butanolat (2.00 mmol) und 347 mg PMDTA (2.00 mmol) in 5 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 800 μL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan ($c = 2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2.00 mmol) versetzt und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf 2 mL vermindert und die Reaktionsmischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für 4 d bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle von **238**. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.12.2.

6.5.9.3 Kristallisation von $[(t\text{-BuO})_5\text{KLi}_4(\text{THF})_2]$ **240**



Bei RT wurden 112 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.00 mmol) zunächst in 4.0 mL Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in THF ($c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 4.00 mmol) suspendiert und durch Zugabe von zusätzlichem THF eine gesättigte Lösung hergestellt. Nach Lagerung dieser Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 d bildeten sich hochempfindliche, farblose Plättchen von **240**. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.12.3.

6.5.9.4 Kristallisation von $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_3]\cdot[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **241**



2.0 mL Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in THF ($c = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2.00 mmol) wurden auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für 2 d bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle von **241**. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Kap. 4.12.4.

7 Literaturverzeichnis

- [1] a) E. Frankland, *Liebigs Ann.Chem.* **1849**, 71, 213; b) E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1850**, 2, 297; c) D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, 20, 2940. Eine weitere sehr früh charakterisierte Verbindung ist das Kakodyl As_2Me_4 , welches 1760 unwissentlich von L. C. C. Cadet de Gassicourt erstmals synthetisiert und bereits 1830 von R. Bunsen systematisch untersucht wurde: *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 23, 89. Im Bereich der Übergangsmetallorganik gilt das durch W. C. Zeise 1831 erstmals charakterisierte „Zeise-Salz“, der Ethen-haltige Platinkomplex $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$, als einer der frühesten gezielt synthetisierten Vertreter: W. C. Zeise, *Annalen der Physik und Chemie* **1831**, 97, 497.
- [2] D. Seyferth, *Organometallics* **2006**, 25, 2.
- [3] Zwar gelang es bereits 1858 J. A. Wanklyn, Ethylnatrium als ZnEt_2 -stabilisierten „at“-Komplex NaZnEt_3 durch Umsetzung von Diethylzink mit elementarem Natrium zu synthetisieren, allerdings konnte erst knapp 50 Jahre später S. F. Acree, Phenylnatrium aus der Reaktion von Natrium und Diphenylquecksilber als erstes reines Alkalimetallorganyl isolieren. Diese blieb bis zu den Arbeiten von Schlenk und Holtz 1917 die einzige isolierte Verbindung dieser Klasse: a) J. A. Wanklyn, *Proc. R. Soc.* **1858**, 9, 341; b) J. A. Wanklyn, *J. A. Liebigs Ann.Chem.* **1858**, 108, 67; c) S. F. Acree, *Am. Chem. J.* **1903**, 29, 588.
- [4] a) W. Schlenk, J. Holtz, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 262; b) W. Schlenk, E. Bergmann, B. Benedikt, O. Blum, C. Bresiewicz, I. Rodloff, J. Appenrodt, K. Ehninger, H. Ender, R. Israel, A. Knorr, T. Kohler, A. Michael, E. Muller, E. Rubens, W. Schmidt-Nickels, W. Stoffers, A. Wiegandt, H. Willstadt, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 463, 1.
- [5] W. Schlenk, A. Thal, *Chem. Ber.* **1913**, 46, 2840.
- [6] a) „X-Temp 2 – Low Temperature Single Crystal Handling for X-Ray Structure Analysis: A Combination of Crystal Cooling and Oil-Drop Mounting Technique“, via <http://www.uni-goettingen.de/de/86674.html>, aufgerufen am 08.07.2012. Verwendung der Grafik mit freundlicher Genehmigung durch Prof. Dr. D. Stalke; b) T. Kottke, D. Stalke *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615;
- [7] a) M. Weissenbacher, E. Anderson, Y. Ishikawa, „Organometallics“ in *Chemical Economics Handbook*, SRI International, USA, **1998**; b) D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 173; c) J. Deberitz, G. Boche, *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, 37, 258.
- [8] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, 12, 1457; b) E.-U. Würthwein, K. Behrens, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3459; c) M. J. McGrath, J. L. Bilke, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2607; d) K. B. Wieberg, W. F. Bailey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2127; e) K. B. Wieberg, W. F. Bailey, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9365.
- [9] a) E. Weiss, E. A. C. J. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 197. B) E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 265.

- [10] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson IV, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1960.
- [11] a) M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 172; b) C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389.
- [12] a) S. E. Denmark, N. Nakajima, O. J.-C. Nicaise, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8797. b) S. E. Denmark, C. M. Stiff, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5875.
- [13] a) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9; b) M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 741; c) M. Schlosser, J. H. Choi, S. Takagishi, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5633.
- [14] Schlosser selbst benutzt für die Beschreibung seiner Systeme den Begriff "LICKOR", der sich aus den Bestandteilen „LIC“ für Lithiumalkyl und „KOR“ für Kaliumalkoholat zusammensetzt: M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627.
- [15] a) H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4215; b) H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2005**, 543; c) C.-Y. Liu, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2543; d) A. H. Stoll, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 606; e) F. Kopp, S. Wunderlich, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2007**, 2075; f) C. Despotopoulou, R. C. Bauer, A. Krasovskiy, P. Mayer, J. M. Stryker, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2499.
- [16] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; b) D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; c) B. Tchoubar, A. Loupy, *Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry*, VCH, New York, 1992; d) P. Caubère, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317; e) L. Gupta, A. C. Hoepker, K. J. Singh, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2231; f) E. Hevia, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6448.
- [17] a) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802; b) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743; c) R. E. Mulvey, *Organometallics* **2006**, *25*, 1060.
- [18] a) H. Hope, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1988**, *44*, 22; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171.
- [19] a) Y. Kim, E. Shin, P. Beak, Y. S. Park, *Synthesis* **2006**, *22*, 3805; b) T. Hémerly, R. Huenerbei, R. Fröhlich, S. Grimme, D. Hoppe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5716; c) T. Hémerly, J. Becker, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3711.
- [20] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356; b) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; c) C. G. Hartung, V. Snieckus, „The Directed ortho-Metalation – A Point of Departure for New Synthetic Aromatic Chemistry“ in *Modern Arene Chemistry*; D. Astruc (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2002**, 330.
- [21] a) R. F. Horvath, T. H. Chan, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 317; b) T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, *23*, 6107; c) R. C. Hartley, S. Lamothe, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *34*, 1449; d) C. Strohmann, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453-3463; e) C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079.

