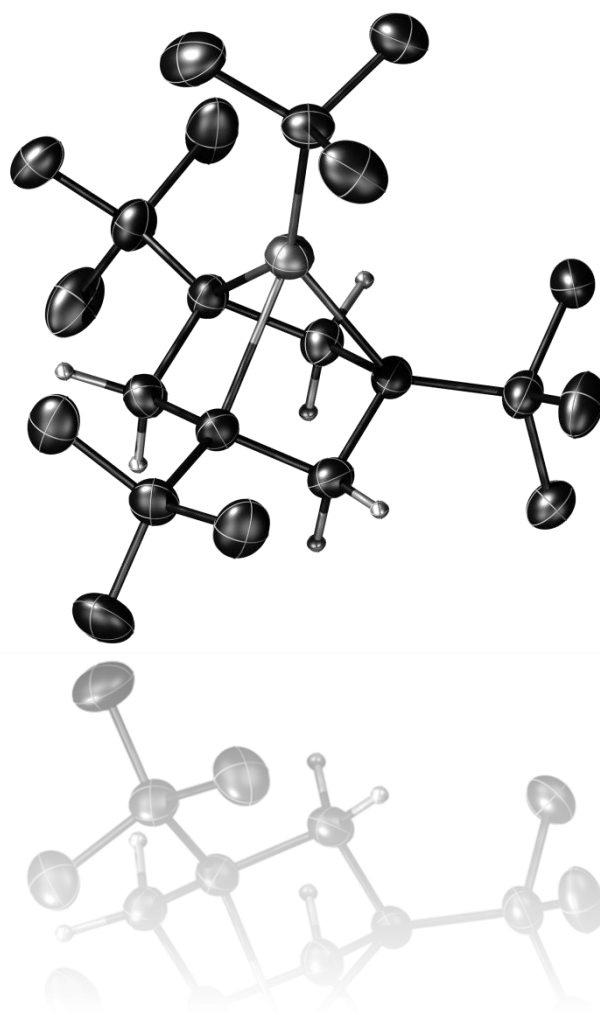

Reaktionsverhalten organometallischer Verbindungen des Lithiums und des Calciums gegenüber Aminalen



MATTHIAS HÜLSMANN

Reaktionsverhalten organometallischer Verbindungen des Lithiums und des Calciums gegenüber Aminalen

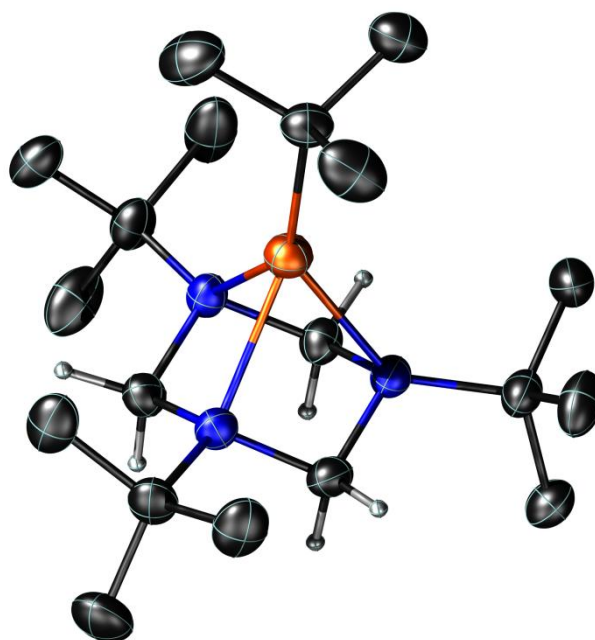
Dissertation

zur Erlangung des

naturwissenschaftlichen Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld



vorgelegt von

MATTHIAS HÜLSMANN

aus Bielefeld

-2012-

Dekan:

Prof. Dr. Thomas Dierks

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Berthold Hoge

Tag der Disputation:

Donnerstag, den 23.08.2012

Tag der Promotion:

Donnerstag, den 23.08.2012

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2008 bis Juni 2012 unter Anleitung von PROF. DR. NORBERT W. MITZEL am Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Bielefeld. Die gebundenen exemplare sind auf alterungsbeständigem Papier nach DIN-ISO 9706 gedruckt.

Meinem Doktorvater,

PROF. DR. NORBERT W. MITZEL,

danke ich besonders für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung bei gestalterischen Freiheiten sowie für seine freundliche Unterstützung, mit der Bereitschaft, sich immer Zeit für wissenschaftliche Diskussionen zu nehmen.

Für meine Familie

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|--------------------------------|--|-----------|
| <i>INHALTSVERZEICHNIS.....</i> | | <i>1</i> |
| A | Einleitung..... | 1 |
| B | Aufgabenstellung | 6 |
| C | Kenntnisstand | 9 |
| 1. | <i>Organometallchemie des Lithiums</i> | <i>10</i> |
| 1.1. | Allgemeines, Darstellung und Strukturformel..... | 10 |
| 1.2. | Festkörperstrukturen ausgewählter Lithiumorganyle | 12 |
| 1.2.1. | Methylolithium | 12 |
| 1.2.2. | <i>n</i> -Butyllithium | 13 |
| 1.2.3. | <i>tert</i> -Butyllithium | 13 |
| 1.3. | Struktur von Lithiumorganylen in Lösung..... | 14 |
| 1.4. | Strukturen mit Donor-Liganden | 15 |
| 2. | <i>Organometallchemie des Calciums.....</i> | <i>17</i> |
| 2.1. | Calciumorganyle..... | 17 |
| 2.2. | Darstellung und Eigenschaften von Calciumaluminaten | 20 |
| 2.3. | Komplexbildung von Calciumbis(tetraethylaluminat) | 21 |
| 3. | <i>Chemoselektive Metallierung</i> | <i>22</i> |
| 3.1. | Complex-Induced Proximity Effect (CIPE) | 23 |
| 3.1.1. | Directed <i>ortho</i> -Metalation (DoM) | 23 |
| 3.1.2. | Kinetik der Deprotonierung nach dem CIPE-Konzept | 25 |
| 3.2. | Synergieeffekte bei der Deprotonierung mit bimetallorganischen Verbindungen | 26 |
| 3.2.1. | Mechanismus bei der Deprotonierung..... | 27 |
| 3.2.2. | Unterschiede in den Selektivitäten bei der deprotonierenden Metallierung | 28 |
| 3.3. | α -Amino-funktionalisierte Carbanionen | 29 |
| 3.3.1. | Indirekte Methoden zur Lithierung..... | 29 |
| 3.3.2. | Direkte deprotonierende Lithierung..... | 30 |
| D | Eigene Ergebnisse..... | 34 |
| 1. | <i>Deprotonierende Lithierung cyclischer Aminale</i> | <i>35</i> |
| 1.1. | Reaktion von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) mit Butyllithium | 36 |
| 1.2. | Reaktion von 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TETAC) mit Butyllithium | 38 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 1.3. | Reaktion von 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan (TiPTAC) mit Butyllithium | 43 |
| 1.4. | Reaktion von 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triazacyclohexan (TtBuTAC) mit Butyllithium | 45 |
| 1.4.1. | Addukt von TtBuTAC mit <i>n</i> -Butyllithium | 45 |
| 1.4.2. | Addukt von TtBuTAC mit <i>tert</i> -Butyllithium..... | 52 |
| 2. | <i>Reaktionsverhalten von Calcium-bis(tetraethylaluminat)</i> | 56 |
| 2.1. | Reaktionen mit bidentaten <i>N</i> -Donor-Liganden | 56 |
| 2.1.1. | (<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylmethyldiamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (16)..... | 57 |
| 2.1.2. | (<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (17) | 60 |
| 2.1.3. | (<i>N,N'</i> -Dimethylpiperazin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (18) | 62 |
| 2.2. | Reaktionen mit tridentaten <i>N</i> -Donor-Liganden | 65 |
| 2.2.1. | (1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (19) | 65 |
| 2.2.2. | (1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (20) | 68 |
| 2.2.3. | (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (21A) und Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (21B) | 70 |
| 2.3. | Dynamik der Calcium-Addukte 16 bis 21 in Lösung..... | 73 |
| 2.4. | Reaktivität gegenüber sekundären Aminen | 78 |
| 3. | <i>Alternative Darstellungsmethode Diamino-funktionalisierter Carbanionen</i> | 81 |
| 3.1. | Synthese und Charakterisierung der Zinn-Spezies | 82 |
| 3.1.1. | (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannane | 82 |
| 3.1.2. | (Bis(dimethylamino)methyl)trimethylstannan (33)..... | 87 |
| 3.2. | Zinn-Lithium-Austausch | 89 |
| 3.2.1. | (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium..... | 89 |
| 3.2.2. | (Bis(dimethylamino)methyl)lithium (36) | 94 |
| 4. | <i>Transmetallierung</i> | 96 |
| 4.1. | Reaktionen mit Chlortrimethylsilan..... | 96 |
| 4.1.1. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (38)..... | 97 |
| 4.1.2. | (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (39) | 98 |
| 4.2. | Reaktionen mit Zink(II)chlorid und Kupfer(I)iodid | 100 |
| 4.3. | Reaktionen mit Diethylgalliumchlorid | 102 |
| 4.3.1. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (40) und Lithiumbis(2,4,6-triethyl- 2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallanat (41) | 102 |
| 4.3.2. | Umsetzung von Diethylgalliumchlorid mit dem lithiierten Aminoal 9 der Zinn-Lithium- Austausch-Reaktion | 107 |
| 5. | <i>Acyl-Gruppen-Transfer</i> | 108 |
| 5.1. | Synthese geeigneter Aminoale zum Acyl-Gruppen-Transfer..... | 108 |
| 5.2. | Lithierungs-Versuch der acylischen Aminoale | 112 |
| E | Zusammenfassung | 115 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 1. | <i>Zusammenfassung</i> | 115 |
| 2. | <i>Summary</i> | 121 |
| F | Experimenteller Teil | 126 |
| 1. | <i>Allgemeine Arbeitsmethoden</i> | 126 |
| 2. | <i>Analytische Methoden</i> | 127 |
| 2.1. | Elementaranalyse | 127 |
| 2.2. | Kernresonanzspektroskopie | 127 |
| 2.3. | Röntgenstrukturanalyse | 128 |
| 3. | <i>Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel</i> | 128 |
| 4. | <i>Synthesen und Reaktionen</i> | 129 |
| 4.1. | Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanen | 129 |
| 4.1.1. | 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (1) | 129 |
| 4.1.2. | 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (4) | 130 |
| 4.1.3. | 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan (7) | 130 |
| 4.1.4. | 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triazacyclohexan (11) | 131 |
| 4.2. | Umsetzung von 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanen mit Butyllithium | 131 |
| 4.2.1. | (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (2) | 131 |
| 4.2.2. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (5) | 132 |
| 4.2.3. | [TtBuTAC-(<i>n</i> -BuLi) ₂] ₂ (12) | 132 |
| 4.2.4. | TtBuTAC(<i>t</i> -BuLi) (13) | 133 |
| 4.2.5. | [TtBuTAC-Li(μ- <i>n</i> -Bu)] ₂ [Li ₃ (<i>n</i> -Bu) ₂ N(<i>t</i> -Bu)(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁)] (14) | 134 |
| 4.3. | Darstellung von Calcium-bis(tetraethylaluminat) (15) | 135 |
| 4.3.1. | Natrium(tetraethylaluminat) | 135 |
| 4.3.2. | Calcium-bis(tetraethylaluminat) (15) | 135 |
| 4.4. | Allgemeine Vorschrift zur Komplexbildung von Calciumaluminat 15 mit <i>N</i> -Donor-Liganden | 136 |
| 4.4.1. | (<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylmethylen-diamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (16) | 136 |
| 4.4.2. | (<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (17) | 137 |
| 4.4.3. | (<i>N,N'</i> -Dimethylpiperazino)calcium-bis(tetraethylaluminat) (18) | 138 |
| 4.4.4. | (1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (19) | 138 |
| 4.4.5. | (1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (20) | 139 |
| 4.4.6. | Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (21) | 140 |
| 4.5. | Reaktion von Calciumaluminat 15 mit Diisopropylamin | 140 |
| 4.6. | Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,3,5-Trialkyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodide ... | 141 |
| 4.6.1. | 1,3,5-Trimethyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (23) | 141 |
| 4.6.2. | 1,3,5-Triethyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (24) | 142 |
| 4.6.3. | 1,3,5-Triisopropyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (25) | 142 |

| | | |
|----------|---|----------|
| 4.6.4. | 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (26) | 143 |
| 4.7. | Darstellung von Natriumtrimethylstannid (27) | 143 |
| 4.8. | Allgemeine Vorschrift zur Synthese von (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)- trimethylstannan | 144 |
| 4.8.1. | (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (28) | 144 |
| 4.8.2. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (29) | 145 |
| 4.8.3. | (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (30) | 145 |
| 4.8.4. | (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (31) | 146 |
| 4.9. | Darstellung von [Bis(dimethylamino)methyl]trimethylstannan (33) | 147 |
| 4.10. | Zinn-Lithium-Austausch | 147 |
| 4.10.1. | (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (2) | 147 |
| 4.10.2. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (5) | 148 |
| 4.10.3. | (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (9) | 149 |
| 4.10.4. | [Bis(dimethylamino)methyl]lithium (36) | 149 |
| 4.11. | Umsetzung von lithiierten Aminalen mit Chlortrimethylsilan | 150 |
| 4.11.1. | (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (3) | 150 |
| 4.11.2. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (38) | 151 |
| 4.11.3. | (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (39) | 152 |
| 4.12. | Darstellung von Diethylgalliumchlorid | 152 |
| 4.13. | Umsetzung von lithiierten Aminalen mit Diethylgalliumchlorid | 153 |
| 4.13.1. | (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (40) | 153 |
| 4.14. | Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,2,3-Trialkyl-1,3-diazacyclopentan | 154 |
| 4.14.1. | 1,2,3-Trimethyl-1,3-diazacyclopentan (44) | 154 |
| 4.14.2. | 2-Etyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (45) | 154 |
| 4.14.3. | 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (46) | 155 |
| 4.15. | Synthese von 1,6,11-Triazatetracyclo[10.3.0.0 ^{2,6} .0 ^{7,11}]pentadecan (47) | 155 |
| 4.16. | Lithiierungs-Versuche der acylischen Amine 44 bis 47 | 156 |
| G | Anhang | V |
| 1. | VERBINDUNGSVERZEICHNIS | VI |
| 2. | KRISTALLSTRUKTURDATEN | XIII |
| 3. | ABKÜRZUNGSVERZEICHNISS | XVIII |
| 4. | DANKSAGUNG | XX |
| 5. | CURRICULUM VITAE | XXII |
| 6. | LITERATURVERZEICHNIS | XXIV |

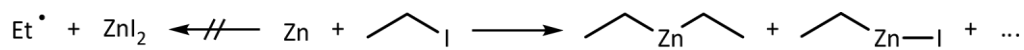
A EINLEITUNG

“Zincmethyl and zincethyl were the first of these [i.e., organometallic] bodies with which I became acquainted: they were discovered on July 12, 1849, in the laboratory of Professor Bunsen in Marburg, during my work on the isolation of the organic radicals”^[1,2]

EDWARD FRANKLAND

Die Organometallchemie nahm ihre Anfänge Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Darstellung von Dimethyl- und Diethylzink durch EDWARD FRANKLAND.^[2,3] Angetrieben von den Ergebnissen ROBERT WILHELM BUNSENS bei der Isolierung des “Kakodyl-Radikals” und mit Hilfe der Gasanalyse-Techniken seines Freundes HERMANN KOLBE wollte FRANKLAND die Darstellung und Isolierung des “Äthylradikals” (die Vorstellung von einem Radikal war vor 160 Jahren noch eine andere als heute) forcieren.^[4] Dazu brachte er Iodethan und Zink in einer geschlossenen Ampulle bei über 150 °C zur Reaktion und konnte einen farblosen

Feststoff und eine klare Flüssigkeit isolieren (Schema A.1). Im ersten Moment ist FRANKLAND noch von der Annahme ausgegangen, organische Radikale isoliert zu haben und hat dies sowohl in deutscher als auch in englischer Sprache publiziert.^[4,5] In Wirklichkeit handelte es sich bei den Reaktionsprodukten jedoch um eine der ersten synthetisch dargestellten σ -gebundenen Organometall-Verbindungen in Form des Diethylzinks, was FRANKLAND wenig später realisierte und auch so veröffentlichte.^[6,7] Des Weiteren prägte er auch den Namen „organometallic“ und ist damit Namensgeber eines interdisziplinären Gebietes, das die Anorganische und Organische Chemie miteinander verbindet.