- [22] a) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3136; b) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901.
- [23] a) P. Beak, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2516; b) G. P. Lutz, H. Du, D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4542; c) D. J. Pippel, M. D. Curtis, H. Du, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2; d) J. M. Laumer, D. D. Kim, P. Beak, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6797.
- [24] a) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 401; b) I. Coldham, R. Hufton, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12541; c) I. Coldham, R. Hufton, D. J. Snowden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5322; d) N. J. Ashweek, I. Coldham, D. J. Snowden, G. P. Vennall, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 195.
- [25] a) T. Cohen, M-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1130; b) T. Cohen, J. R. Matz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6900; c) T. Tsunoda, K. Fujiwara, Y. Yamamoto, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1975.
- [26] a) M. R. Ebden, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12923; b) S. V. Kessar, P. Singh, R. Vohra, N. P. Kaur, K. N. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 568; c) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721; d) M. R. Ebden, N. R. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697; e) M. R. Ebden, N. R. Simpkins, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12923.
- [27] a) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4650; b) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 8429; c) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929; d) C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412; e) V. H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1858.
- [28] E. D. Jemmis, G. Gopakumar: *Theoretical Studies in Organolithium Chemistry*; Z. Rappoport, I. Marek (Hrsg.); John Wiley & Sons Limited: Chichester, **2004**.
- [29] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binckley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6159.
- [30] G. D. Graham, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4572.
- [31] H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 172.
- [32] F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. Fonseca Guerra, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 965.
- [33] a) H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212; b) W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Carbanion Chem.* **1992**, *1*, 89; c) W. Bauer, *Lithium Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, **1995**; d) G. Fraenkel, K. V. J. Martin, *Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336.
- [34] a) A. Streitwieser Jr., J. E. Williams Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778; b) A. Streitwieser Jr., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 1; c) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, C25; d) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1990**, 1143.
- [35] a) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923; b) C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [36] a) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901; b) J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.*

- 2007**, 28, 2317; c) N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5563; d) B. Dittrich, T. Koritsánsky, M. Grosche, W. Scherer, R. Flaig, A. Wagner, H. G. Krane, H. Schmidt, H. Kessler, C. Riemer, A. M. M. Schreurs, P. Luger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 721; e) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072.
- [37] a) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893; b) K. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8765.
- [38] a) D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, M. A. Brewster, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4735; b) D. B. Grotjahn, A. J. Apponi, M. A. Brewster, J. Xin, L. M. Ziurys, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2678; c) D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12368.
- [39] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 4834.
- [40] Struktur von Methyllithium: a) E. Weiss, E. A. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 197; b) E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 265; Struktur von Methylnatrium: c) E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1629; Struktur von Methylkalium: d) E. Weiss, G. Sauermann, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 265; e) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 1; Strukturen von Methylrubidium und Methylcaesium: E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977** 110, 717.
- [41] a) T. Stey, D. Stalke: *Lead Structures in Lithium Organic Chemistry in The Chemistry of Organolithium Compounds*; Z. Rappoport, I. Marek (Hrsg.), John Wiley & Sons Limited: Chichester, **2004**; b) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320.
- [42] H. Dietrich, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 681.
- [43] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 580.
- [44] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5507.
- [45] a) H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 791; b) M. Fieser, R. L. Danheiser, W. Roush, *Reagents for Organic Synthesis 9*, John Wiley & Sons: New York, **1981**.
- [46] J. F. Schmutz, *Chem. Eng. News.* **1978**, 39.
- [47] T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 385.
- [48] D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczweski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1479.
- [49] a) F. M. Jaeger, L. Bijkerk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 233, 97; b) J.-C. Kizirian, N. Cabello, L. Pinchard, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron* **2005**, 61, 8939–8946.
- [50] a) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6005; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. H. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 726; c) D. A. Evans, K. A. Woerpel, B. Nosse, A. Schall, Y. Shinde, E. Jezek, M. M. Haque, R. B. Chhor, O. Reiser, *Org. Synth.* **2006**, 83, 97.
- [51] V. H. Gessner, *Dissertation*, Universität Dortmund **2009**.

- [52] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [53] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568.
- [54] T. Kottke, R. J. Lagow, D. Hoffmann, R. D. Thomas, *Organometallics* **1997**, *16*, 789.
- [55] B. Walfort, L. Lameyer, W. Weiss, R. Herbst-Irmer, R. Bertermann, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *7*, 1417.
- [56] C. Strohmann, V.H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929.
- [57] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381.
- [58] M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Hakansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 172.
- [59] M. A. Nichols, R. M. Sobinsky, A. D. Hunter, M. Zeller, *J. Chem. Cryst.* **2007**, *37*, 433.
- [60] C. Strohmann, K. Strohfelddt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672.
- [61] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952.
- [62] C. Strohmann, S. Dilsky, K. Strohfelddt, *Organometallics* **2006**, *25*, 41.
- [63] C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfelddt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4532.
- [64] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215.
- [65] a) F. A. Carey, R. J. Sundberg: *Organische Chemie, 2. korrigierte Auflage*, Wiley-VCH: Weinheim **2004**; b) J. March: *Advanced Organic Chemistry, 4th Edition*, Wiley: New York, **1992**.
- [66] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [67] a) G. Wilkinson, J. G. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281; b) G. Wilkinson, *Org. Synth.* **1956**, *36*, 31.
- [68] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430.
- [69] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157.
- [70] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.
- [71] a) M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364.
- [72] a) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303; b) C. Lambert, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187; b) S. Harder, C. Ruspic, N. Ní Bhriain, F. Berkermann, M. Schürmann, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 267; c) S. Harder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2205.
- [73] T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 1.
- [74] H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3422.
- [75] K. C. Mattes, C. R. Hutchinson, J. P. Springer, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6271.
- [76] a) P. West, R. Waack, J. I. Purmort, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 840; b) G. R. Brubaker, P. Beak, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 147.
- [77] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2158.
- [78] A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 716.
- [79] Für cyclische Alkylolithiumreagenzien konnten schon sehr früh Beispiele für konfigurative Stabilität gefunden und untersucht werden: a) Bereits 1961 konnten