Schema A.1: Auf der Suche nach dem Ethyl-Radikal. EDWARD FRANKLAND brachte Iodethan mit Zink zur Reaktion mit dem Ziel das Ethyl-Radikal (nach damaligem Verständnis) zu synthetisieren. Bei der Reaktion entstanden jedoch verschiedene Ethylzink-Verbindungen, was FRANKLAND erkannte und damit zum Gründer und Namensgeber der Organometallchemie avancierte.

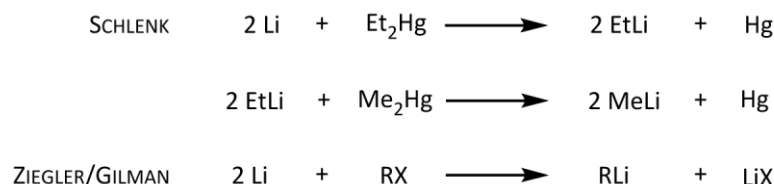
Auf der Suche nach älteren Beispielen, die nach heutiger Definition^{a[3,8]} zu den Organometall-Verbindungen zählen, lassen sich zwei Einträge finden. Zum Einen ist das 1760 erstmals von dem Pariser Militärarzt LOUIS CLAUDE CADET DE GASSICOURT durch die Umsetzung von Arsenoxid mit Kaliumacetat synthetisierte Kakodyloxid (Bis(dimethylarsanyl)oxid) zu nennen, auch wenn er selbst dies so nicht realisierte.^[9,10] Eine genaue Untersuchung und Beschreibung solcher Organoarsane wurde erst gut 80 Jahre später unter dem Begriff der Alkarsine (von Alkohol und Arsenik) durch ROBERT WILHELM BUNSEN durchgeführt.^[11-13] Zum Andern sind bei den früheren Organometall-Verbindungen auch die von 1827 durch WILLIAM CHRISTOPHER ZEISE behandelten und nach ihm benannten ZEISE'schen Salze ($\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$) zu nennen, bei denen durch Verkochen von Platinchlorid in Ethanol der erste Olefin-Komplex dargestellt wurde.^[14,15]

Nach dem FRANKLAND im Jahre 1852 den Begriff „organometallic“ auf der Grundlage seiner Arbeiten über Zinkorganyle eingeführt hatte, dauerte es noch fast ein halbes Jahrhundert bis PHILIPPE BARBIER 1899 bei dieser Reaktion Zink gegen Magnesium

a Organometall-Verbindungen werden allgemein durch das Vorhandensein einer Kohlenstoff-Metall-Bindung definiert.^[3,8] Die Bindung muss dabei laut der Zeitschrift *Organometallics* „ionisch oder kovalent und lokalisiert oder delokalisiert zwischen einem oder mehreren Kohlenstoff-Atomen einer organischen Gruppe oder eines Moleküls einerseits und einem Übergangsmetall-, Lantanoid-, Actinoid- oder Hauptgruppenmetall-Atom andererseits“ sein.

austauschte.^[16] Weiterentwickelt wurde die Reaktion von Alkylhalogeniden (heute werden insbesondere Bromide verwendet) und Magnesium zum Alkylmagnesiumhalogenid von dem heutigen Namensgeber der Reaktion VICTOR GRIGNARD, der ein Schüler BARBIERS war.^[17] Auch wenn dies nicht die ersten Magnesium-Organyle waren (1866 stellte JAMES ALFRED WANKLYN aus Diethylquecksilber und Magnesium das halogenfreie Diethylmagnesium her)^[18], wurde GRIGNARD „...für das von ihm aufgefundene sog. GRIGNARD'sche Reagenz, das in den letzten Jahren in hohem Grad den Fortschritt der organischen Chemie gefördert hat...“^[19] 1912 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Der damalige Fortschritt war die vergleichsweise einfache Darstellung eines Alkyl-Gruppen-Transferreagenzes, das außerdem im Vergleich mit den damals schon bekannten Zinkorganylen unempfindlicher ist.

Eine aus heutiger Sicht ebenso wichtige Verbindungsklasse der Organometallchemie wie die GRIGNARD-Reagenzien sind die Lithium-Alkyle. Diese wurden erstmals 1917 von WILHELM SCHLENK eingehend untersucht und beschrieben.^[20] Die Darstellung erfolgte dabei durch eine Transmetallierung von Dimethyl- oder Diethylquecksilber und Lithium (Schema A.2). Für die Synthese von reinem Methyllithium wurde wegen dessen schlechter Löslichkeit schon damals Ethyllithium anstelle des elementaren Lithiums eingesetzt. Für den praktischen Einsatz wurden die Lithiumorganyle jedoch erst durch die Entwicklung eines einfachen Syntheseverfahrens durch KARL ZIEGLER und HENRY GILMAN Anfang der 1930iger Jahre zugänglich, indem sie, wie zuvor bei den GRIGNARD-Reagenzien, die Halogenide direkt mit Lithium umsetzten (Schema A.2).^[21,22] Nach diesem Verfahren werden Lithiumorganyle heute noch hergestellt und sind ebenso wie viele GRIGNARD-Reagenzien kommerziell erhältlich.

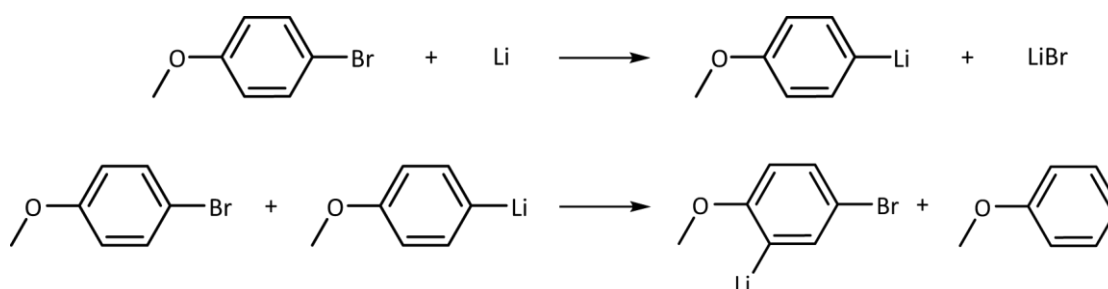


Schema A.2: Darstellung von Lithiumorganylen nach der klassischen Methode von SCHLENK mit Quecksilberorganylen und nach dem Direktverfahren nach ZIEGLER und GILMAN aus den Halogeniden.

Organometall-Verbindungen sind in der Regel luft- und feuchtigkeitsempfindlich, so dass die großen Fortschritte, die Anfang des 20. Jahrhunderts auf diesem Gebiet

gemacht wurden, nur durch eine parallel stattfindende Entwicklung neuer präparativer Methoden möglich war. Dabei entwickelte WILHELM SCHLENK Apparaturen, die es ermöglichen, diese hochempfindlichen Verbindungen in einer Inertgasatmosphäre zu handhaben.^[23] Auch wenn sich die präparativen Aufbauten von heute gegenüber denen von SCHLENK verändert haben, sind die angewandten Prinzipien zum Arbeiten unter Inertgasatmosphäre gleich geblieben. So wird der dafür benötigte apparative Aufbau im Labor-Jargon noch heute „SCHLENK-Line“ genannt.

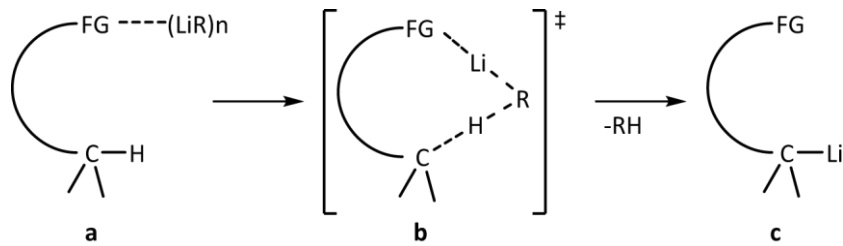
Heute haben Organolithium-Verbindungen einen breiten Einsatz in der Synthesechemie gefunden, und werden dabei vor allem als Nucleophile oder reaktive Basen eingesetzt. Dabei können Organolithium-Verbindungen trotz ihrer hohen Reaktivität erstaunliche Selektivitäten besitzen. So berichteten GEORG WITTIG und HENRY GILMAN schon in den 1940iger Jahren von einer *ortho*-Metallierung als Nebenprodukt bei der Synthese einer aromatischen Organolithium-Verbindung (Schema A.3).^[24-26]



Schema A.3: *ortho*-Metallierung als Nebenprodukt bei der Synthese von (4-Methoxyphenyl)lithium.

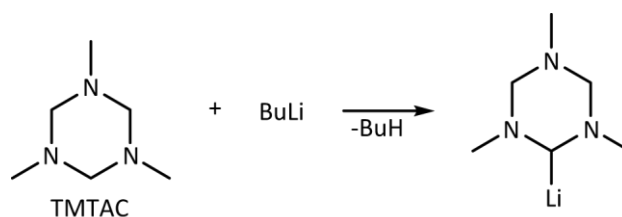
Eine systematische Untersuchung dieses Phänomens wurde unter anderem von PETER BEAK und VICTOR SNIIEKUS unter dem Namen „Directed *ortho*-Metalation (DoM)“ im Jahr 1982 durchgeführt und später zu dem Konzept des „Complex-Induced Proximity Effects (CIPE)“ ausgeweitet (Schema A.4).^[27-30] Hierbei wird von einer Präkoordination der Organolithium-Verbindung ausgegangen, woraus in der Folge durch die räumliche Nähe der Reaktionspartner die Selektivität der deprotonierenden Lithiierung bestimmt wird.

Das CIPE-Konzept lässt sich dabei nicht nur für die *ortho*-Metallierung aromatischer donorfunktionalisierter Verbindungen anwenden, sondern erklärt beispielsweise auch die Chemoselektivität bei der deprotonierenden Metallierung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC). Hierbei wird eine der drei Methylene-Brücken



Schema A.4: CIPE-Konzept mit dem Präkoordinat A, dem Übergangszustand B und den daraus resultierenden Produkt C

deprotonierend lithiiert (Schema A.5), obwohl die Deprotonierung einer der Methyl-Gruppen das thermodynamisch günstigere Produkt liefern sollte. Erstmals erwähnt wurde dieses Lithiierungs-Produkt 1996 von RANDOLF DAG KÖHN, wobei die lithiierte Verbindung nicht isoliert, sondern direkt mit D_2O zu dem entsprechenden Deutero-Produkt umgesetzt wurde.^[31] Die Isolierung und Charakterisierung inklusive einer Kristallstruktur erfolgte 2005 von XIN TIAN im Rahmen seiner Dissertation.^[32]



Schema A.5: Lithiierung von TMTAC.

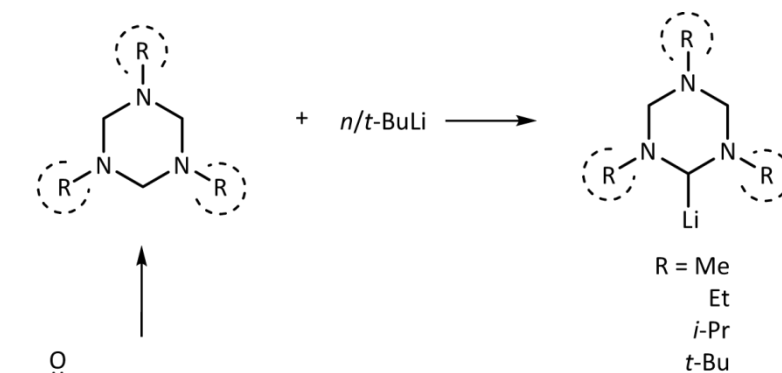
Eine besondere Eigenschaft des Lithiierungs-Produktes vom TMTAC ist, dass sich durch die Deprotonierung der Diamino-funktionalisierten Methylen-Einheit ein Formyl-Gruppen-Transferreagenz bildet, das im Unterschied zur COREY-SEEBACH-Methode bei der weiteren Aufarbeitung ohne giftige Schwermetallsalze auskommt.^[33] Aus diesem Grund ist das generelle Interesse an solchen Diamino-funktionalisierten Carbanionen groß und wurde von INA KAMPS in ihrer Dissertation untersucht.^[34] Dabei lag der Schwerpunkt auf der Synthese und den Bildungsmechanismen zur Lithiierung unterschiedlicher Aminerale auf Basis des Formaldehyds.

B AUFGABENSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, die vorhandenen Kenntnisse zur Lithiierung cyclischer Amine aufzugreifen und zu erweitern. Dabei soll zunächst der Einfluss der *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen auf die Lithiierung an dem Modellsystem 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexan untersucht werden (Schema B.1). Hier lässt sich der sterische Anspruch der Alkyl-Gruppen von Methyl bis zu *tert*-Butyl sukzessive vergrößern. Für die methylsubstituierte Verbindung TMTAC existieren dazu schon hinreichend literaturbekannte Daten, die zu Vergleichszwecken herangezogen werden können.^[32-34] Des Weiteren zeichnet sich das TAC-System durch einen einfachen synthetischen Zugang aus und stellt daher für diese Untersuchung das ideale Modellsystem dar.

Um einen genaueren Einblick in die Bildungsmechanismen der Diaminofunktionalisierten Carbanionen zu erhalten, soll dabei versucht werden, Zwischenstufen abzufangen und zu charakterisieren. Des Weiteren spielt für die Deprotonierung nicht nur

der sterische Anspruch der Alkyl-Gruppen eine Rolle, sondern auch die dadurch veränderten Eigenschaften wie die Löslichkeit. Auch darauf soll genauer eingegangen werden. Durch den größeren Platzbedarf der *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen sollte zudem auch die Aggregation des Lithiierungs-Produktes beeinflusst werden und sich damit eine veränderte Reaktivität ergeben. Hierbei sollen verschiedene Transmetallierungen durchgeführt werden, um das Transfer-Reagenz einem breiteren synthetischen Nutzen zuzuführen.

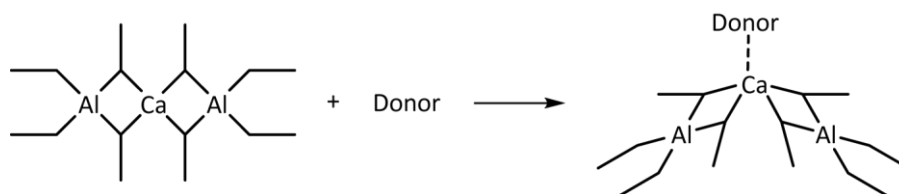


Schema B.1: Darstellung der 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane, sowie deren geplante Umsetzung mit Butyllithium zu den lithiierten Spezies.

Darüber hinaus sollen auch weitere Organometall-Verbindungen für Metallierungs-Experimente eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang haben sich in den letzten Jahren bimetallogische Verbindungen mit erstaunlichen Selektivitäten besonderes bewährt.^[35] Dabei spielen synergistische Effekte für die Selektivität bei der Deprotonierung eine große Rolle. So wird das zu deprotonierende Substrat von einem Metall-Atom gebunden, während eine zweite, ebenfalls gebundene metallorganische Einheit die Deprotonierung gezielt einleiten kann.