- Applequist* und *Peterson* bei Experimenten mit 2-Methylcyclopropyllithium eine gewisse konfigurative Stabilität feststellen: D. E. Applequist, A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 862; b) 2-Norbornyllithium: D. E. Applequist, G. N. Schmurny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 875. c) Ende der 1960er Jahre konnten zwei Cyclohexyllithiumderivate durch *Waack et al.* synthetisiert und charakterisiert werden, die sich durch hohe konfigurative Stabilität in unpolaren Lösungsmitteln selbst bei hohen Temperaturen auszeichnen: W. H. Glaze, C. M. Selman, A. L. Ball, Jr., L. E. Bray, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 641; d) (+)-Menthyllithium: W. H. Glaze, C. M. Selman, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1987; e) 4-tert-Butylcyclohexyllithium: *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, P3.
- [80] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201.
- [81] R. K. Dress, T. Rölle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 673.
- [82] a) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434; b) U. Salzner, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10231; c) J. A. Dobado, H. Martínez-García, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8461; d) T. Stefan, R. Janoschek, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 282.
- [83] a) T. H. Chan, P. J. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8737; b) T. H. Chan, S. Lamonthé, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1847.
- [84] a) C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079; b) C. Strohmann, D. H. M. Buchhold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453; c) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafane, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149; d) C. Strohmann, T. Seibel, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9876; e) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3196.
- [85] D. Hoppe, B. Kaiser, O. Stratmann, R. Froehlich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2872.
- [86] a) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338; b) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1999.
- [87] Der Begriff „carbanionische Einheit“ bezeichnet in diesem Zusammenhang das metallierte Kohlenstoffzentrum zusammen mit den drei kovalent gebundenen Substituenten ohne das korrespondierende Metallzentrum. Eine Winkelsumme von 328.4° entspricht den Winkeln in einem idealen Tetraeder, also einer vollständigen Pyramidalisierung und somit reiner sp³-Hybridisierung. Eine Winkelsumme von 360° hingegen entspricht einer planaren carbanionischen Einheit und somit einer reinen sp²-Hybridisierung. Die reell gemessenen Werte untersuchter Systeme liegen zwischen diesen beiden Grenzwerten idealer Hybridisierung. Um die Winkelsumme aus einer Molekülstruktur heraus genau zu bestimmen, muss wie im Fall von (S)-**14** hierbei die α-Wasserstoff-Substituenten frei verfeinert werden.
- [88] a) P. Beak, K. W. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1197; b) D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5872; c) P. Beak, S. T. Kerrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708; d) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231.

- [89] a) J. O. Bauer, J. Stiller, E. Marqués-López, K. Strohfeldt, M. Christmann, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12553; b) R. Husmann, M. Jörres, G. Raabe, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12549.
- [90] a) T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761; b) K. Tamao, T. Takui, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2268; c) I. Fleming, R. Henning, H. Plaut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29.
- [91] a) G. Fraenkel, J. H. Duncan, K. Martin, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10538; b) G. Fraenkel, K. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336.
- [92] a) H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1853; b) J. Sommer, *Dissertation*, Universität Giessen **2001**.
- [93] a) B. C. Abele, *Dissertation*, Universität Saarbrücken **1999**.
- [94] a) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 373; b) K. Itami, T. Kamei, K. Mitsudo, T. Nokami, J. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3970.
- [95] a) A. R. Katritzky, M. Piffel, H. Lang, E. Anders, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 665; b) T. H. Chan, D. Wang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1279.
- [96] T. H. Chan, K. T. New, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6107.
- [97] K. Lehmen, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [98] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 2.
- [99] Für den Mechanismus der 1,2-Carbanionen-Umlagerung α -metallierter Ether („1,2-Wittig-Umlagerung“) siehe: a) G. Wittig, L. Löhmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 260; b) P. T. Lansbury, V. A. Pattison, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1933; c) U. Schöllkopf, M. Eisert, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *664*, 76. 1,2-Carbanionen-Umlagerung „Grovenstein-Umlagerung“: a) E. Grovenstein, Jr., L. P. Williams, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 412; b) E. Grovenstein, Jr., G. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3305; c) E. Grovenstein, Jr., G. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1853. Für die Umlagerung eines Phenylaminobenzylithiumderivats zu einem Diphenylmethylamids siehe: J. J. Eisch, C. A. Kovacs, P. Chobe, M. P. Boleslawski, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4427.
- [100] R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4138.
- [101] W. H. Carothers, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *61*, 588.
- [102] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 179.
- [103] R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4138.
- [104] a) K. Ziegler, K. Bähr, *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 253; b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 195.
- [105] a) D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 173; b) J. Deberitz, G. Boche, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 258. c) M. Weissenbacher, E. Anderson, Y. Ishikawa, „Organometallics“ in „Chemical Economics Handbook“ SRI International, **1998**.
- [106] M. T. Reetz, W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *89*, 46.
- [107] M. T. Reetz, W. Stephan, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *31*, 2693.
- [108] M.-Y. Li, J. San Filippo, Jr., *Organometallics* **1983**, 554.
- [109] K. N. Houk, N. G. Rondan, P. v. R. Schleyer, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2821.

- [110] W. H. Glaze, J. Lin, E. G. Felton, *J. Org. Chem.* **1964**, *30*, 1258.
- [111] W. H. Glaze, G. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4654.
- [112] K. Ziegler, K. Nagel, M. Z. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Anorg. Chem.* **1955**, *282*, 345.
- [113] H. Kawa, B. C. Manley, R. J. Lagow, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2023.
- [114] a) J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, H. Steinfink, C. S. Yannoni, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3717; b) J. A. Gurak, J. W. Chinn Jr., C. S. Yannoni, H. Steinfink, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3717; G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. Lagow, H. Kawa, D. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425.
- [115] J. R. Baran, Jr., R. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 1. Anmerkung: Die Arbeiten und Ergebnisse von R. Lagow auf dem Gebiet der Polyllithiumchemie werden kontrovers diskutiert und konnten z. B. von anderen Arbeitsgruppen nicht reproduziert werden.
- [116] R. A. Finnegan, *Chem. Ind.* **1962**, 895.
- [117] S. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6322.
- [118] R. A. Finnegan, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *26*, 1303.
- [119] P. K. Freeman, D. E. George, V. N. M. Rao, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3234.
- [120] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 185.
- [121] a) H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1034. b) S. C. Honeycutt, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 1.
- [122] a) P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514. b) J. J. Fitt, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 209.
- [123] A. Maercker, W. Demuth, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1909.
- [124] J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 191.
- [125] H. Hoberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *656*, 1.
- [126] R. Letsinger, W. Schnizer, E. Bobko, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5708.
- [127] a) G. Wittig, L. Löhmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 260. b) R. Letsinger, D. Pollart, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6019.
- [128] A. Maercker, W. Demuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 75.
- [129] A. Maercker, W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 70.
- [130] a) H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1034. b) S. C. Honeycutt, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 1.
- [131] L. Spialter, C. W. Harris, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4263.
- [132] P. Schorigin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1931.
- [133] A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Science* **2009**, *326*, 706.
- [134] D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176.
- [135] F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081.
- [136] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 483.
- [137] V. H. Gessner, B. Fröhlich, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *36*, 5640.
- [138] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257.

- [139] a) G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928; b) M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127; c) A. J. Chalk, T. J. Hoogboom, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 615.
- [140] Weitere Beispiele für Metallierungen mit dem Gemisch *n*-BuLi/*t*-BuOK:
a) Cyclopropanderivate: J. Hartmann, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 453;
b) M. Schlosser, P. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2404; c) Allyl-C-H-Bindungen: M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544; d) M. Schlosser, *Chimia* **1974**, *28*, 395; e) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 751; f) Cyclohexen: J. Hartmann, M. Schlosser, *Synthesis* **1975**, 888; g) α -Pinen: G. Rauchschalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1094; h) α -Terpinen: M. Schlosser, H. Bosshardt, A. Walde, M. Stähle, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 302; j) homo-konjugierte und konjugierte Diene: J. Hartmann, R. Muthukrishnan, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2261; k) H. Bosshardt, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2393; l) M. Schlosser, G. Rauchschalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3258; m) Allylsilane: M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4674; n) Ether: M. Schlosser, P. Schneider, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 515.
- [141] L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 153.
- [142] Y. Kondo, M. Shilai, M. Uchiyama, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121.
- [143] P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1698.
- [144] B. Lecachey, H. Oulyadi, P. Lameiras, A. Harrison-Marhcland, H. Gérard, J. Maddaluno, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5976.
- [145] D. Stern, N. Finkelmeier, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2113.
- [146] I. Objartel, N. Pott, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 5670.
- [147] a) E. Lindner, H. Rauleder, W. Hiller, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 417; b) A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, *22*, 2901.
- [148] C. Strohmam, B.C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149.
- [149] D. Schildbach, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [150] a) M. D. Rausch, A. J. Sarnelli, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *130*, 248; b) S. Itsuno, K. Shimizu, K. Kamahori, K. Ito, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, *3*, 177.
- [151] a) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4616; b) G. Fraenkel, A. Chow., R. Fleischer, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3983.
- [152] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
- [153] V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmam, A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2010**, *17*, 2996.
- [154] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2282.
- [155] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [156] C. Daeschlein, V. H. Gessner, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4048.
- [157] V. H. Gessner, C. Strohmam, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3452.
- [158] C. Unkelbach, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2008**.

- [159] B. C. Abele, C. Strohmann, „*New Organosilicon Reagents: Synthesis, Structure and Reactivity of (Lithiomethyl)(aminomethyl)silanes*“ in *Organosilicon Chemistry III*, N. Auner, J. Weis (Hrsg.), VCH Weinheim, **1997**.
- [160] C. Unkelbach, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17044.
- [161] N. D. R. Barnett, W. Clegg, R. E. Mulvey, P. A. O’Neil, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 297.
- [162] V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 5408.
- [163] a) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 1; b) J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 241.
- [164] V. P. Colquhoun, C. Strohmann, C. Unkelbach, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5034.
- [165] D. B. Millward, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2000**, *19*, 1870.
- [166] R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *27*.
- [167] J. A. Jegier, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2034.
- [168] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121.
- [169] a) P. Pullman, K. Hensen, J. W. Bats, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1312; b) N. C. Means, C. M. Means, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1466.
- [170] O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Russ.Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1970**, *39*, 906.
- [171] a) J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 2023; b) N. W. Mitzel, C. Lustig, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1532.
- [172] C. Trinh, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, M. Scheer, S. M. Matveev, A. Y. Timoshkin, *Polyhedron* **2010**, *29*, 414.
- [173] F. J. Craig, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, M. D. Spicer, *Chem. Commun.* **1996**, 1951.
- [174] P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, o956.
- [175] a) A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698; b) N. F. McKinley, D. F. O’Shea, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9552.
- [176] M. Hojo, Y. Murakami, H. Aihara, R. Sakuragi, Y. Baba, A. Hosomi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 621.
- [177] H. Shiragami, T. Kawamoto, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 589.
- [178] A. Carpita, L. Mannocci, R. Rossi, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1859.
- [179] a) R. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1859; b) J. Sanchez, A. Mc Cormick, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8973.
- [180] a) A. P. Bento, M. Solá, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1497; b) A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201; c) S. C. A. H. Pierrefixe, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 819.
- [181] S. Chitsaz, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 245.
- [182] R.F. Horvath, T. H. Chan, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 317.
- [183] D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600.
- [184] C. Strohmann, K. Lehmen, S. Dilsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8102.
- [185] T. Heinl, S. Retzow, D. Hoppe, G. Fraenkel, A. Chow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3464.

- [186] a) C. Georgoulis, G. Ville, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *8*, 2974; b) E. Balmer, A. Germain, W. P. Jackson, B. Lygo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 399.
- [187] K. Wild, *Zulassungsarbeit*, Universität Würzburg **2002**.
- [188] H. Yoshida, T. Minabe, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Commun.* **2005**, 3454.
- [189] V. H. Gessner, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2007**.
- [190] K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3108.
- [191] P. C. Andrews, S. M. Calleja, M. Maguire, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3640.
- [192] G. Fraenkel, X. Chen, J. Gallucci, Y. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4140.
- [193] S. Standfuss, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2987.
- [194] C. Strohmam, S. Lüdtke, O. Ulbrich, *Organometallics* **2000**, *19*, 4223.
- [195] a) D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 2058; I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* **1966**, *51*, 225; b) H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664; c) T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 365.
- [196] A. F. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter DeGruyter, Berlin/New York, **2007**.
- [197] a) A. F. Gushwa, A. F. Richards, *J. Chem. Cryst.* **2006**, *36*, 851; b) J. H. N. Buttery, Effendy, S. Mutrofin, N. C. Plackett, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1809.
- [198] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 1.
- [199] E. Rieder, C. Janiak: *Anorganische Chemie*, 5. Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [200] T. Ogata, A. Ujihara, S. Tsuchida, T. Shimizu, A. Kaneshige, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6648.
- [201] S. G. Davies, A. D. Smith, A. D. P. D. Price, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2833; b) S. G. Davies, N. M. Garrido, D. Kruchinin, O. Ichihara, L. J. Kotchie, P. D. Price, A. J. Price Mortimer, A. J. Russell, A. D. Smith, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1793.
- [202] a) M. Gerlach, P. Jutzi, G. Stasch, H. Przuntek, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, 657; b) Y. Nagasaki, E. Honzawa, M. Kato, K. Kataoka, T. Tsuruta, *Chem. Lett.* **1993**, *11*, 1825; c) V. N. Perchenko, G. L. Kamneva, N. S. Nametkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 362.
- [203] P. Horillo-Martínez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3311.
- [204] S. Tsuchida, A. Kaneshige, T. Ogata, H. Baba, Y. Yamamoto, K. Tomioka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3635.
- [205] a) M. Shamma, *The Isoquinoline Alkaloids, Chemistry and Pharmacology*; Academic Press, New York, **1972**; b) K. W. Bentley, *Nat. Prod. Rep.* **1996**, 127-150.
- [206] K. C. Hultsch, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819.
- [207] a) W. A. L. van Otterlo, R. Pathak, C. B. de Koning, M. A. Fernandes, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9561; b) K. Kumar, D. Michalik, I. G. Castro, A. Tillack, A. Zapf, M. Arlt, T. Heinrich, H. Böttcher, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 746; c) J. A. Seijas, M. P.