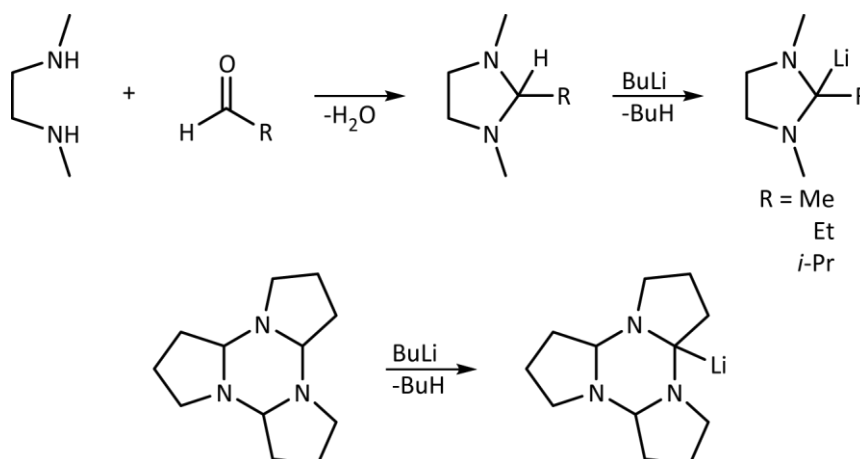
Ein solches potenzielles Reagenz ist das Calciumbis(tetraethylaluminat), das mit seinem koordinativ ungesättigten Calcium-Atom ein Substrat binden kann und dabei noch zwei reaktive Aluminat-Einheiten besitzt (Schema B.2). Dies soll mit verschiedenen Donorfunktionalisierten Substraten umgesetzt werden, wobei ein besonderes Augenmerk der Komplexbildung des Calciumaluminates zukommt. Neben der Komplexbildung und der deprotonierenden Metallierung (wie sie mit den Lithiumorganyle beobachtet wird) gibt es auch noch eine dritte Reaktionsmöglichkeit, wie sie bei den artverwandten Aluminaten

der Selten Erden beobachtet wird. Dabei führt die Komplexbildung eines Substrates zur sterisch induzierten Deprotonierung innerhalb der Aluminat-Einheiten und damit zu deren Degradation.^[36,37] Welche dieser Reaktivitäten dabei zum Tragen kommt, gilt es herauszufinden.



Schema B.2: Komplexbildung des koordinativ ungesättigten Calcium-Atoms mit einem Donor.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, den Formyl-Gruppen-Transfer von deprotonierten cyclischen Aminen allgemein zum Acyl-Gruppen-Transfer zu erweitern. Dazu sollen zuerst geeignete Substrate dargestellt und im Anschluss mit Butyllithium umgesetzt werden. In diesem Zusammenhang wird den 2-Alkyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentanen ein großes Potential zugeschrieben. Diese zeichnen sich sowohl durch die vergleichsweise einfache Darstellung, als auch durch literaturbekannte Vergleichswerte zur Deprotonierung aus (Schema B.3).^[34,38] Da mit dem Triazacyclohexan-System (TAC-System) bei der Deprotonierung schon hinreichende Erfahrungen gesammelt wurden, soll ein hierzu verwandtes System auch bei den Versuchen zum Acyl-Gruppen-Transfer zum Einsatz kommen. Aus Gründen der Stabilität ist dabei der Polycyclus 1,6,11-Triazatetracyclo[10.3.0.0^{2,6}.0^{7,11}]pentadecan gegenüber dem 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,5-triazacyclohexan vorzuziehen (Schema B.3).



Schema B.3: Ausgewählte Substrate zum Acyl-Gruppen-Transfer sowie deren geplante Lithiierung.

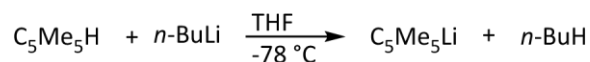
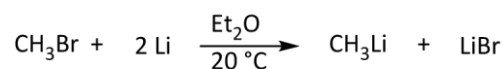
C KENNTNISSTAND

In diesem Teil soll der Wissensstand, der dieser Arbeit zu Grunde liegt, kenntlich gemacht werden. Dabei wird in den ersten beiden Kapiteln (1. Organometallchemie des Lithiums und 2. Organometallchemie des Calciums) auf die Grundlagen wie Darstellung oder Strukturchemie der hier verwendeten organometallischen Spezies eingegangen. Anschließend folgt ein Überblick zur chemoselektiven Metallierung (3.). Dabei wird zunächst ein prinzipielles Konzept vorgestellt (3.1 Complex-Induced Proximity Effect (CIPE)), und anschließend aktuelle Anwendungsbeispiele in den Kapiteln über Synergieeffekte bei der Deprotonierung mit bimetallorganischen Verbindungen (3.2) und *α -Amino-funktionalisierte* Carbanionen (3.3) aufgezeigt. Im Allgemeinen soll hier jedoch nicht das breite Lehrbuchwissen wiedergegeben werden, sondern vielmehr spezielle Einzelheiten, die zum Anfertigen dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung waren, dargestellt werden.

1. Organometallchemie des Lithiums

1.1. Allgemeines, Darstellung und Struktur motive

Lithiumorganyle gehören in der Synthesechemie zu einer der wichtigsten metallorganischen Verbindungsklassen und werden wegen ihrer stark polarisierten Lithium–Kohlenstoff-Bindung als sehr reaktive Nucleophile oder starke Basen eingesetzt. Die gezielte Synthese und systematische Untersuchung wurde 1917 von WILHELM SCHLENK und JOHANNA HOLTZ mit der Darstellung von Methyl- und Ethyllithium vorangetrieben.^[20] Damals wurden Lithiumorganyle durch Transmetallierung von Quecksilberorganyle und Lithium hergestellt. Heute gängige Darstellungsmethoden sind das *Direktverfahren*, bei dem Lithium direkt mit einem Halogenalkan zur Reaktion gebracht wird, und die *deprotonierende Lithiierung* C–H-acider Verbindungen mit kommerziell erhältlichen Lithiumorganyle wie z. B. *n*-BuLi (Schema C.1).^[3]

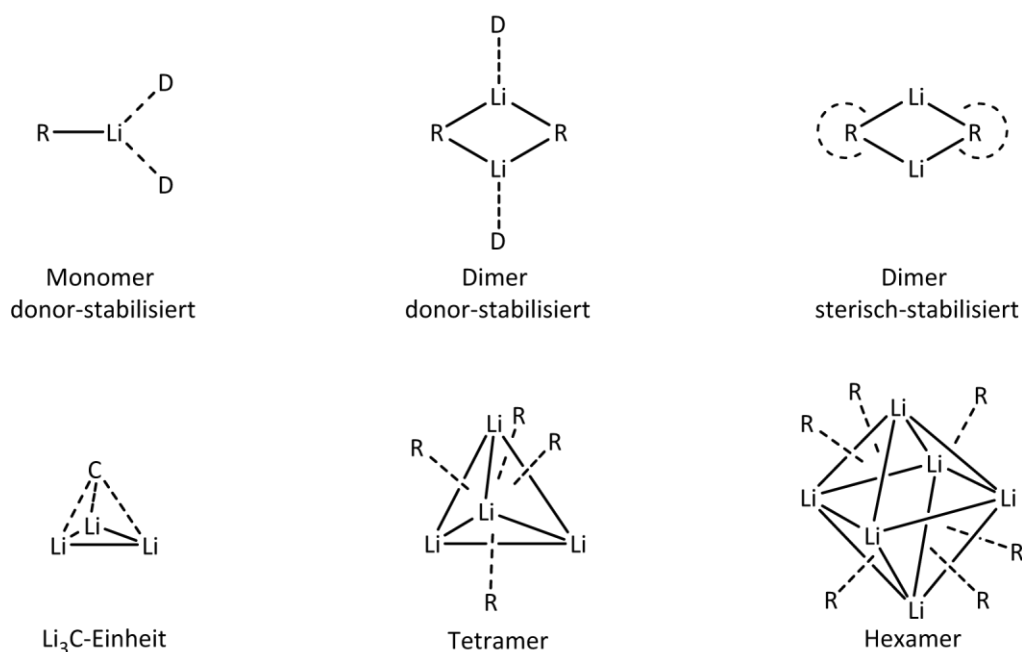


Schema C.1: Beispiele für die Synthese von Lithiumorganyle nach dem Direktverfahren und durch die deprotonierende Lithiierung.

Im Gegensatz zu den GRIGNARD-Verbindungen RMgX, deren Handhabung wegen ihrer Löslichkeit nur in etherischen Lösungsmitteln möglich ist, lassen sich Lithiumorganyle in den kostengünstigeren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Pentan oder Hexan darstellen und lösen. Eine Erklärung dafür liefert die Strukturchemie der Lithiumorganyle. Diese besitzen die Neigung, im Festkörper, in Lösung und teilweise auch in der Gasphase (in der Massenspektrometrie lässt sich das $[\text{Li}_4(t\text{-Bu})_3]^+$ -Fragment nachweisen) oligomere Einheiten zu bilden.^[3] Dadurch werden die polaren Li–C-Bindungen durch unpolare Seitenketten abgeschirmt und damit die gesamte oligomere Einheit in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

Die Struktur der Lithiumorganyle hat nicht nur einen Einfluss auf deren Löslichkeit, sondern bestimmt auch deren Reaktivität. Daher soll im Folgenden ein genauer Blick auf

die Strukturmerkmale der Lithiumorganyle geworfen werden. Im Allgemeinen sind dabei Monomere, Dimere, Tetramere, Hexamere und Polymere bekannt (Schema C.2).



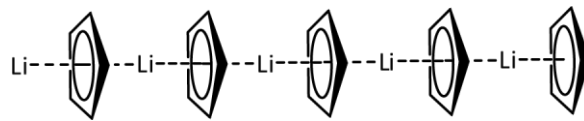
Schema C.2: Häufige Aggregationen und Struktur motive bei Lithiumorganylen.

Die Struktur motive mit geringem Aggregationsgrad treten dabei überwiegend in Aggregaten auf, die durch neutrale *N*- oder *O*-Donor-Verbindungen stabilisiert sind. So sind beispielsweise von THOMAS KOTTKE der monomere Tetrafluorphenyllithium-Komplex mit drei Molekülen THF oder das Dimere (*t*-BuLiOEt₂)₂ bekannt.^[39,40] Im Gegensatz zu den monomeren Lithiumorganylen können Dimere ohne zusätzliche Donor-Moleküle auskommen, jedoch werden dafür sterisch sehr anspruchsvolle Alkyl-Gruppen benötigt. Als Beispiel sei hier das von WERNER UHL beschriebene dimere Tris(trimethylsilyl)methyl-lithium zu nennen.^[41]

Bei den höher aggregierten Verbindungen ist eine tetraedrische Li_3C -Einheit ein wiederkehrendes Struktur motiv (Schema C.2). Dabei bildet sich eine Polyeder-Struktur, in der die Lithium-Atome die Ecken des Polyeders besetzen und die Alkyl-Gruppen mittig auf den Dreiecksflächen positioniert sind. Als Beispiele sind hier die einfachen Alkyl-Lithium-Verbindungen zu nennen. So liegt Ethyllithium im Festkörper als Tetramer vor und wurde als erste Kristallstruktur eines Lithiumorganyls von HANS DIETRICH 1962 veröffentlicht.^[42] Ein Beispiel mit hexamerer Anordnung liefert das Isopropyllithium, welches von ULRICH SIEMELING beschrieben wurde.^[43] Die im Laboralltag am häufigsten gebräuchlichen

Lithiumorganyle Methyllithium, *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium sind ebenfalls höher aggregiert und sollen im kommenden Abschnitt genauer betrachtet werden.

Bei einer polymeren Anordnung eines Lithiumorganyls wird eine Li_n -Kette benötigt, bei der die Lithium-Atome durch eine verbrückende Einheit miteinander verbunden werden. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist das Cyclopentadienyllithium von FALK OLBRICH, bei dem die Lithium-Atome sandwichartig zwischen zwei Cp-Liganden gebunden sind (Schema C.3).^[44]

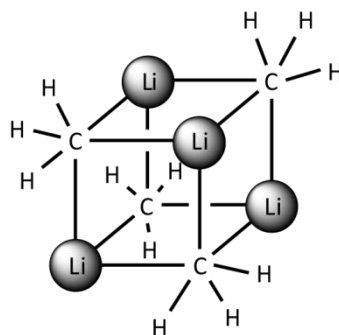


Schema C.3: Struktur des polymeren Cyclopentadienyllithiums.

1.2. Festkörperstrukturen ausgewählter Lithiumorganyle

1.2.1. Methyllithium

Methyllithium ist die kleinste Alkylolithium-Verbindung und ist im Gegensatz zu den anderen nur sehr schlecht in unpolaren Lösungsmitteln löslich. Kommerziell erhältliches Methyllithium wird daher in etherischen Lösungsmitteln angeboten. Im Festkörper besitzt es eine tetramere Struktur, dessen Aufklärung ERWIN WEISS im Jahre 1964 gelang (Schema C.4).^[45] Dabei sind die Lithium-Atome tetraedrisch angeordnet und die vier sich dabei bildenden Dreiecksflächen werden von je einer Methyl-Gruppe überdacht. Die Methyl-Gruppen sind dabei so positioniert, dass sich die Wasserstoff-Atome zu den Kanten der innerhalb der Standardabweichung gleichseitigen Li-Dreiecke ausrichten und damit zu den Li-Atomen eine gestaffelte Konformation einnehmen.

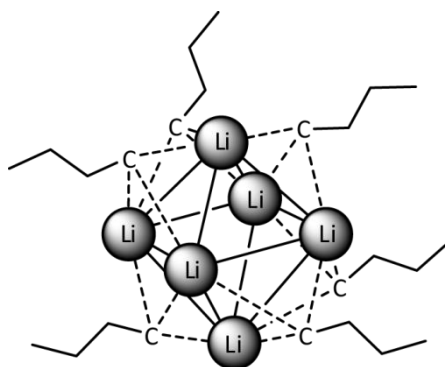


Schema C.4: Tetramere Struktur der $(\text{MeLi})_4$ -Einheit.

Die $[\text{MeLi}]_4$ -Einheiten sind untereinander in kubisch-raumzentrierter Packung angeordnet, so dass jedes Lithium-Atom eine Bindung zu vier Kohlenstoff-Atomen besitzt und umgekehrt. Dabei lassen sich jeweils drei kurze Bindungen innerhalb einer $[\text{MeLi}]_4$ -Einheit und eine längere Bindung zur benachbarten Einheit feststellen.^[3,45]

1.2.2. *n*-Butyllithium

n-Butyllithium ist eine der meist gebräuchlichen Basen in der Synthesechemie und wird sogar in der Technik als Polymerisationskatalysator eingesetzt.^[46] Die von DIETMAR STALKE veröffentlichte Festkörperstruktur zeigt ein Hexamer, bei dem die Lithium-Atome oktaedrisch angeordnet sind (Schema C.5).^[39] Da für die acht Dreiecksflächen nur sechs *n*-Butyl-Gruppen zur Verfügung stehen, werden zwei sich gegenüberliegende Flächen nicht besetzt und damit der gesamte Oktaeder verzerrt (trigonales Antiprisma).



Schema C.5: Hexamere Struktur der $(n\text{-BuLi})_6$ -Einheit.