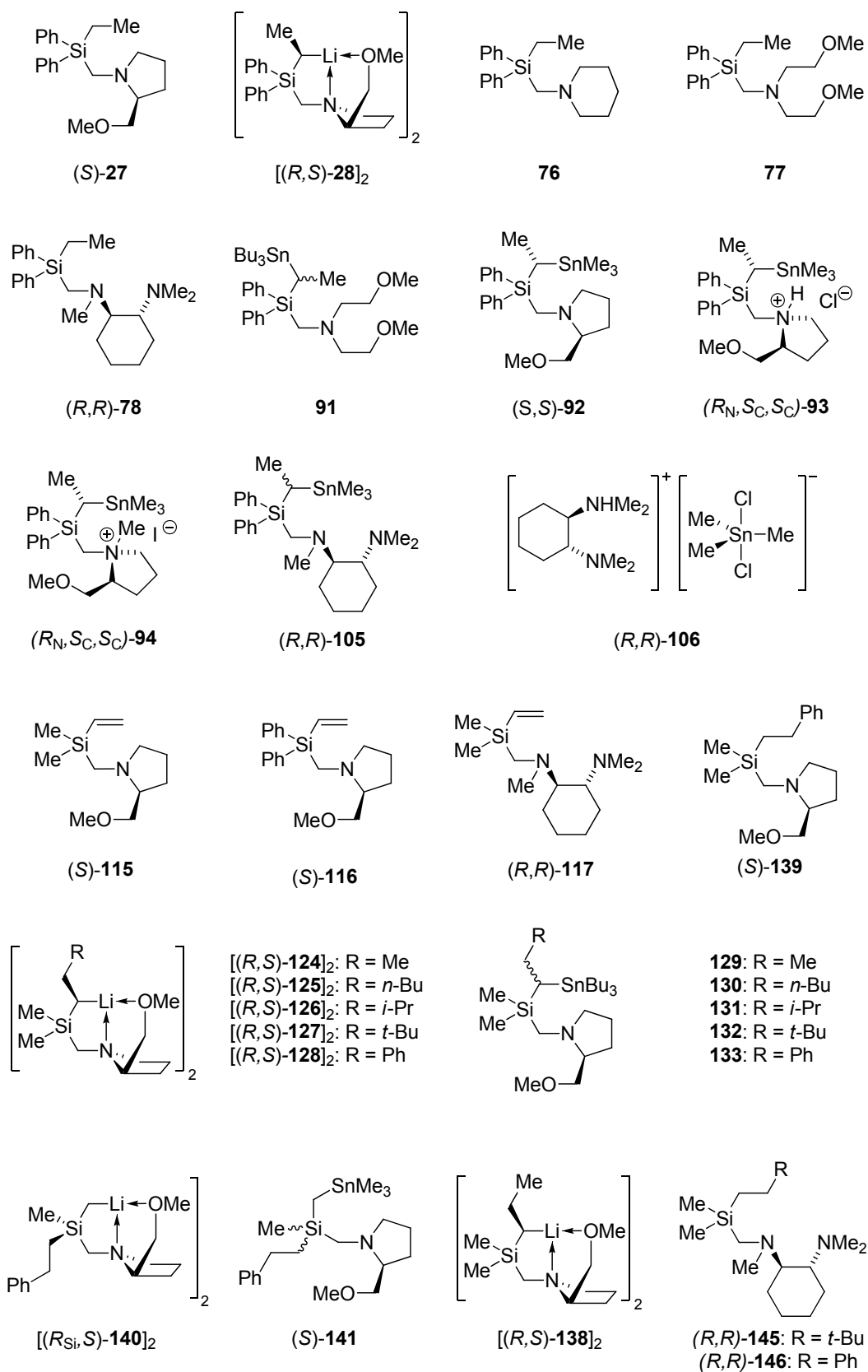
- Vázquez-Tato, M. M. Martínez, *Synlett* **2001**, 875; d) A. Garcia, D. Domínguez, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5219.
- [208] K. M. Joly, R. M. Gleixner, S. M. E. Simpkins, D. M. Coe, L. R. Cox, *Tetrahedron* **2007**, 63, 761.
- [209] a) X. Wei, R. J. K. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 187; b) X. Wei, P. Johnson, R. J. K. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 1109.
- [210] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3815.
- [211] N. Kockmann, M. Gottsponer, "Heat Transfer Limitations of Gas-Liquid Exothermic Reactions in Microchannels" in *Proceedings of the 8th International Conference on Nano, Micro and Minichannels*, Montreal, Kanada, **2010**, 1.
- [212] a) M. Shamma, *The Isoquinoline Alkaloids, Chemistry and Pharmacology*; Academic Press, New York, 1972; b) K. W. Bentley, *Nat. Prod. Rep.* **1996**, 127.
- [213] a) S. V. Kessar, P. Singh, R. Vohra, N. Pal Kaur, K. N. Singh, *Chem. Commun.* **1991**, 568; b) J. Blagg, S. J. Coote, G. J. Davies, *Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1987**, 689.
- [214] A. Lennartson, J. Sundberg, T. Wiklund, G. Hilmersson, M. Håkansson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3029.
- [215] H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 19.
- [216] a) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010; b) J. J. Morris, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m2477.
- [217] Neben der von Mulvey vorgestellten Me₆TREN-Benzylnatrium-Addukt^[71] existieren eine Reihe weiterer monomerer Natriumorganyle: a) Ein monomeres Natrium-Metallacarboran: M. B. Ezhova, H. Zhang, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 409; b) Ein monomeres Natriumdiazadiborolidid: H. V. Ly, J. Konu, M. Parvez, R. Roesler, *Dalton Trans.* **2008**, 3454; c) Ein monomeres Natriummethylphosphinoxid: R. P. Davies, A. E. H. Wheatley, A. Rothenberger, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3938. Es existiert außerdem eine Reihe von bimetallischen monomeren Metallorganyle unter Beteiligung von Natrium.
- [218] K. Izod, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2007**, 26, 2861.
- [219] M. R. Ebden, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron* **1998**, 54, 12923.
- [220] a) S. V. Kessar, P. Singh, R. Vohra, N. P. Kaur, K. N. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 568; b) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 721; c) M. R. Ebden, N. R. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8697; d) M. R. Ebden, N. R. Simpkins, *Tetrahedron* **1998**, 54, 12923.
- [221] Über den Einfluss von Bortrifluorid-Komplexierung auf die dirigierende ortho-Lithiierung von *N,N*-Dimethylanilin existiert ein aktueller Artikel von Kessar *et al.*, der die Thematik auch quantenchemisch behandelt: S. V. Kessar, P. Singh, K. N. Singh, P. V. Bharatam, A. K. Sharma, S. Lata, and A. Kaur, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4781.
- [222] a) G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie *Organometallics* **2002**, 21, 5415; b) J. C. Gálvez Ruiz, H. Nöth, M. Warchhold *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 251; c) H.-H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4188; d) A. Heine, D. Stalke *J. Organomet. Chem.* **1997**, 1, 25.

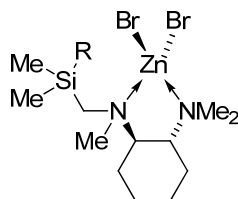
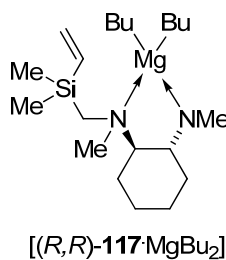
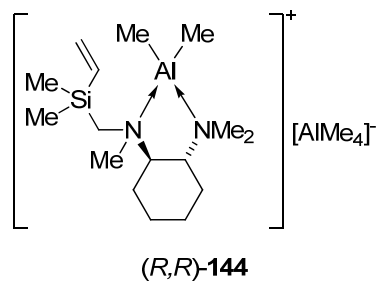
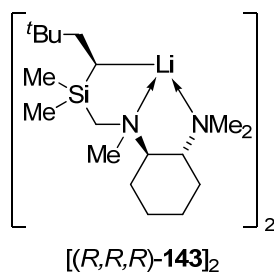
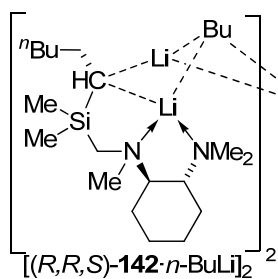
- [223] M. Blug, D. Grünstein, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, X.-F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2009**, 4432.
- [224] V. H. Gessner, S. Dilsky, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4719.
- [225] Es existieren einige Beispiele für Strukturen von anionischen Boran-substituierten Imidazol-2-ylidenen, die durch Deprotonierung der entsprechenden C–H-Funktion in Imidazol-Derivate erhalten werden können. Hierbei handelt es sich allerdings um Beispiele für nukleophile Carbene. Siehe hierzu: a) Lithiumsalze: A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843; b) Erdalkalisalze von Bis(imidazolin-2-ylidene-1-yl)boraten: M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, 28, 1730.
- [226] a) D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. A. Jennings, *Austr. J. Chem.* **1968**, 21, 2319; b) G. Simig, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1963.
- [227] Das Originalzitat aus Lit. [226] lautet: „*Detailing and perfection of these metalation [and rearrangement] techniques should prove invaluable in the synthesis of several types of substituted β -phenethylamines [and their ferrocene analogues, the former] a class of compounds known for their hallucinogenic and adrenergic properties.*”
- [228] J. P. Yardely, G. E. M. Husbands, G. Stack, J. Butch, J. Bicksler, J. A. Moyer, E. A. Muth, T. Andree, H. Fletcher, M. N. G. James, A. R. Sielecki, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2899.
- [229] a) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637; b) A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.*, **1987**, 16, 467.
- [230] Die absoluten Strukturparameter zeigen, dass es sich bei den vermessenen Kristallen der Kaliumverbindung um Zwillinge handelt. Trotz wiederholter Kristallpräparation konnte dieses Problem nicht beseitigt werden. Grund hierfür könnte ein Symmetriebruch der höheren Symmetrie des Phenethylamin-Kalium-Gerüsts durch fehlgeordnete THF-Moleküle sein. Zum absoluten Strukturparameter („Flack-Parameter“) siehe auch: H. D. Flack, *Acta. Cryst.* **1983**, A39, 876.
- [231] W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1972.
- [232] D. R. Armstrong, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, J. A. Parkinson, *Angew. Chem. Int.* **2010**, 49, 3185.
- [233] Die *Andrade*-Gleichung dient der Korrelation der Viskositäten von Reinstoffen und der Temperatur. Die Beziehung zwischen Viskosität η und Temperatur T lautet: $\eta = a \cdot e^{b/T}$ mit den empirisch bestimmten Konstanten a , b . Durch das Einsetzen von bekannten Werten^[234] ergeben sich $a = 1.673$ und $b = 922.5$.
- [234] Die empirischen Werte für die Viskosität von THF im Temperaturbereich von 249 K bis 303 K wurden der „*Dortmunder Datenbank*“ (<http://www.ddbst.com/>) entnommen (aufgerufen am 29. 04. 2012).
- [235] a) R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1936**, 154, 414; b) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 11.
- [236] a) J. E. Leffler, *Science* **1953**, 117, 340; b) G. S. Hammon, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334.

- [237] E. Masson, M. Schlosser, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1923.
- [238] D. W. Slocum, C. A. Jennings, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3653.
- [239] a) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7; b) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht (Niederlande), **2005**.
- [240] W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569.
- [241] P. G. Williard, G. J. MacEvan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7671.
- [242] A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3245.
- [243] H. Nekola, F. Olbrich, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2067.
- [244] J. F. Allan, R. Nassar, E. Specht, A. Beatty, N. Calin, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 484.
- [245] D. Enders, M. Klatt, *Synlett* **1996**, 1403.
- [246] J.-C. Kizirian, N. Cabello, L. Pinchard, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8939.
- [247] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1990**.
- [248] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [249] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingfort CT, **2004**.
- [250] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [251] J. M. Allen, S. L. Aprahamian, E. A. Sans, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3561.
- [252] H. G. O. Becker: *Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [253] Christian Däschlein, *Dissertation*, Universität Dortmund **2009**.
- [254] P. C. B. Page, S. Rosenthal, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2573.