Der Li_6 -Cluster weist sechs kurze und sechs lange Li-Abstände auf, wobei die längeren Abstände durch die Kanten der Dreiecksflächen repräsentiert werden, die nicht von einer *n*-Butyl-Gruppe überdacht sind. Die α -C-Atome der *n*-Butyl-Gruppen sind hier im Gegensatz zum MeLi nicht mittig auf der Dreiecksfläche positioniert, so dass sich ein langer und zwei kurze Li- C_α -Abstände ergeben. Des Weiteren lässt sich ein kurzer Li- C_β -Abstand zu dem dritten Lithium-Atom beobachten, so dass die Autoren die Verschiebung der *n*-Butyl-Gruppe mit einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einem Li-Atom und dem β -C-Atom erklären.^[39]

1.2.3. *tert*-Butyllithium

Das quartäre Kohlenstoff-Atom im *tert*-Butyllithium besitzt aufgrund induktiver Effekte von drei Methyl-Gruppen einen besonders hohen carbanionischen Charakter und

wird dadurch zur reaktivsten kommerziell erhältlichen Alkyllithium-Base. Die Festkörperstruktur von *t*-BuLi zeigt, wie beim MeLi, eine tetramere Anordnung mit einem Lithium-Tetraeder.^[39] Jede der vier Li-Dreiecksflächen wird von einer *tert*-Butyl-Gruppe überdacht. Im Unterschied zum MeLi, wo die Wasserstoff-Atome in gestaffelter Form zu den Lithium-Atomen stehen, sind hier die CH₃-Gruppen bezüglich der Li-Atome ekliptisch angeordnet. Durch diese Konformation lassen sich besonders kurze β -C-Lithium-Abstände feststellen, so dass, wie bei *n*-BuLi, eine solche Wechselwirkung für die aus sterischer Sicht ungünstige Konformation verantwortlich gemacht wird. Ein weiterer Unterschied gegenüber MeLi ist die sterisch bedingte geringere Aggregation der tetrameren *t*-BuLi-Einheiten untereinander. Daraus folgt auch die bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

1.3. Struktur von Lithiumorganyle in Lösung

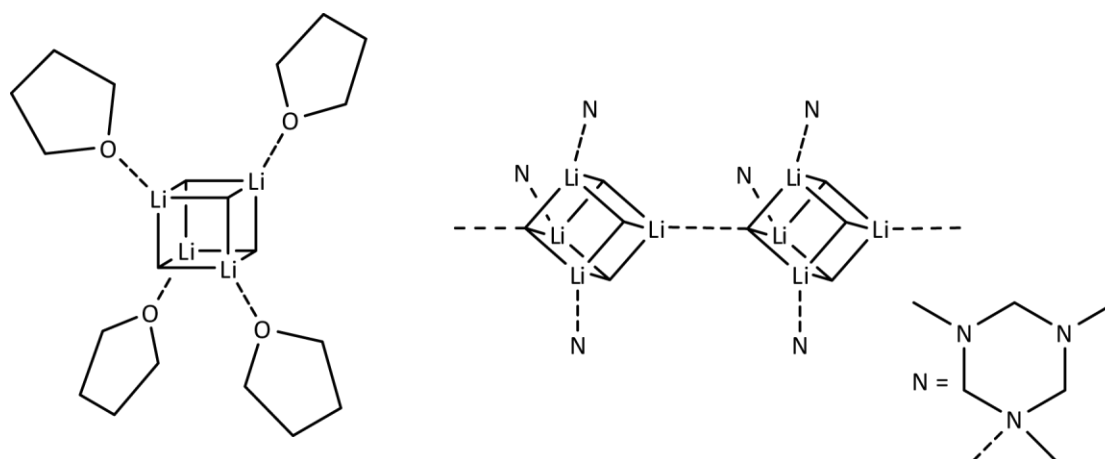
Die Strukturbestimmung der Lithiumorganyle in Lösung gestaltet sich deutlich schwieriger als im Festkörper, da hier kein direkter Zugang zur Bestimmung dreidimensionaler Strukturen möglich ist. Weil die Strukturen der Aggregate im Festkörper bekannt sind, reicht es hierfür aus, einen Assoziationsgrad in Lösung zu bestimmen, aus dem sich analog auf eine Struktur schließen lässt. Dazu wurden kryoskopische Messungen, sowie die Kernresonanzspektroskopie, insbesondere die Bestimmung von ⁶Li-¹³C-Kopplungen, zu Rate gezogen.^[47-49] Der Assoziationsgrad ist dabei abhängig von den verwendeten Lösungsmitteln. Generell gilt dabei, dass der Assoziationsgrad bei der Verwendung von Donor-funktionalisierten Verbindungen kleiner wird, da kleinere Aggregate durch die Koordination einer Lewis-Base stabilisiert werden können. Tabelle C.1 gibt eine Übersicht über den Assoziationsgrad der oben beschriebenen Lithiumorganyle bei der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel. Dabei wurde jedoch teilweise von Kristallstrukturdaten auf einen Assoziationsgrad geschlossen doch dieser nicht in Lösung bestimmt.

Tabelle C.1: Assoziationsgrad von Lithiumorganyle in verschiedenen Lösungsmitteln.

| Lösungsmittel | MeLi | <i>n</i> -BuLi | <i>t</i> -BuLi |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|---|
| Kohlenwasserstoffe | Hexamer ^[3] | Hexamer ^[47,50] | Tetramer ^[49] |
| Ether (THF, Et ₂ O) | Tetramer ^[51] | Tetramer ^[52] | Monomer ^[53] , Dimer ^[39] |
| TMEDA | Monomer ^[3] | Dimer ^[52] | Monomer ^[49] |

1.4. Strukturen mit Donor-Liganden

Im Allgemeinen werden, wie bei den Lösungsstrukturen schon erwähnt, durch die Koordination eines Donors die größeren Lithium-Cluster aufgebrochen und kleinere Alkylolithium-Aggregate stabilisiert. Es gibt jedoch auch Beispiele, überwiegend vom MeLi, bei denen die ursprünglichen Li-Cluster komplexgebunden erhalten bleiben. Als Beispiele seien da die Komplexe von MeLi mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) und THF genannt.^[51,54,55] Mit TMEDA bildet sich dabei der Komplex $[(\text{MeLi})_4(\text{TMEDA})_2]$, bei dem jede TMEDA-Einheit zwei Li_4 -Tetraeder miteinander verbindet und so ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet. Bei der Verwendung von TMTAC werden pro $(\text{MeLi})_4$ -Einheit drei Liganden zu dem kettenförmigen Polymer $[(\text{MeLi})_4(\text{TMTAC})_3]_n$ gebunden, bei dem die Verknüpfung zum Polymer über das nicht-koordinierte Lithium-Atom und die gegenüberliegende Methyl-Gruppe stattfindet (Schema C.6). Vier Donor-Moleküle pro $(\text{MeLi})_4$ -Einheit werden bei der Verwendung von THF in dem Addukt $[(\text{MeLi})_4(\text{THF})_4]$ gebunden, so dass ein durch Donor-Moleküle initiiertes sukzessives Übergang von dem dreidimensionalen polymeren Methylolithium im Festkörper zur tetrameren Form in etherischen Lösungsmitteln beschrieben werden kann.

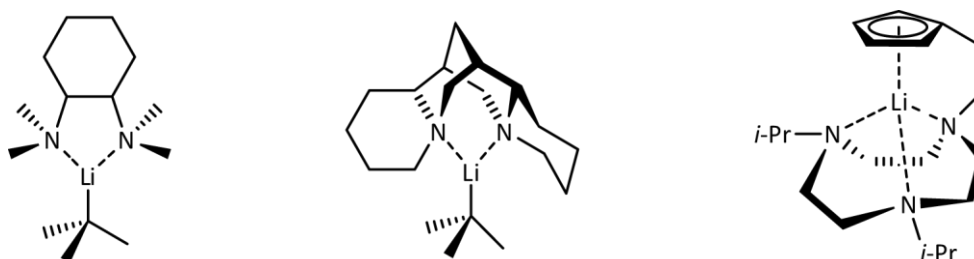


Schema C.6: Struktur des Komplexes $[(\text{MeLi})_4(\text{THF})_4]$ sowie ein Ausschnitt aus der Polymerstruktur von $[(\text{MeLi})_4(\text{TMTAC})_3]_n$.

Mit *n*-BuLi gibt es bislang keinen bekannten Komplex, bei dem der Li_6 -Oktaeder erhalten bleibt, da durch Donor-Atome kleinere Aggregate stabilisiert werden. So berichten PAUL C. WILLIARD und ROBERT E. MULVEY unabhängig voneinander über eine

polymere Struktur des Komplexes $[(n\text{-BuLi})_4\text{TMEDA}]_n$.^[52,56] Dabei werden die tetrameren $n\text{-BuLi}$ -Einheiten über das Diamin TMEDA zu Ketten verbrückt. WILLIARD ist es dabei auch gelungen, von dem Dimeren $[\text{TMEDA}(n\text{-BuLi})]_2$ eine Kristallstruktur zu bestimmen.^[52] Ähnliche Beobachtungen, dass die hexamere $n\text{-BuLi}$ -Einheit sukzessive über eine tetramere zu einer dimeren Struktur abgebaut wird, konnte CARSTEN STROHMANN bei der Verwendung des N,N,N',N' -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamins (TMEDA) als Ligand machen.^[57] Hierbei wurden sowohl die tetramere Einheit $[\text{TMEDA}(n\text{-BuLi})]_2$, als auch die dimere Einheit $[\text{TMEDA}(n\text{-BuLi})]_2$ kristallographisch untersucht. Dabei bildet die tetramere Einheit jedoch keinen Li_4 -Tetraeder, sondern eine treppenförmige Anordnung.

Im Gegensatz zu $n\text{-BuLi}$ lassen sich, aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppe, mit $t\text{-BuLi}$ auch Komplexe isolieren, die eine monomere $t\text{-BuLi}$ -Einheit stabilisieren können. Dies ist bemerkenswert, da $t\text{-BuLi}$ als die reaktivste Alkylolithium-Base gilt. Bislang sind jedoch erst zwei solcher Addukte aus dem Arbeitskreis von CARSTEN STROHMANN bekannt, wobei es sich um die Komplexe mit (-)-Sparteïn und TMEDA handelt (Schema C.7).^[58,59] Generell sind monomere Strukturen bei Lithiumorganylen aufgrund des Elektronenmangels am Lithium-Atom sehr selten und nur durch Koordinatoren von Donor-Atomen realisierbar. Daher soll hier auch der intramolekulare Komplex des Cyclopentadienyl-verhänkelten Triazacyclononans von JONAS C. PETERS als ein Beispiel für ein Donor-stabilisiertes monomeres Lithiumorganyl genannt werden (Schema C.7).^[60]



Schema C.7: Donor-stabilisierte monomere Lithiumorganyle.

2. Organometallchemie des Calciums

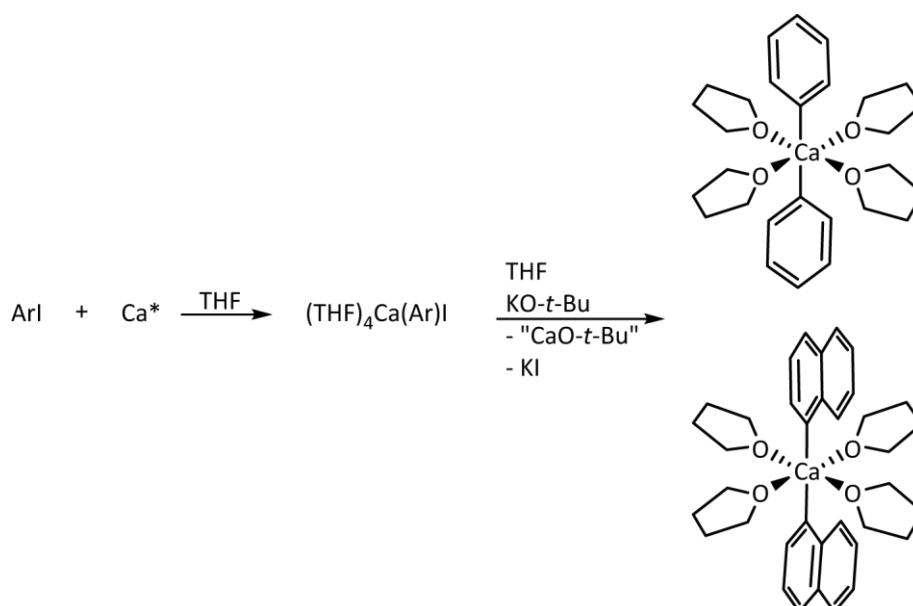
“Die Organyle der schwereren Erdalkalimetalle sind aufgrund nur begrenzter und keine Vorteile bietender Anwendungen in der organischen Synthese sowie des schwierigen, streng kontrollierte Bedingungen erfordernden Zugangs bislang relativ unbedeutend geblieben.“^[3]

CHRISTOPH ELSCHENBROICH

Diese einleitenden Worte zu dem Kapitel über die Organyle der schweren Erdalkalimetalle aus dem Lehrbuch Organometallchemie von CHRISTOPH ELSCHENBROICH sind für einen Synthesechemiker mit Interesse an der Organometallchemie der Hauptgruppenelemente mehr Ansporn als Abschreckung. Jedoch ist deren Handhabung in der Tat nicht einfach. So besitzen im Einklang mit dem elektropositiveren Charakter und dem größeren Ionenradius die Organyle der Elemente Ca, Sr und Ba im Vergleich zu Be und Mg einen größeren Ionencharakter und sind dadurch deutlich reaktiver. Dies führt dazu, dass die GRIGNARD-analogen Verbindungen RMX (M = Ca, Sr, Ba) Ether in α -Position spalten,^[61] so dass bei einer gleichzeitigen schlechten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln der Einsatz für die Synthese deutlich erschwert wird.^[3]

2.1. Calciumorganyle

Auf der Suche nach σ -gebundenen Calciumorganylen, die strukturell charakterisiert sind, lassen sich nur ein paar wenige Diaryl- und Dialkylcalcium-Verbindungen finden, die jedoch in den meisten Fällen durch Donor-Moleküle wie THF stabilisiert sind. MATTHIAS WESTERHAUSEN berichtet in diesem Zusammenhang von einem allgemeinen Verfahren zur Synthese halogenfreier Diarylcalcium-Verbindungen.^[62] Dazu werden im ersten Schritt durch die Direktsynthese die GRIGNARD-Analoga aus den Aryliodiden und aktiviertem Calcium in THF dargestellt (Schema C.8).^[61,63] Diese können nur bei tiefen Temperaturen gehandhabt werden, da es andernfalls zur Etherspaltung kommt. Im zweiten Schritt wird das SCHLENK-Gleichgewicht durch Zugabe von Kalium-*tert*-butoxid auf die Seite der Diarylcalcium-Verbindung verschoben. Triebkraft bei dieser Gleichgewichtsverlagerung ist das Ausfällen von Kaliumiodid und Calciumdi-*tert*-butoxid. Explizit beschrieben wurden die Darstellung von Diphenylcalcium und Dinaphtylcalcium, die beide als Addukte mit vier THF-Molekülen vorliegen ($[(\text{THF})_4\text{Ca}(\text{Ph})_2]$ und $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\text{Naph})_2]$).



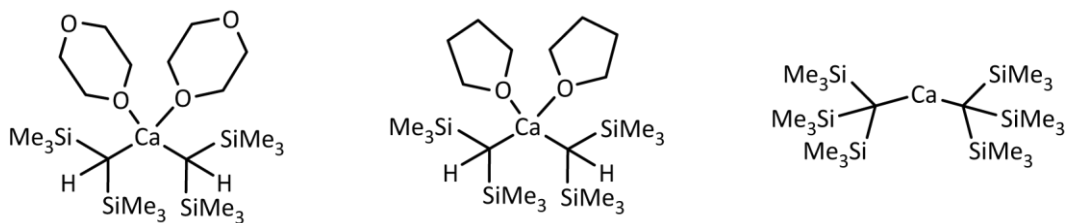
Schema C.8: Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Diarylcalcium-Verbindungen an den Beispielen von Diphenyl- und Di-1-naphthylcalcium.

Bei der Verwendung des sterisch anspruchsvolleren 2,4,6-Trimethylphenyl-Restes (Mesityl-) wird die Koordinationszahl am Calcium-Atom reduziert und es entsteht das Addukt mit drei Molekülen THF $[(\text{THF})_3\text{Ca}(\text{Mes})_2]$.^[64] Jedoch haben sich Arylcalcium-Verbindungen mit *ortho*-ständigen Methylgruppen als besonders zersetzungsanfällig erwiesen, da diese in die entsprechenden thermodynamisch begünstigten benzylicischen Verbindungen umlagern können.^[65,66]

Die Synthese und strukturelle Charakterisierung einfacher Dibenzylcalcium-Verbindungen wurden von SJOERD HADER beschrieben.^[67] Dabei wurden neben dem reinen Benzyl-Rest ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) auch die Verbindungen mit *para-tert*-Butylbenzyl- und *para*-Trimethylsilylbenzyl-Resten verwendet, wobei von der Trimethylsilyl-Verbindung keine Kristallstrukturdaten vorhanden sind. Die Darstellung erfolgte durch Salzeliminierung der Benzylkalium-Verbindungen und Calciumiodid in THF. Dabei binden die Produkte, wie auch die Diarylcalcium-Verbindungen, vier Moleküle THF. Bemerkenswert an den Kristallstrukturen ist, dass die Position der Benzyl-Reste im Koordinationspolyeder von den *para*-Substituenten abhängt, was mit einer kleinen Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Geometrie sowie Packungseffekten im Kristall erklärt wird.

Kristallstrukturdaten von Aryl-freien Calciumorganen lassen sich nur mit dem sterisch anspruchsvollen Trimethylsilyl-Substituenten finden. So existieren zwei Strukturen des Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)calciums, die jeweils von zwei Donor-

Molekülen (1,4-Dioxan oder THF) stabilisiert werden (Schema C.9).^[68,69] Eine weitere Vergrößerung des sterischen Anspruchs führt im Bis(tris(trimethylsilyl)methyl)calcium sogar zu der bislang einzigen bekannten Struktur einer Donor-freien Dialkylcalcium-Spezies.^[70] Die Darstellung erfolgte dabei wiederum über die Salzeliminierung von Calciumiodid und den entsprechenden Kaliumalkylen oder im Fall des Dioxan-Komplexes über ein spezielles Direktverfahren aus Calcium und dem Alkylbromid. Eine strukturelle Besonderheit bei diesen Verbindungen liefert der C–Ca–C-Winkel. Dieser ist bei den pseudo-tetraedrischen Etheraten merklich größer (Dioxan 133.7(2)°, THF 135.5(1)°), als der Tetraeder-Winkel, was jedoch noch über den sterischen Einfluss der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen erklärt werden kann. Bei der Donor-freien Verbindung weicht dieser Winkel trotz des großen sterischen Anspruchs der Alkyl-Gruppen mit 149.7(6)° deutlich von einer linearen Anordnung ab, was sich jedoch nicht mehr so einfach erklären lässt.