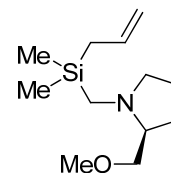
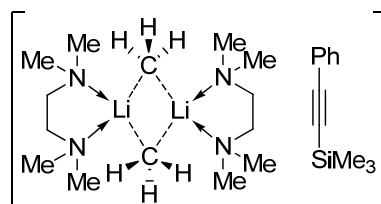
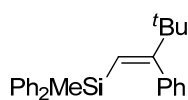
8 Anhang

8.1 Übersicht zentraler Verbindungen



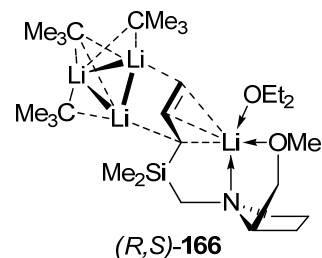
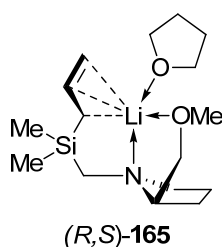
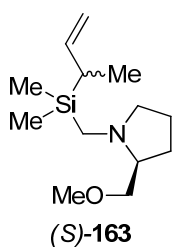
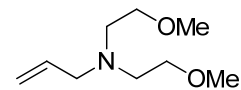
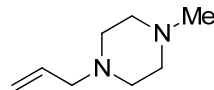
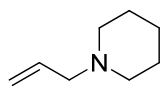
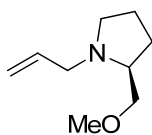


$[(R,R)\text{-117}\cdot\text{ZnBr}_2]$: R = C(H)=CH₂
 $[(R,R)\text{-145}\cdot\text{ZnBr}_2]$: R = (CH₂)₂^tBu
 $[(R,R)\text{-146}\cdot\text{ZnBr}_2]$: R = (CH₂)₂Ph



157

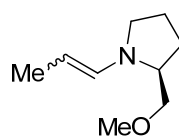
159

 $(S)\text{-161}$  $(S)\text{-163}$ $(R,S)\text{-165}$ $(R,S)\text{-166}$  $(S)\text{-171}$

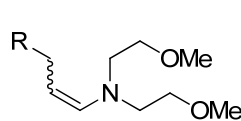
174

175

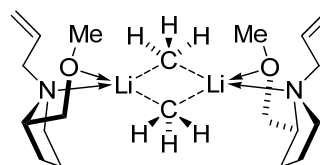
175

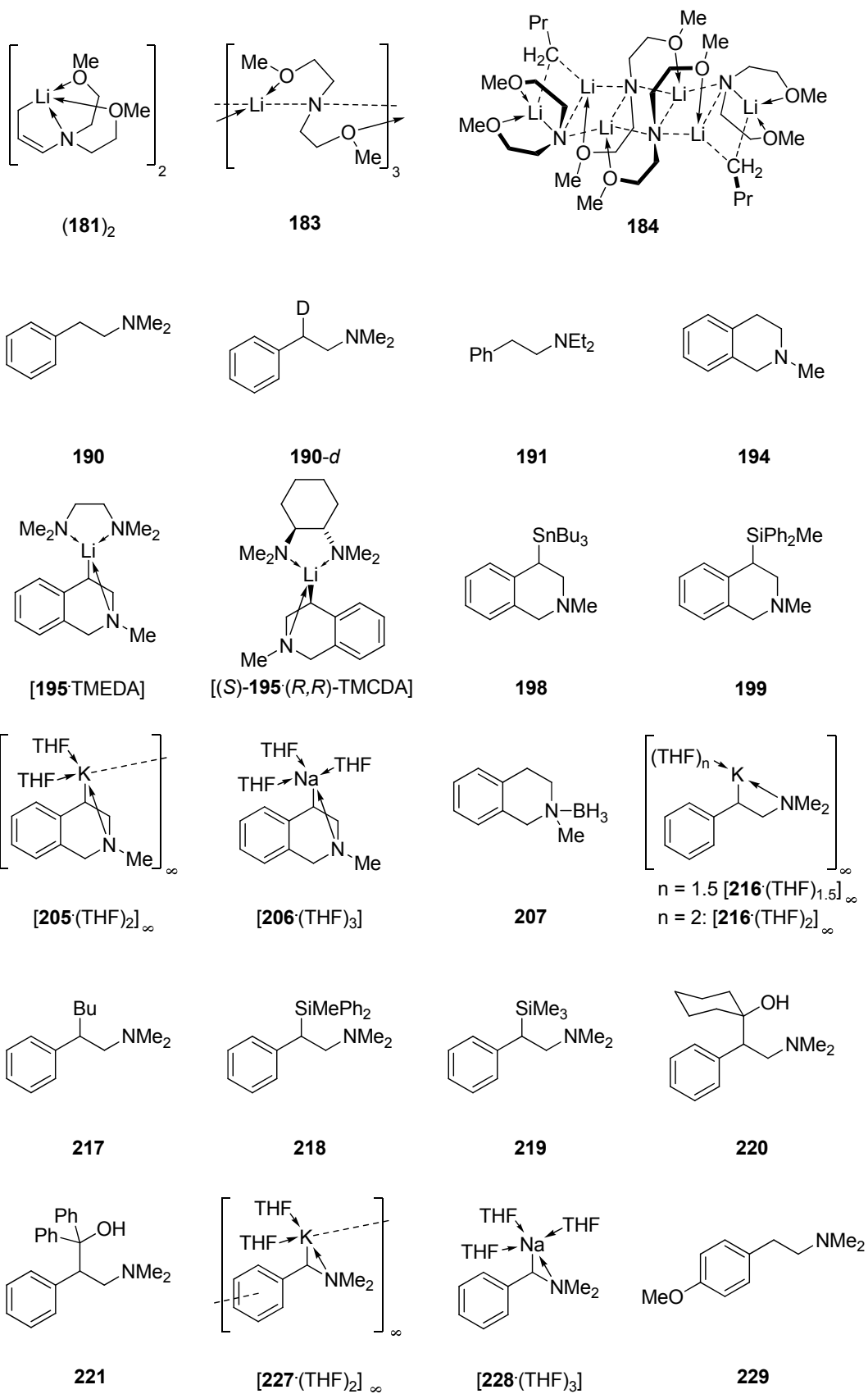


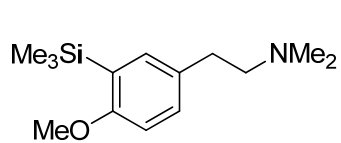
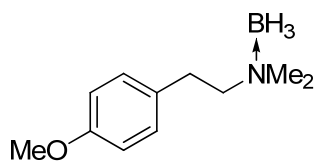
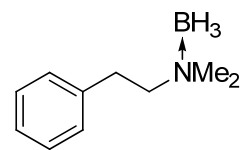
$(S)\text{-172}$: R = SiMe₂Ph
 $(S)\text{-179}$: R = H



180a: R = SiMePh₂
 180b: R = H

 $(171)_2$



**232** $[(t\text{-BuO})_8\text{K}_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ (**237**) $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4\{\text{H}_2\text{CC}(\text{H})\text{O}\}_5\text{K}_5(\text{THF})_9]$ (**238**)**234** $[(t\text{-BuO})_5\text{KLi}_4(\text{THF})_3]$ (**240**) $[(t\text{-BuO})_4\text{Li}_4(\text{THF})_{3.5}]$ (**241**)**236**