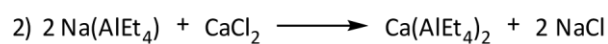
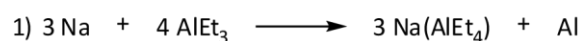
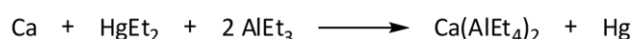
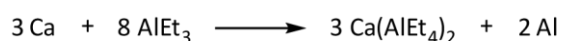
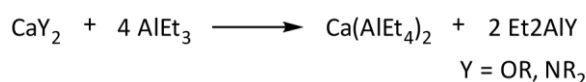
Schema C.9: Die drei bekannten Dialkylcalcium Strukturen.

Strukturdaten einfacher Dialkylcalcium-Verbindungen wie z. B. Dimethyl- oder Diethylcalcium sind dagegen sowohl von den Donor-stabilisierten, als auch von den Donor-freien Verbindungen wegen ihrer hohen Reaktivität noch immer unbekannt. So lassen sich zwar Berichte über die Darstellung solcher Verbindungen finden, jedoch wird der Nachweis zumeist über Folgereaktionen erbracht. DWIGHT A. PAYNE beschrieb in diesem Zusammenhang 1958 die Synthese von Dimethylcalcium aus Methyljodid und Calcium in Pyridin. Der Nachweis konnte jedoch nur über die Hydrolyse und deren Reaktionsprodukte erbracht werden.^[71] Bei Diethylcalcium kommt erschwerend hinzu, dass hier durch eine β -Hydrid-Eliminierung das thermodynamisch begünstigte Calciumhydrid und gasförmiges Ethen entstehen können, und so eine Zersetzung anzunehmen ist.

2.2. Darstellung und Eigenschaften von Calciumaluminaten

Eine weitere Methode zur Stabilisierung von Dialkylcalcium-Verbindungen ist die Ausbildung von Metallaten. So berichtete beispielsweise bereits 1945 HENRY GILMAN über die Darstellung und das Reaktionsverhalten eines Diethylcalcium-Diethylzink-Komplexes.^[72] Darüber hinaus sind einige Metallate des Calciums bekannt, wozu MATTHIAS WESTERHAUSEN in mehreren Artikeln einen guten Überblick liefert.^[65,73,74] Hier soll jedoch das Augenmerk auf das in der Arbeit verwendete Calciumaluminat gelenkt werden, wobei als Aluminat-Einheit wegen der besseren Löslichkeit gegenüber der methyl-substituierten-Verbindung Tetraethylaluminat-Gruppen ausgewählt wurden.

Erstmals dargestellt und beschrieben wurde dieses Calciumaluminat 1962 von HERBERT LEHMKUHL und WILHELM EISENBACH.^[75] Dabei wurde ein Calciumalkoholat mit vier Äquivalenten Triethylaluminium umgesetzt, und das dabei als Nebenprodukt entstandene Diethylaluminiumalkoholat im Vakuum abgetrennt (Schema C.10). Alternativ lassen sich hier auch Calciumamide einsetzen, jedoch werden dabei andere Intermediate durchlaufen als bei der Verwendung der Alkoholate.^[76,77]

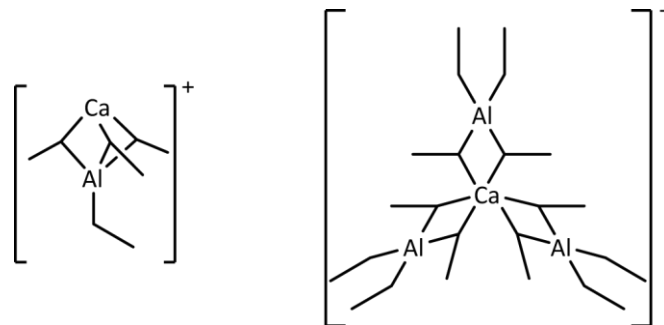


Schema C.10: Unterschiedliche Methoden zur Darstellung von Calciumbis(tetraethylaluminat).

In anderen Darstellungsmethoden wird das Triethylaluminium mit Calcium reduziert, so dass neben dem Calciumaluminat noch elementares Aluminium entsteht.^[78,79] Diese Reaktion ist jedoch sehr träge, kann aber mit Diethylquecksilber noch beschleunigt werden.^[80,81] Eine aus toxikologischer Sicht bessere Alternative bietet der zweistufige Prozess, bei dem erst das entsprechende Natriumaluminat^[82] hergestellt wird

und anschließend durch Salzeliminierung mit Calciumhalogeniden das gewünschte Calciumaluminat entsteht (Schema C.10). Dabei bieten die reduktiven Methoden den ökonomischen Vorteil, dass jedes eingesetzte Ethyl-Äquivalent auch im Produkt gebunden ist, während bei den Verdrängungsmethoden aus den Alkoholaten oder Amiden sich ein Drittel der Ethyl-Äquivalente in den Abfallprodukten wieder findet.

LEHMKUHL hatte dem Calciumaluminat aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes und der schlechten elektrischen Leitfähigkeit einen molekularen Charakter zugeschrieben. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Kristallstrukturdaten, die REINER ANWANDER 2009 veröffentlicht hat.^[76] Im Festkörper besteht das Calciumaluminat demnach aus separierten $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)]^+$ - und $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ -Einheiten (Schema C.11). In Lösung wiederum lässt sich nur eine Sorte von Ethyl-Gruppen detektieren, was für ein dynamisch gebundenes Molekül spricht, so dass die Unterschiede der Ethyl-Gruppen auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie nicht aufzulösen sind.

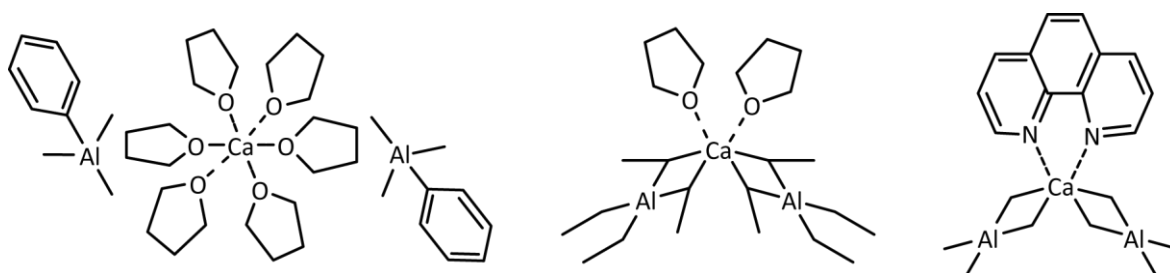


Schema C.11: $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)]^+$ - und $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ -Einheiten von Calciumbis(tetraethylaluminat) im Festkörper.

2.3. Komplexbildung von Calciumbis(tetraethylaluminat)

Das Calcium-Atom ist im Calciumbis(tetraethylaluminat) bei einer mittleren Koordinationszahl von 4.5 im Festkörper koordinativ nicht abgesättigt und daher in der Lage, weitere Donor-Moleküle zu binden. Das Komplexbildungs-Verhalten wurde ebenfalls schon Mitte der 1960er Jahre von LEHMKUHL anhand des THF-Komplexes $[(\text{THF})_2\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2]$ beschrieben.^[83] Eine erste systematische Untersuchung fand erst gut zehn Jahre später durch L. I. ZAKHARKIN statt.^[81] Dabei wurden neben dem Komplex mit zwei Molekülen THF auch ein Komplex mit sechs THF-Molekülen und unterschiedliche Komplexe mit Diethylether, sowie Komplexe mit den Aminen TMEDA und Trimethylamin beschrieben.

Charakterisiert wurden diese Verbindungen damals lediglich über ihre Schmelzpunkte und ihre Elementaranalysen, die jedoch hervorragende Ergebnisse lieferten. Die ersten Strukturdaten wurden dazu erst mehr als 30 Jahre später von MATTHIAS WESTERHAUSEN veröffentlicht, der eine Serie von Verbindungen mit $[\text{Ca}(\text{THF})_6]^{2+}$ -Kationen und $[\text{Me}_{4-n}\text{AlPh}_n]^-$ -Anionen beschreibt (Schema C.12).^[74] Deren Darstellung erfolgte aus der Umsetzung des GRIGNARD-analogen Phenylcalciumiodid-THF-Adduktes mit Trimethylaluminium in THF. Ein Jahr später wurden von REINER ANWANDER neben der Kristallstruktur des Calciumbis(tetraethylaluminats) auch zwei Strukturen von Calciumaluminat-Komplexen veröffentlicht.^[76] Dabei handelt es sich zum einen um die Struktur des Adduktes $[(\text{THF})_2\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2]$ mit zwei Molekülen THF, welches LEHMKUHL 45 Jahre zuvor schon beschrieben hatte und zum anderen um den Phenantrolin-Komplex des Tetramethylaluminats $[(\text{Phen})_2\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]$ (Schema C.12). Hierbei erfolgte die Darstellung durch Umsetzen des entsprechenden Aluminats mit dem Donor-Molekül.



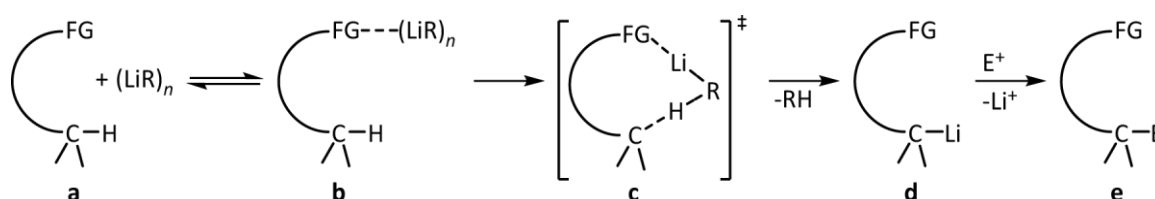
Schema C.12: Strukturbekannte Komplexe von Calciumaluminaten mit Donor-Molekülen.

3. Chemoselektive Metallierung

Bei der oftmals mehrstufigen Synthese organischer Verbindungen werden Reaktionsfolgen benötigt, die chemoselektiv und/oder stereoselektiv eine unpolare, verhältnismäßig unreaktive C–H-Bindung in reaktive Gruppen umwandeln. Bei der deprotonierenden Metallierung ist genau das der Fall, wobei ein Carbanion entsteht, das mit Elektrophilen neue C–C-Bindungen oder C–Heteroatom-Bindungen knüpfen kann und sich dadurch neue Funktionalitäten erschließen lassen. Daher besteht ein generelles Interesse an der Erforschung von Selektivitäten bei der deprotonierenden Metallierung, so dass diese gezielt für die Synthese neuer Verbindungen eingesetzt werden können.

3.1. Complex-Induced Proximity Effect (CIPE)

Ein nützliches Konzept zur gezielten Reaktionsführung, oder Erklärung unerwarteter Chemoselektivitäten bei der deprotonierenden Lithiierung liefert der 1986 von PETER BEAK beschriebene und 2004 noch einmal zusammengefasste komplex-induzierte Näherungseffekt (engl. *Complex-Induced Proximity Effect*, CIPE).^[27,30] Schema C.13 soll das Prinzip des CIPE inklusive der Umsetzung mit einem Elektrophil E^+ in allgemeiner Form veranschaulichen.



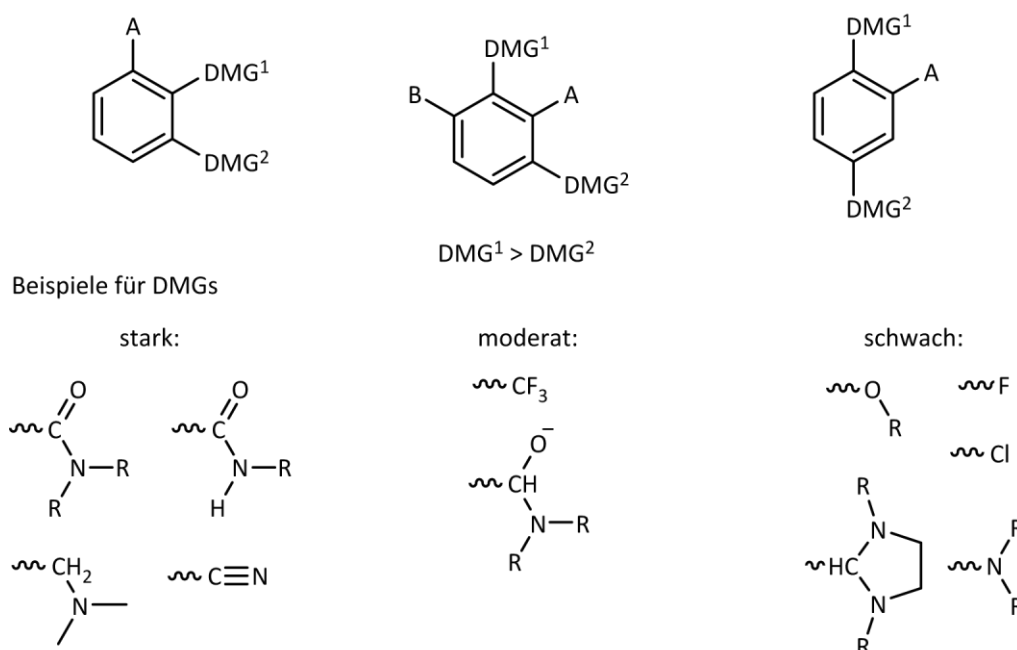
Schema C.13: Chemoselektive deprotonierende Lithiierung nach dem CIPE-Konzept inklusive der Reaktion mit einem Elektrophil.

Generell wird für die deprotonierende Metallierung nach dem CIPE-Konzept ein Substrat **a** benötigt, das eine koordinationsfähige funktionelle Gruppe (FG) trägt, an der das Lithiumorganyl gebunden werden kann. Die Präkoordination der Lithium-Verbindung an dieser funktionellen Gruppe (**b**) ist der einleitende Schritt zur Deprotonierung und bestimmt durch die räumliche Nähe der reaktiven carbanionischen-Spezies zu einem bestimmten Proton im Substrat die Chemoselektivität. Im Weiteren verläuft die Reaktion über den Übergangszustand **c** und bildet so die deprotonierend lithiierte Form **d**, die schließlich mit einer Vielzahl von Elektrophilen zu den gewünschten Verbindungen **e** umgesetzt werden kann.

3.1.1. Directed *ortho*-Metalation (DoM)

Das CIPE-Konzept beschreibt in allgemeiner Form ein Phänomen, das zunächst bei der gezielten *ortho*-Metallierung (engl. *Directed ortho-Metalation*, DoM) von aromatischen Systemen mit koordinationsfähigen Gruppen beobachtet wurde. Erste Berichte über dieses Phänomen stammen aus den 1940iger Jahren von GEORG WITTIG und HENRY GILMAN.^[24-26] Hierbei wurde als Nebenprodukt bei der Direktsynthese von *para*-Methoxyphenyllithium aus Lithium und dem entsprechenden Bromid das *ortho*-Metallierungsprodukt 5-Brom-2-methoxyphenyllithium beobachtet (Schema A.3, Seite 4).