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Christian Unkelbach
Geburtsdatum: 15.11.1983
Geburtsort: Darmstadt

Hochschulausbildung

Seit 10/2008 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Strohmann am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund

04/2010-05/2010 Aufenthalt am *Centre for Synthesis and Chemical Biology* des University College Dublin in der Gruppe von Prof. Dr. Donal O'Shea im Rahmen des ERA-Projekts "*Understanding Selectivity of Lithiated Species for Synthesis*"

08/08/2008 Beendigung des Chemie-Diplomstudiums (Gesamtnote 1.15)

11/2007-08/2008 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Strohmann am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, mit dem Thema „*Selektive Carbolithiierung von Vinylsilanen als Zugang zu α -silylierten Carbanionen – Reaktivitätseinstellung durch Intramolekulare Vorkoordination*“

02/2007-04/2007 Fortgeschrittenenpraktikum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Würthner am Institut für Organische Chemie mit dem Thema „*Versuche zur Synthese von Terphenyl-verbrückten Perylenbisimid-Farbstoff-Trimeren*“

10/2007 Diplom-Hauptprüfung (mündlicher Teil) mit der Note „sehr gut“ in allen drei Prüfungsfächern

02/2006-04/2006 Fortgeschrittenenpraktikum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Braunschweig am Institut für Anorganische Chemie mit dem Thema „*Synthese und Charakterisierung gespannter Metallocenophane der Gruppe V und VI*“

10/2005-10/2007 Hauptstudium Universität Würzburg

07/2005 Diplomvorprüfung

10/2003-07/2005 Grundstudium an der Julius-Maximilian-Universität Würzburg, Studiengang „Chemie Diplom“

Schulbildung

| | |
|-----------------|--|
| 06/2003 | Abitur (Note 1.9) |
| 09/1994-05/2003 | Hermann-Staudinger-Gymnasium Erlenbach |
| 09/1990-08/1994 | Grundschule in Eschau |

Auszeichnungen

| | |
|---------|---|
| 02/2009 | Posterpreis im Rahmen des 2. Tags der Chemie, Dortmund. |
| 07/2009 | Fakultätspreis (Auszeichnungen der besten Diplome) der Universität Würzburg. |
| 09/2011 | Karl-Zieler-Tagungsstipendium zur Teilnahme am GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011 in Bremen. |

Wissenschaftliche Publikationen

- 1) *Facile Syntheses of Trovacene, the Formation of [n]Boratrovacenophanes (n = 1,2) and Reactivity Towards [Pt(PEt₃)₄]*: H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, 25, 4433.
- 2) *Low-Temperature Addition of Organolithiums to Functionalized Vinylsilanes under Formation of Secondary α -Lithiated Alkylsilanes*: C. Unkelbach, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17044.
- 3) *A Diastereomerically Enriched, Dimeric Organolithium Compound and the Stereochemical Course of its Transformations*: C. Unkelbach, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, B. Waerder, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2011**, 48, 2492.
- 4) *Isolation of Reactive Intermediates in Deprotonation Reactions with Zinc Alkyls*: Victoria P. Colquhoun, Carsten Strohmann, Christian Unkelbach, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5034.
- 5) *Bridging Pseudohalides in Palladacycles as Source of different Assemblies*: M. Arroyo, P. Gómez-Iglesias, J. Santos Melero, D. Schildbach, C. Unkelbach, C. Strohmann, F. Villafañe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 20,3302.

Vorträge

- 1) „Carbolithierung und Deprotonierung von funktionalisierten Silanen als Zugang zu α -silylierten sekundären Lithiumalkylen“, 6. Koordinationschemie-Treffen, Mainz **2010**, Vortrag V5.
- 2) „Synthesis of Diastereomerically Enriched α -Silylated Secondary Alkylolithiums via Carbolithiation and Deprotonation Reactions“, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Göttingen **2010**, Vortrag O-5.

- 3) „*Diastereomerically Enriched Silylated Alkylolithium Reagents: Insight into Stereoselective Lithiation Reactions*“, 2. Junges Chemie Symposium Ruhr, Duisburg **2011**, Vortrag T6.

Posterpräsentationen

- 1) C. Unkelbach, C. Strohmann, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Rostock **2008**, Poster P-027.
- 2) C. Unkelbach, C. Strohmann, Chem-SyStM 2008, Würzburg **2008**, Poster 45.
- 3) C. Unkelbach, C. Strohmann, 2. Tag der Chemie, Dortmund **2009**, Poster 43.
- 4) C. Unkelbach, C. Strohmann, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Essen **2009**, Poster P-297.
- 5) C. Unkelbach, C. Strohmann, DFG Sonderforschungsbereich 424 – Molecular Orientation and Its Functions in Chemical Systems, Münster **2009**, Poster 37.
- 6) C. Unkelbach, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Frankfurt **2009**, Poster WÖ-46.
- 7) C. Unkelbach, C. Strohmann, 3. Tag der Chemie, Dortmund **2010**, Poster 66.
- 8) C. Unkelbach, C. Strohmann, 5th Silicon Days, Wien **2009**, Poster 124
- 9) B. Waerder, C. Unkelbach, C. Strohmann, 3. Tag der Chemie, Dortmund **2010**, Poster 72.
- 10) B. Waerder, C. Unkelbach, C. Strohmann, 3rd EuChemS Chemistry Congress, Nürnberg **2010**, Poster VIIb.052.
- 11) C. Unkelbach, C. Strohmann, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Erlangen **2011**, Poster IAc49.
- 12) H. S. Rosenbaum, C. Unkelbach, C. Strohmann, 4. Tag der Chemie, Dortmund **2011**, Poster 50.
- 13) C. Unkelbach, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Bremen **2011**, Poster EXP 10.
- 14) H. S. Rosenbaum, C. Unkelbach, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Bremen **2011**, Poster EXP 11.
- 15) H. S. Rosenbaum, C. Unkelbach, C. Strohmann, 2. Junges Chemie Symposium Ruhr, Duisburg **2011**, Poster 31.
- 16) C. Unkelbach, C. Strohmann, 8. Koordinationschemie-Treffen, Dortmund **2012**, Poster 57.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Steuerung und Stabilisierung bedeutender metallorganischer Strukturelemente

Zusammenspiel von Alkalimetallen, Substituenteneffekten und Aggregaten

selbstständig durchgeführt, angefertigt und verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden hierbei von mir nicht verwendet.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Dortmund, Juli 2012

Christian Unkelbach