Nachdem hier die Möglichkeit der gezielten *ortho*-Metallierung erkannt wurde, folgte eine systematische Untersuchung. Ein besonderes Augenmerk fiel dabei auf die metallierungs-steuernde Gruppe (engl. *Directed Metalation Groups*, DMGs). Hierzu wurden eine Vielzahl von Untersuchungen zu Eigenschaften und unterschiedlichen Einflüssen der DMGs bei der Metallierung unternommen.^[28,29,84-88] So spielen neben der Koordinationsfähigkeit der DMGs auch elektronische Effekte (z. B. induktiver Effekt) für den pK_a -Wert der *ortho*-Protonen und damit direkt bei der Metallierung eine Rolle.^[89] Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Lithiierung mit zwei DMGs an einem Aromaten unternommen, um so eine Hierarchie der verschiedenen Gruppen aufzustellen (Schema C.14). VICTOR SNIIECKUS hat in seinem Review die DMGs einigermaßen willkürlich in starke, moderate und schwache Gruppen eingeteilt. Zu den schwachen Gruppen zählen unter anderem die Halogenide, Alkoxy-Gruppen und tertiären Amine während zu den moderaten Gruppen z. B. die CF_3 -Gruppe zählt. Besonders geeignet für die *ortho*-Metallierung sind dagegen Gruppen, die nicht nur eine Präkoordination eingehen, sondern auch die deprotonierte Form durch eine intramolekulare Koordination stabilisieren können. Fünf- und Sechsring Strukturen sind dafür besonderes geeignet, so dass die (Dimethylamino)methyl-Gruppe oder Carbonsäureamide^[88] zu den starken DMGs gehören.

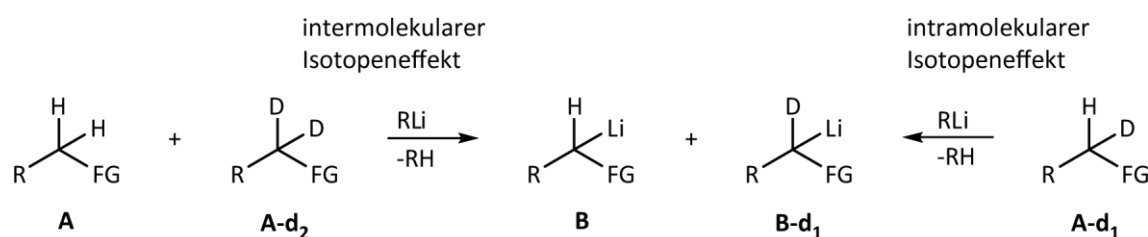


Schema C.14: Intramolekularer Einfluss zweier DMGs auf die *ortho*-Metallierung, sowie Beispiele für stark, moderat und schwach dirigierende Gruppen. Die DMG^1 weist dabei den größeren dirigierenden Effekt auf, so dass bevorzugt in Position A deprotonierend lithiiert wird. Stehen die beiden DMGs in *meta*-Stellung zueinander, so kann je nach sterischem Einfluss auch Position B lithiiert werden.

3.1.2. Kinetik der Deprotonierung nach dem CIPE-Konzept

Ein zentraler Punkt im CIPE-Konzept ist die Frage nach der Anwesenheit einer präkoordinierten Form vor der Lithiierung. Dazu wurde in dem Übersichtsartikel von VICTOR SNECKUS und PETER BEAK das CIPE-Konzept dem alternativen Konzept der „kinetisch verstärkten Metallierung“ von PAUL VON RAGUÉ SCHLEYER gegenübergestellt.^[27] Bei der „kinetisch verstärkten Metallierung“ zeigen Rechnungen, dass bei der *ortho*-Lithiierung eine Präkoordination für die Chemoselektivität keine Rolle spielt.^[90,91] Gestützt wird dieses Konzept von der Tatsache, dass sich bei der Reaktion von Anisol mit *n*-BuLi über die ⁶Li,¹H-HOE-Spektren ein Komplex nachweisen lässt, welcher jedoch nach der Zugabe von TMEDA, die für die *ortho*-Lithiierung erforderlich ist, so nicht mehr zu detektieren ist.^[92]

Um die Frage nach einer Präkoordination zu beantworten, wurde eine Analyse der kinetischen Reaktionsprofile durchgeführt. Beim CIPE werden die Übergangszustände der Komplexbildung und der Deprotonierung durchlaufen, so dass die Deprotonierung nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ablaufen muss. Im Gegensatz dazu hat die „kinetisch verstärkte Metallierung“ nur einen Übergangszustand, so dass hier die Deprotonierung zwangsläufig geschwindigkeitsbestimmend ist. Daher sind Analysen des kinetischen Isotopeneffekts bei der Deprotonierung von Verbindungen, die zwei symmetrieäquivalente Protonen übertragen können, durchgeführt worden.^[93,94] Der prinzipielle Aufbau der Reaktionsführung ist dabei in Schema C.15 skizziert. So wird der intermolekulare Isotopeneffekt durch die Bestimmung des Produktverhältnisses von **B/B-d₁** bei der Reaktion mit einer Mischung aus **A** und **A-d₂** erhalten, während für den intramolekularen Isotopeneffekt das Produktverhältnis aus der Reaktion mit **A-d₁** benötigt wird.



Schema C.15: Bestimmung intermolekularer und intramolekularer Isotopeneffekte bei der Deprotonierung.

Bei einer Deprotonierung nach dem CIPE-Konzept sollte unter der Annahme einer irreversiblen Präkoordination der intermolekulare Isotopeneffekt 1 sein, da, wenn ein

Substrat einmal gebunden ist, dieses auch deprotoniert wird, während beim intramolekularen Isotopeneffekt Werte von 25 ± 5 erwartet werden.^[27] Im Gegensatz dazu sollten die Isotopeneffekte bei der „kinetisch verstärkten Metallierung“ in beiden Fällen gleich sein, da hier bei dem produktbestimmenden Schritt die gleichen Isotopeneffekte auftreten. Bei den im Übersichtsartikel beschriebenen Beispielen kommt es zu unterschiedlichen Isotopeneffekten und damit zu einer Präkoordination. Jedoch schreiben die Autoren auch, dass die Tatsache eines ein- oder zweistufigen Prozesses in Einzelfällen geklärt werden muss. Dabei ist aber von einer Komplexbildung auszugehen, wenn das System einem bestätigten Beispiel mit Komplexbildung ähnlich ist.^[27]

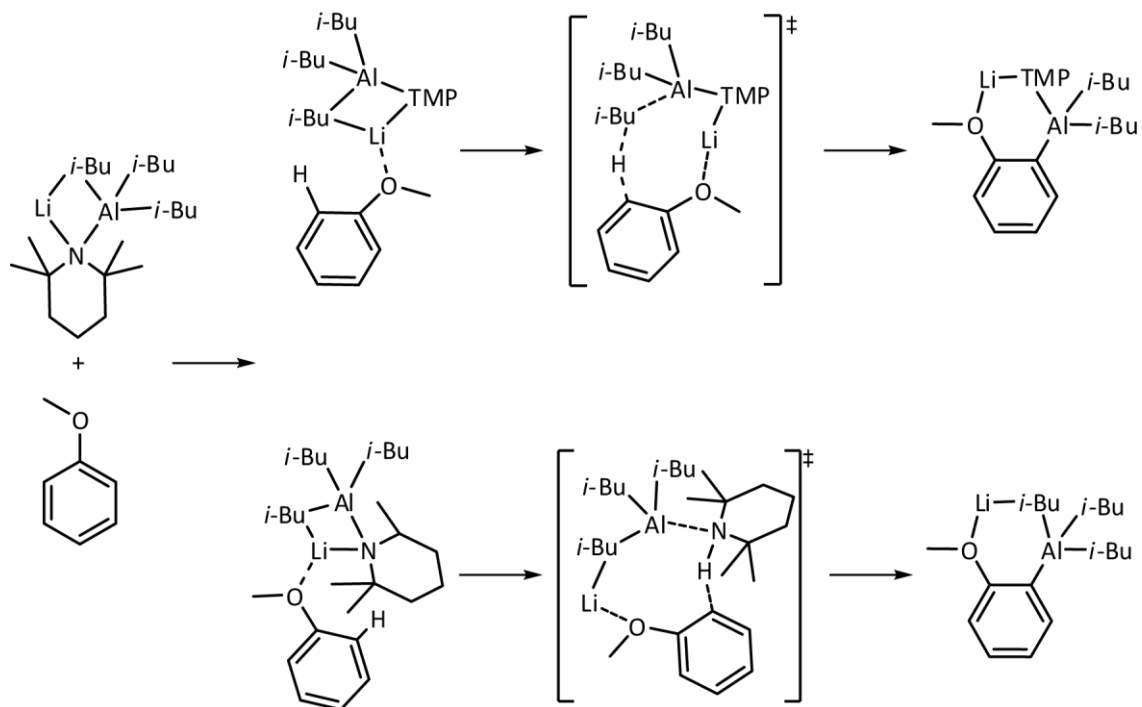
3.2. Synergieeffekte bei der Deprotonierung mit bimetalloorganischen Verbindungen

Der gezielte Einsatz bimetalloorganischer Verbindungen in der Synthesechemie ist ein relativ junges Forschungsgebiet, dem jedoch ein hohes Potential zugemessen wird. So berichtete PAUL KNOCHEL 2004 von der beschleunigenden Wirkung der LiCl-Zugabe beim Halogen-Metall-Austausch von 4-Bromanisol mit GRIGNARD-Reagenzien und erzielt dabei Ausbeuten von über 70 % während ohne Additiv nur eine Ausbeute von 18 % erreicht werden konnte.^[95] Hierbei spielen synergistische Effekte eine entscheidende Rolle. Durch die LiCl-Zugabe werden die oligomeren Aggregate aufgebrochen und dadurch die Reaktivität gesteigert.

Auch für die deprotonierende Metallierung fanden in jüngerer Vergangenheit bimetalloorganische Verbindungen aufgrund von beachtlichen Ausbeuten bei sehr guten Selektivitäten immer größeren Anklang. Dabei wurden Verbindungen eingesetzt, die neben einem kationischen Alkalimetall aus einem anionischen Metallat der Elemente Magnesium, Zink oder Aluminium bestehen, und mit Alkyl- und Amid-Gruppen abgesättigt sind. So wird die Reaktivität eines Organometall-Fragmentes mit der Selektivität eines zweiten Fragmentes kombiniert. Einen guten Überblick liefert dazu das Review von ROBERT E. MULVEY, so dass hier in erster Linie auf mechanistische Aspekte und unterschiedliche Selektivitäten eingegangen werden soll.^[35,96,97]

3.2.1. Mechanismus bei der Deprotonierung

HIROSHI NAKA und MASANOBU UCHIYAMA haben 2007 detailliert den Einsatz von heteroleptischen Lithiumaluminaten bei der *ortho*-Metallierung beschrieben.^[98] Dabei wurden in einer ersten Untersuchung die Alkyl-Gruppen im $[(\text{TMP})\text{Al}(\text{R})_3]^-$ (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid) von Methyl über Ethyl und Isobutyl bis zur *tert*-Butyl variiert, wobei sich die Isobutyl-Verbindung als die leistungsstärkste Base herausgestellt hat. Ein Austausch der Amid-Base oder des Kations brachte ebenfalls dramatische Änderungen in der Reaktivität mit sich, so dass für die weiteren Untersuchungen das $\text{Li}[(\text{TMP})\text{Al}(\text{i-Bu})_3]$ mit Anisol eingesetzt wurde (Schema C.16).



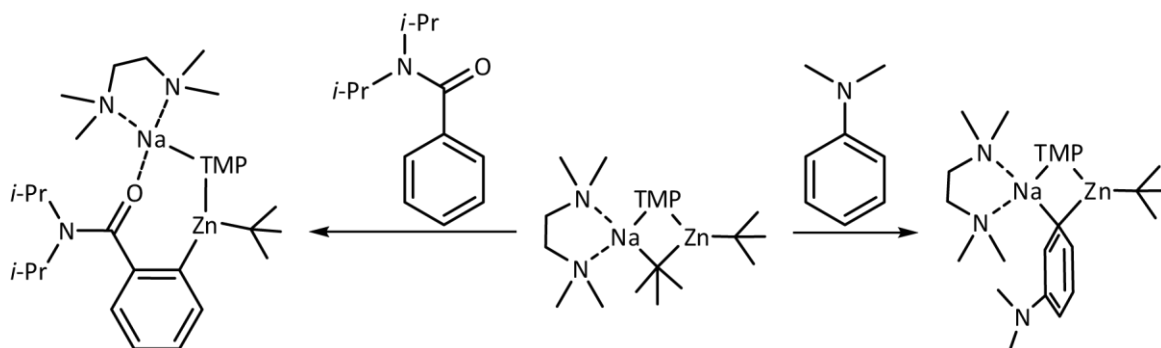
Schema C.16: Mögliche Deprotonierungsrouten mit dem heteroleptischen Aluminat $\text{Li}[(\text{TMP})\text{Al}(\text{i-Bu})_3]$.

Bei dem Einsatz einer solchen heteroleptischen Aluminat-Base besteht generell die Möglichkeit der Deprotonierung durch die Alkyl-Gruppe oder durch das Amid (Schema C.16). Rechnungen dazu haben gezeigt, dass die Amid-vermittelte Deprotonierung einen energieärmeren Übergangszustand durchläuft und daher bevorzugt stattfinden sollte.^[98] Als Begründung wird dabei angeführt, dass das Amid mit seinem freien Elektronenpaar zwanglos eine tetraedrische Koordination eingehen kann, die eine optimale Überlappung mit dem σ^* -Orbital der C-H-Bindung ermöglicht. Der Übergangszustand einer Alkyl-vermittelten Deprotonierung weist dagegen im Übergangszustand eine unvorteilhafte

Fünffach-Koordination, mit schlechter Überlappung am σ^* -Orbital und entsprechend energiereicherem Übergangszustand auf.

3.2.2. Unterschiede in den Selektivitäten bei der deprotonierenden Metallierung

Mit bimetalloorganischen Verbindungen lassen sich im Gegensatz zu den reinen Lithiumorganyleen nicht nur selektive *ortho*-Metallierungen durchführen, sondern, wie einige Beispiele zeigen, auch in *meta*-Position metallieren. Zum einen sei das Natriumzinkat [(TMEDA)Na- μ -(TMP)- μ -(*t*-Bu)Zn-*t*-Bu] genannt, das Diemthylanilin selektiv in *meta*-Stellung deprotoniert, während mit dem stärker *ortho*-dirigierenden *N,N*-Diisopropylbenzoesäureamid die deprotonierende Metallierung auch in *ortho*-Position beobachtet wird (Schema C.17).^[99-101] Als zweites Beispiel soll hier die *meta*-Deprotonierung von Toluol mit dem Reagenz [(TMEDA)Na- μ -(TMP)- μ -(*n*-Bu)Mg(TMP)] genannt werden,^[102] während das *t*-BuLi/TMEDA-Gemisch oder *n*-BuLi/*t*-BuOK eine Deprotonierung der Methyl-Gruppe und damit die Benzyl-Verbindung liefern.^[103,104]

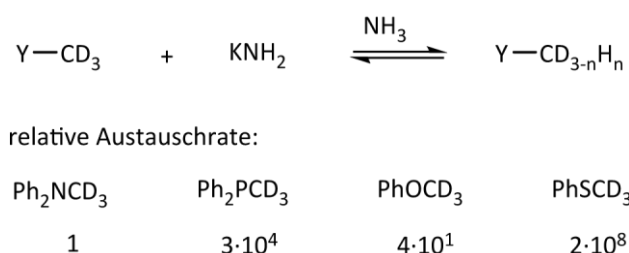


Schema C.17: Beispiel für unterschiedliche Selektivitäten bei der deprotonierenden Metallierung mit bimetalloorganischen Verbindungen.

Diese beiden einfachen Beispiele verdeutlichen, wie durch kleine Änderungen im bimetalloorganischen System die Selektivität verändert werden kann. Dabei wird im Allgemeinen von einer Präkoordination in Anlehnung an das CIPE-Konzept ausgegangen, aus dem sich die Selektivität durch den energieärmsten Übergangszustand ergibt. Diese lassen sich jedoch nur schwer vorhersagen und müssen im Einzelfall durch Rechnungen in Verbindung mit Experimenten bestätigt werden. Um eine verlässliche Prognose bezüglich der Selektivität abgeben zu können, oder gar ein gezieltes Design des Metallierungs-Reagenzes durchführen zu können, bedarf es noch einer Menge an Erfahrung.

3.3. α -Amino-funktionalisierte Carbanionen

Die Deprotonierung in α -Position zu einem elektronegativen Element, oder allgemeiner einer elektronenziehenden Gruppe, sollte aufgrund der partiell positiven Ladung am Kohlenstoff-Atom erleichtert sein. Dem gegenüber steht die repulsive Wechselwirkung im Deprotonierungs-Produkt zwischen dem Carbanion und einem freien Elektronenpaar des Heteroatoms, weshalb bei Reaktionen mit späten Übergangszuständen die Deprotonierung erschwert wird. Diese Diskrepanz ist bei tertiären Aminen besonders groß, da hier im Vergleich zu Ethern die Elektronegativitätsdifferenz und damit der $-I$ -Effekt kleiner ist und im Vergleich zu den schwereren Homologen Phosphor oder Schwefel keine energetisch nahe liegenden Orbitale für eine Stabilisierung vorhanden sind.^[105] Bestätigt wird diese intuitive Annahme durch das Messen relativer kinetischer α -C-H-Aciditäten in Deuterium-Austausch-Reaktionen von tertiären Aminen im Vergleich mit entsprechenden anderen Heteroatom-Verbindungen (Schema C.18).^[106]



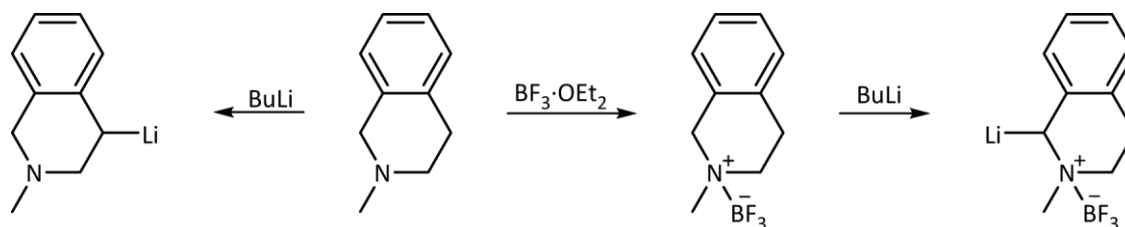
Schema C.18: Relative H-D-Austauschrate bei α -Heteroatom-Verbindungen.

Aus den beschriebenen Gründen ist die α -C-H-Acidität bei tertiären Aminen besonders gering. Deshalb lassen sich solche Amine nur selten in α -Position deprotonierend lithieren und es wurden alternative Synthesewege entwickelt. Im Folgenden werden Beispiele für die indirekte und für die direkte Metallierung vorgestellt.

3.3.1. Indirekte Methoden zur Lithiierung

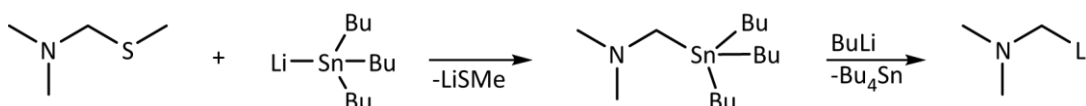
Ein Ansatz α -Amino-funktionalisierte Carbanionen zu generieren, geht von der Adduktbildung mit LEWIS-Säuren aus und wurde von SATINDER V. KESSAR an Beispielen von BF_3 -Addukten beschrieben (Schema C.19).^[105,107] Hierdurch wird zum einen die repulsive Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar reduziert und zum anderen durch den Abzug von Elektronendichte am Stickstoff-Atom der $-I$ -Effekt verstärkt und dadurch die α -

C–H-Acidität erhöht. Beide Effekte führen zu einer leichter zugänglichen Deprotonierung und damit zur Generierung von α -Amino-funktionalisierten Carbanionen.



Schema C.19: Beispiel für eine LEWIS-Säuren-Addukt vermittelte Generierung eines α -Amino-funktionalisierten Carbanions.

Eine weitere Methode zur Generierung von Carbanionen an schwer zugänglichen Positionen ist der Zinn-Lithium-Austausch, der Anfang der 1950iger Jahre von DIETMAR SEYFERTH entdeckt wurde.^[108] Hierbei wird im ersten Schritt eine Trialkyl-Zinn-Spezies hergestellt und im Anschluss durch eine Austauschreaktion mit *n*-BuLi das gewünschte Carbanion generiert (Schema C.20). Die zur Herstellung von α -Amino-funktionalisierten Carbanionen benötigten Zinn-Spezies wurden Mitte der 1970iger Jahre unter anderem in der Arbeitsgruppe von DONALD J. PETERSON untersucht.^[109,110] Ein solches Reaktionsverhalten, bei dem die Zinn-Spezies anionisch eingeführt wird, um anschließend ein Carbanion zu generieren, fällt in die Klasse der sogenannten Umpolungsreaktionen und wurde von DIETER SEEBACH zusammenfassend beschrieben.^[110-112]



Schema C.20: Beispiel eines durch den Zinn-Lithium-Austausch generierten α -Amino-funktionalisierten Carbanions.

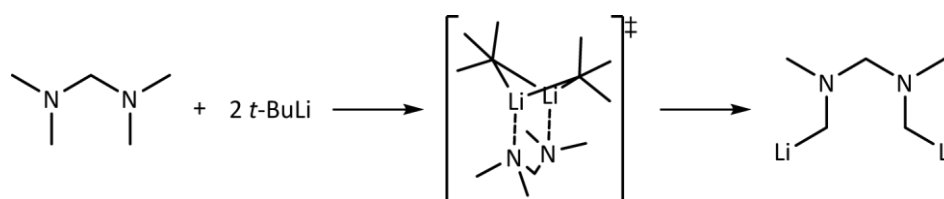
3.3.2. Direkte deprotonierende Lithiierung

Bei der deprotonierenden Lithiierung der α -C–H-Funktion eines Amins spielt das CIPE-Konzept eine entscheidende Rolle. Hierbei wird zunächst das Amin pärkoordiniert und im Anschluss an der in räumlicher Nähe stehenden α -Position deprotoniert. Dazu sollen im Folgenden die Beispiele der deprotonierenden Lithiierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA), *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA),

1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAC) und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) besprochen werden.

N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA)

Die Umsetzung von TMMDA mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi deprotoniert zwei der vier Methyl-Gruppen und liefert das bisher einzig bekannte zweifach-lithiierte Amin (Schema C.21), welches 1996 von HANS H. KARSCH beschrieben wurde.^[113] Dabei ist es bislang weder gelungen, die monolithiierte Verbindung zu isolieren, noch eine Zwischenstufe wie eine Präkoordination abzufangen. Es wurden jedoch Rechnungen zu einer potentiellen präkoordinierten Form mit einem *t*-BuLi-Dimer angestellt, in der das TMMDA so gebunden wird, dass die räumliche Nähe nur eine Deprotonierung der Methyl-Gruppen zulässt.^[38]

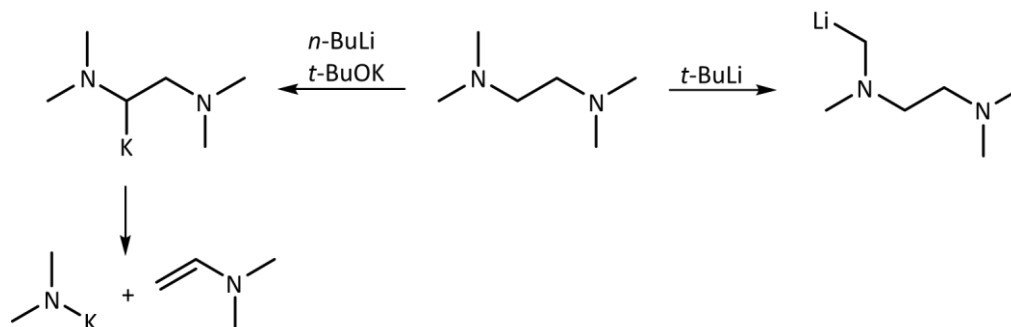


Schema C.21: Zweifache deprotonierende Lithiierung von TMMDA mit einer potentiellen Zwischenstufe.

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA)

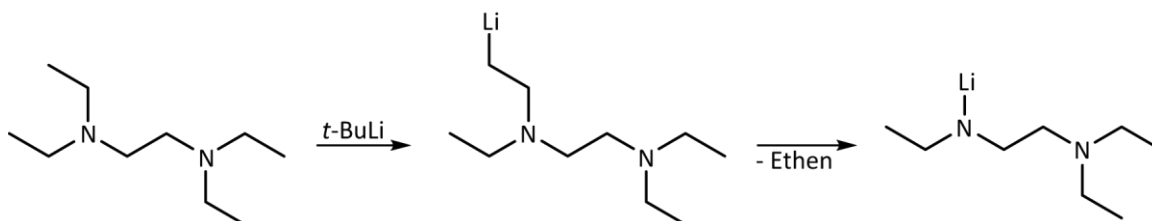
Nachdem in Kapitel C1.4 auf verschiedene Komplexe von TMEDA mit Lithiumorganylanen eingegangen wurde, soll hier die Deprotonierung vorgestellt werden. Erstmals beschrieben wurde die Lithiierung 1987 von FRANK H. KÖHLER.^[114] Dabei wird eine Methyl-Gruppe des TMEDAs bei der Verwendung von *t*-BuLi deprotonierend lithiiert, während die Mischung *n*-BuLi/*t*-BuOK chemoselektiv die Ethylen-Brücke angreift (Schema C.22). Dieses Lithierungs-Produkt ist jedoch nicht stabil und zersetzt sich zu Lithiumamid und Dimethylvinylamin.

Eine Kristallstruktur von lithiiertem TMEDA konnte erstmals 1994 von SJOERD HARDER bestimmt werden.^[115] Hierbei wurde TMEDA als Hilfsbase für die doppelte Lithiierung von 2-Methyl-6-*tert*-butylphenol eingesetzt. Auskristallisiert ist dabei ein Nebenprodukt der Lithiierung, welches ein Addukt aus der gewünschten doppelt-lithiierten Verbindung, lithiiertem TMEDA und einer koordinierten Einheit TMEDA ist.



Schema C.22: Lithiierung von TMEDA an einer Methyl-Gruppe mit $t\text{-BuLi}$ oder an der Ethylen-Brücke mit einer $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ -Mischung und anschließender Zersetzung.

Die Kristallstruktur der reinen lithiierten Verbindung wurde erst 2008 von CARSTEN STROHMANN veröffentlicht.^[116] Dabei bildet die lithiierte Verbindung ein Tetramer, bei dem das Lithium-Atom von den beiden Stickstoff-Atomen einer weiteren lithiierten TMEDA-Einheit komplexiert wird. In diesem Zusammenhang wurde von CARSTEN STROHMANN auch von der deprotonierenden Lithiierung des schwereren Homologen N,N,N',N' -Tetraethylethylendiamin (TEEDA) berichtet. Hierbei wird jedoch eine Ethyl-Gruppe in β -Stellung zu einem Stickstoff-Atom deprotoniert, so dass im weiteren Verlauf Ethen eliminiert wird und ein Lithiumamid entsteht (Schema C.23).

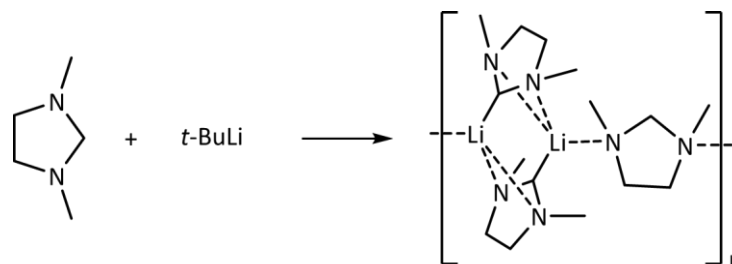


Schema C.23: Lithiierung von TEEDA.

1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAC)

Im Unterschied zu den bisher genannten Verbindungen sind die beiden nun folgenden Verbindungen cyclische Aminale. Hierbei wird die Chemoselektivität durch die cyclische Natur des zu deprotonierenden Substrats beeinflusst, da in der präkoordinierten Form nicht mehr die Methyl-Gruppen dem Lithiumorganyl am nächsten stehen. Bei der Reaktion von DMDAC mit $t\text{-BuLi}$ fällt das an der Methylen-Brücke deprotonierend lithiierte DMDAC als farbloser Feststoff aus.^[34,38] Kristalle der Verbindung konnten aus dem klaren Filtrat gewonnen werden, und weisen eine polymere Struktur auf (Schema C.24). Dabei bilden immer zwei lithiierte DMDAC-Einheiten ein Dimer, das über eine

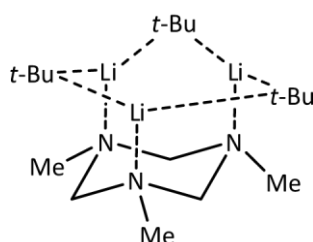
nicht-lithiierte Einheit zu Ketten verknüpft wird. Auch hier ist es bislang nicht gelungen, eine Zwischenstufe zu isolieren. Es wurden jedoch Rechnungen angestellt, die einen potentiellen Präkomplex, sowie den Übergangszustand für verschiedene mögliche Deprotonierungen mit den experimentellen Erkenntnissen in Einklang bringen.^[38]



Schema C.24: Lithiierung von DMDAC mit *t*-BuLi sowie die schematische Struktur des polymeren Lithiierungs-Produktes.

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC)

Die Lithiierung von TMTAC wurde erstmals 1996 von RANDOLF DAG KÖHN mit einer Ausbeute von 96 % beschrieben, wobei das Lithiierungs-Produkt direkt mit D₂O gequenchet wurde.^[31] Ziel war es dabei, über Isotopeneffekte eine C–H–Cu-Wechselwirkung des komplexierten TMTACs an Cu(I) oder Cu(II) nachzuweisen. Genauer untersucht wurde die Lithiierung von TMTAC erst 2005 von XIN TIAN, wobei auch eine Kristallstruktur des Lithiierungs-Produktes veröffentlicht wurde.^[32,33] Dieses weist, wie schon bei DMDAC beschrieben, eine polymere Kettenstruktur von dimeren lithiierten Einheiten, die über nicht-lithiierte Einheiten verbrückt sind, auf. Hierzu konnte im Arbeitskreis um CARSTEN STROHMANN eine Zwischenstufe abgefangen und kristallisiert werden.^[117] Die Struktur zeigt dabei ein TMTAC-Molekül, das mit jedem Stickstoff-Atom ein Lithium-Atom einer trimeren *t*-BuLi-Einheit koordiniert (Schema C.25). Aus dieser Koordination kann im Einklang mit dem CIPE-Konzept selektiv eine Methylen-Brücke deprotoniert werden.



Schema C.25: Präkoordinierter *t*-BuLi-TMTAC-Komplex.

D EIGENE ERGEBNISSE

In diesem Teil der Arbeit werden die durchgeführten Reaktionen und deren Deutung mittels spektroskopischer Daten vorgestellt. Dabei wird der Fokus im Wesentlichen auf die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie sowie die Kristallstrukturanalyse gerichtet.

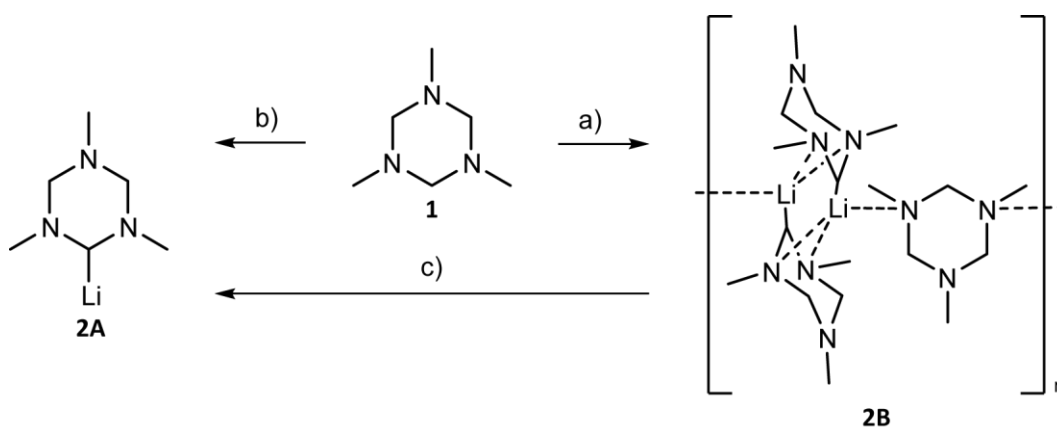
Das erste Kapitel beleuchtet die Kenntnisse über die Deprotonierung cyclischer Amine neu und erweitert diese um neue Substrate. Die Generierung der lithiierten Spezies über den Weg des Zinn-Lithium-Austausches sowie Versuche zur Transmetallierung folgt in den Kapiteln drei und vier.

Für die chemoselektive Metallierung spielt die Komplexbildung des Substrates eine entscheidende Rolle. Dazu wird im zweiten Kapitel eine Serie von Komplexen mit dem bimetallic Reagent Calciumbis(tetraethylaluminat) vorgestellt.

Die deprotonierten Aminale des Formaldehyds lassen sich als Formyl-Gruppen-Transferreagenz einsetzen. Versuche, dieses Konzept allgemein auf Acyl-Gruppen zu erweitern, schließen die „Eigenen Ergebnisse“ im letzten Kapitel ab.

1. Deprotonierende Lithiierung cyclischer Aminale

Das cyclische Aminal TMTAC (**1**) lässt sich bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*- oder *t*-BuLi an einer der drei Methylen-Einheiten deprotonierend lithiieren und kristallisiert als Koordinationspolymer, bei dem die dimeren lithiierten TMTAC-Einheiten von einer nicht-lithiierten Einheit zu Ketten verbrückt wird (**2B**, Schema D.1 a).^[32,33] Die verbrückende TMTAC-Einheit ist aufgrund möglicher Nebenreaktionen und Ausbeuteverluste unerwünscht. Diese Aufgabenstellung konnte INA KAMPS in ihrer Dissertation auf zwei Wegen lösen.^[34] Zum Einen ist es möglich, die Deprotonierung mit *t*-BuLi bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchzuführen und so das lithiierte TMTAC (**2A**) zu erhalten (Schema D.1 b). Andererseits ist es auch möglich, in einer zweistufigen Reaktionsfolge über das Tributylstannan mittels Zinn-Lithium-Austausch **2A** darzustellen (Schema D.1 c).



Schema D.1: Deprotonierende Lithiierung von TMTAC (**1**) mit a) *n*/*t*-BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, RT; b) *t*-BuLi bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) 1. Bu_3SnCl , 2. *n*-BuLi.

Hier soll noch einmal ein genauer Blick auf die Zusammensetzung des Lithiierungsproduktes in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur geworfen werden. Des Weiteren wurde der Einfluss der *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen auf die Lithiierung untersucht. Dazu wurde der sterische Anspruch dieser Alkyl-Gruppen sukzessive von Ethyl über Isopropyl bis zu *tert*-Butyl vergrößert und die erhaltenen Aminale mit Butyllithium umgesetzt.

1.1. Reaktion von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) mit Butyllithium

Das Standardprotokoll zur Lithiierung von TMTAC sieht eine Reaktionsführung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor, wobei die Temperatur über Nacht durch langsames Abtauen des Kältebades auf Raumtemperatur erwärmt wird. Als Produkt fällt ein farbloser Feststoff aus, dessen Zusammensetzung von Versuch zu Versuch jedoch variiert. Dies lässt sich aus den Integralen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ablesen. Dazu sind in Abbildung D.1 A) und B) die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von zwei unterschiedlichen Produktchargen der Lithiierung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenübergestellt. Des Weiteren wird in Abbildung D.1 C) ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gezeigt, das aus dem Rückstand der abgetrennten Lösung nach erfolgter Lithiierung aufgenommen wurde und in D) ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes der Lithiierung bei Raumtemperatur sowie die Zuordnung der Signale des lithiierten TMTACs (**2B**) abgebildet. Dabei werden von den diastereotopen Protonen der beiden nicht lithiierten

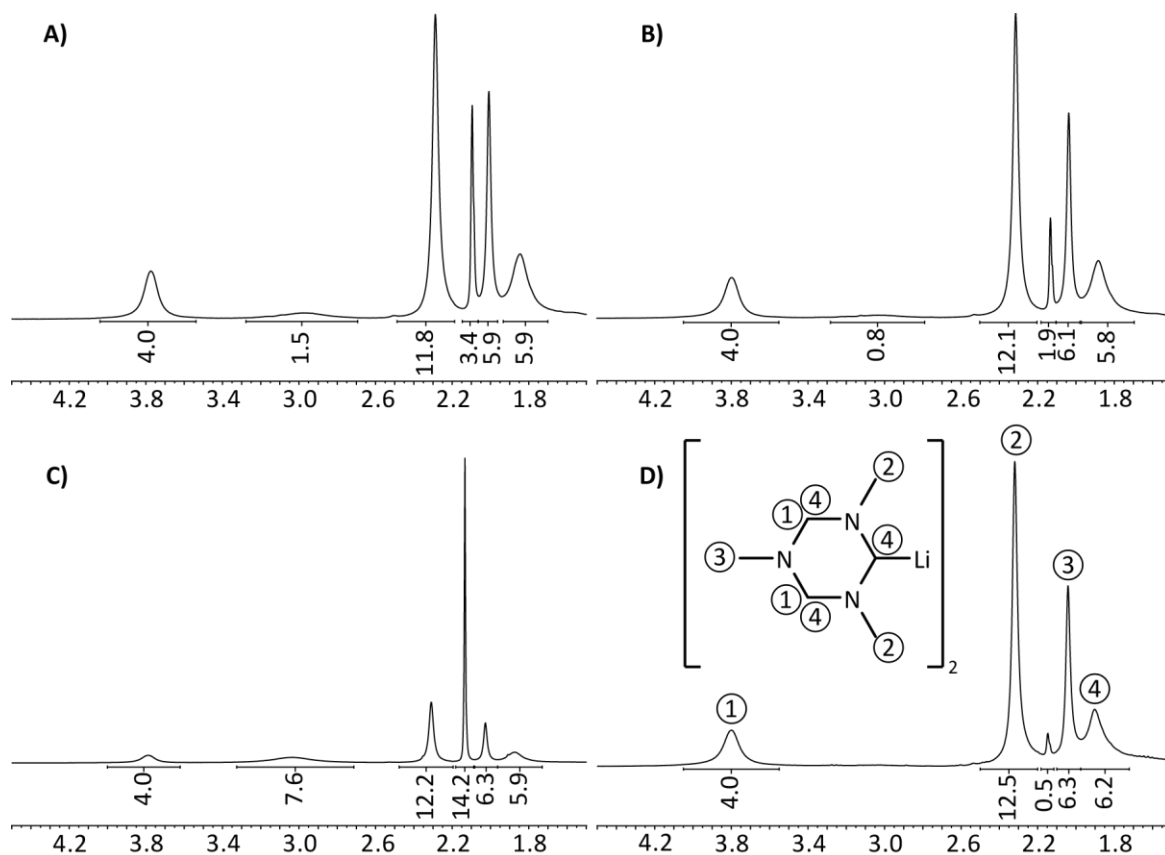


Abbildung D.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von lithiiertem TMTAC in Benzol- d_6 : A) und B) unterschiedliche Chargen der Lithiierung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$; C) Rückstand aus der abfiltrierten Lösung nach der Lithiierung; D) Produkt der Lithiierung bei Raumtemperatur.

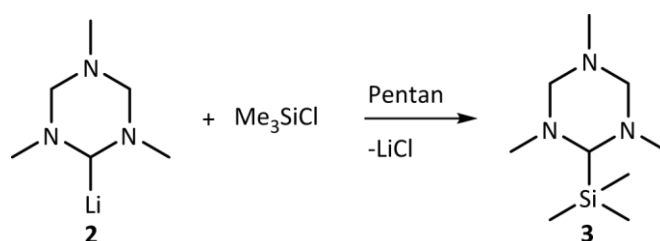
Methylen-Einheiten zwei breite Signale bei 3.80 ppm ① und 1.89 ppm ④ generiert. Die geminale Kopplung der Methylen-Protonen lässt sich mittels eines H,H-COSY-Experimentes nachweisen. Die Protonen-Resonanz der deprotonierten Methylen-Einheit liegt unter dem breiten Signal bei 1.89 ppm ④, während die unterschiedlichen *N*-gebundenen Methyl-Gruppen die Signale bei 2.31 ppm ② und 2.03 ppm ③ erzeugen. In der Kristallstruktur von **2B** weist das lithiierte TMTAC eine dimere Anordnung auf, so dass die Signale bei 3.80 ppm in den in Abbildung D.1 gezeigten Spektren auf vier Protonen normiert wurden.

Bei einer genauen Betrachtung dieser Spektren fällt auf, dass die soeben für das lithiierte TMTAC beschriebenen Signale in allen vier Spektren weitestgehend identisch bleiben und die Variation lediglich in zwei weiteren Signalen, einem scharfen Singulett bei 2.14 ppm und einem sehr breiten Signal bei 3.04 ppm auftritt. Diese werden der nicht lithiierten TMTAC-Einheit zugeordnet, so dass sich das Verhältnis des lithiierten Dimers zu der koordinierenden Einheit über das Integral der Methyl-Gruppe bestimmen lässt. Dieses liegt bei den Chargen, dessen ^1H -NMR-Spektren in A) und B) abgebildet sind, mit 1.0:0.4 und 1.0:0.2 deutlich unter dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1, welches die Kristallstruktur von **2B** zeigt. Die Kristalle wurden jedoch nicht durch Umkristallisieren des ausgefallenen Produktes erhalten, sondern aus der abgetrennten Lösung gewonnen. In Abbildung D.1 C) wird das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes einer solchen Lösung gezeigt. Das dabei bestimmte Verhältnis von Dimer zu koordinierender Einheit gibt mit 1.0:1.5 die Zusammensetzung der Kristallstruktur am besten wieder, womit sich der Unterschied zwischen den NMR-Daten des ausgefallenen Produktes und der Kristallstruktur erklären lässt. Auch wenn durch diese Deutung der NMR-Spektren der Anteil an nicht lithiiertem TMTAC im Produkt deutlich geringer ist als ursprünglich angenommen, und die Methode dadurch zum Formyl-Gruppen-Transfer leistungsfähiger wird, bleibt es erstrebenswert, diesen Anteil weiter zu verringern oder ganz zu vermeiden.

Deprotonierung bei Raumtemperatur

Das in Abbildung D.1 D) gezeigte Spektrum resultiert aus einer TMTAC-Lithiierung bei Raumtemperatur. Dazu wurde TMTAC in Pentan vorgelegt und eine mit Pentan verdünnte *t*-BuLi-Lösung innerhalb von 15 min zugetropft. Dabei bildet sich im ersten Moment ein farbloser Niederschlag, der sich jedoch schnell wieder auflöst, so dass nach

beendeter Zugabe eine klare, leicht gelbliche Lösung entstanden ist. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur fällt das deprotonierend-lithiierte TMTAC (**2**) als farbloser Feststoff aus. Aus den Integralen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich das Verhältnis zwischen dimerer lithiierten TMTAC-Einheit und nicht-lithiiertem TMTAC mit 1.00:0.05 bestimmen, und ist damit noch einmal deutlich geringer, als es sich über die Standardroute bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erreichen lässt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Zeitersparnis gegenüber der Standardroute, da hier die Reaktion nach 45 Minuten beendet ist, während sonst über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird.



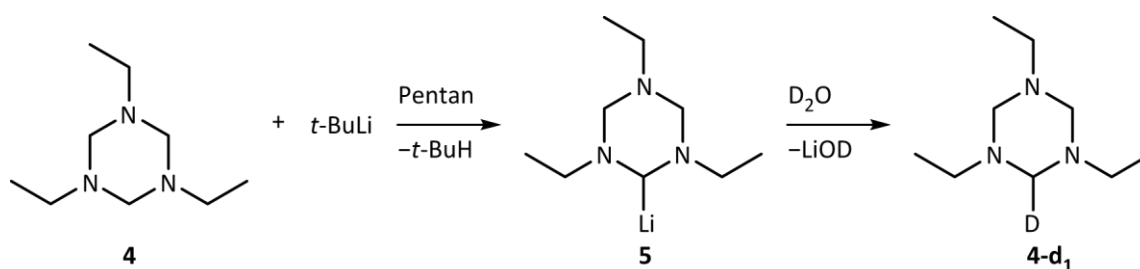
Schema D.2: Reaktion von **2** mit Trimethylchlorsilan zu (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**3**).

Um die Effizienz dieser Methode zu überprüfen, wurde eine Suspension von Verbindung **2** in Pentan mit einem Äquivalent Trimethylchlorsilan (bezogen auf TMTAC) umgesetzt und durch Salzeliminierung (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**3**) mit einer Ausbeute von 86 % dargestellt. Verbindung **3** wurde durch den Vergleich mit literaturbekannten NMR-spektroskopischen Daten eindeutig nachgewiesen.^[34] Eine Ausbeute der Verbindung **3** ist in der Literatur nicht angegeben, so dass kein direkter Vergleich möglich ist. Eine 86 %ige isolierte Ausbeute an **3** zeigt jedoch, dass die Lithiierung bei Raumtemperatur sowie die weitere Umsetzung eine gute Alternative zur Standardroute darstellt.

1.2. Reaktion von 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TETAC) mit Butyllithium

1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**4**) reagiert mit *n*- oder *t*-BuLi unter selektiver Deprotonierung einer Methylen-Gruppe zum (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (**5**) (Schema D.3). Zum Nachweis wurde eine NMR-Probe von Verbindung **5** mit D_2O versetzt und so 2-Deutero-1,3,5-triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**4-d₁**) dargestellt. Das

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Ethyl-Gruppen ein Triplett und ein Quartett bei 1.00 ppm und 2.41 ppm mit dem Integralverhältnis von 6:9, und ein breites Signal für die Methylen-Gruppen bei 3.30 ppm. Das relative Integral entspricht jedoch im Gegensatz zum Edukt **4** nicht mehr sechs, sondern nur noch fünf Protonen.



Schema D.3: Deprotonierende Lithiierung von TETAC (**4**) zu (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (**5**) sowie dessen Umsetzung mit D_2O zu 2-Deutero-1,3,5-triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**4-d₁**).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5** (Abbildung D.2) zeigt im Gegensatz zur TMTAC-analogen Verbindung **2** unabhängig von den Reaktionsbedingungen (RT, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $-90\text{ }^\circ\text{C}$) nur einen sehr geringen Anteil nicht-lithiierten TETACs. Dies ist auf die deutlich erhöhte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, hervorgerufen durch längere Seitenketten von Verbindung **5**, zurückzuführen. Dadurch kann kein koordinierendes TETAC durch Ausfällen aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, und die Deprotonierung verläuft im Fall des TETACs stöchiometrisch. Die gute Löslichkeit, für die Lithiierung von TETAC förderlich, erschwert jedoch auch die Aufarbeitung. Während lithiiertes TMTAC nach erfolgter Lithiierung abfiltriert und mit Hexan gewaschen werden kann, ist dies mit der gelösten Verbindung **5** so nicht möglich. Zum Isolieren der Verbindung **5** wurde das Lösungsmittel weitestgehend im Vakuum entfernt, und die aufkonzentrierte Lösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Tage gekühlt. Das Lithierungs-Produkt fällt dabei als farbloser Feststoff aus. Da jedoch bei der Lithiierung von TETAC keine Nebenprodukte entstehen, und daher in der Lösung nur Verbindung **5** vorhanden sein sollte, ist es für Folgereaktionen zweckmäßig, die Stöchiometrie bei der Deprotonierung exakt zu beachten und die erhaltene Reaktionslösung direkt weiter einzusetzen.

Spektroskopische Charakterisierung

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5** in Benzol- d_6 zeigt für die vier Methylen-Protonen der nicht-lithiierten Einheiten bei 4.05 und 2.30 ppm zwei Dubletts (Abbildung D.2), wobei das relative Integral des Dubletts bei tieferem Feld auf zwei Protonen

normiert wurde. Im Gegensatz zur TMTAC-analogen Verbindung **2**, deren Methylen-Protonen in Benzol- d_6 breite Signale liefern (durch Zugabe weiterer Donor-Moleküle wie THF oder NMR-Messungen in THF- d_8 lässt sich auch hier ein Dublett erhalten)^[118], handelt es sich bei **5** um zwei scharfe Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{H,H} = 7.9$ Hz. Hier kommt der größere sterische Anspruch der Ethyl-Gruppen zum Tragen, der die Inversion der Amin-Funktionen verhindert und so die diastereotopen Protonen die erwarteten Signalmuster erzeugen. Die Protonenresonanz der lithiierten Methin-Einheit ist zu dem Dublett bei 2.30 ppm nur leicht Tieffeld-verschoben, und wird von diesem überlappt, so dass sich ein Gesamtintegral von drei ergibt. Für die *N*-gebundenen Ethyl-Gruppen in Verbindung **5** werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal bei 1.07 ppm für die CH_3 -Einheiten sowie die Signale bei 2.88 und 2.43 ppm für die inäquivalenten CH_2 -Einheiten mit den entsprechenden Integralen erhalten.

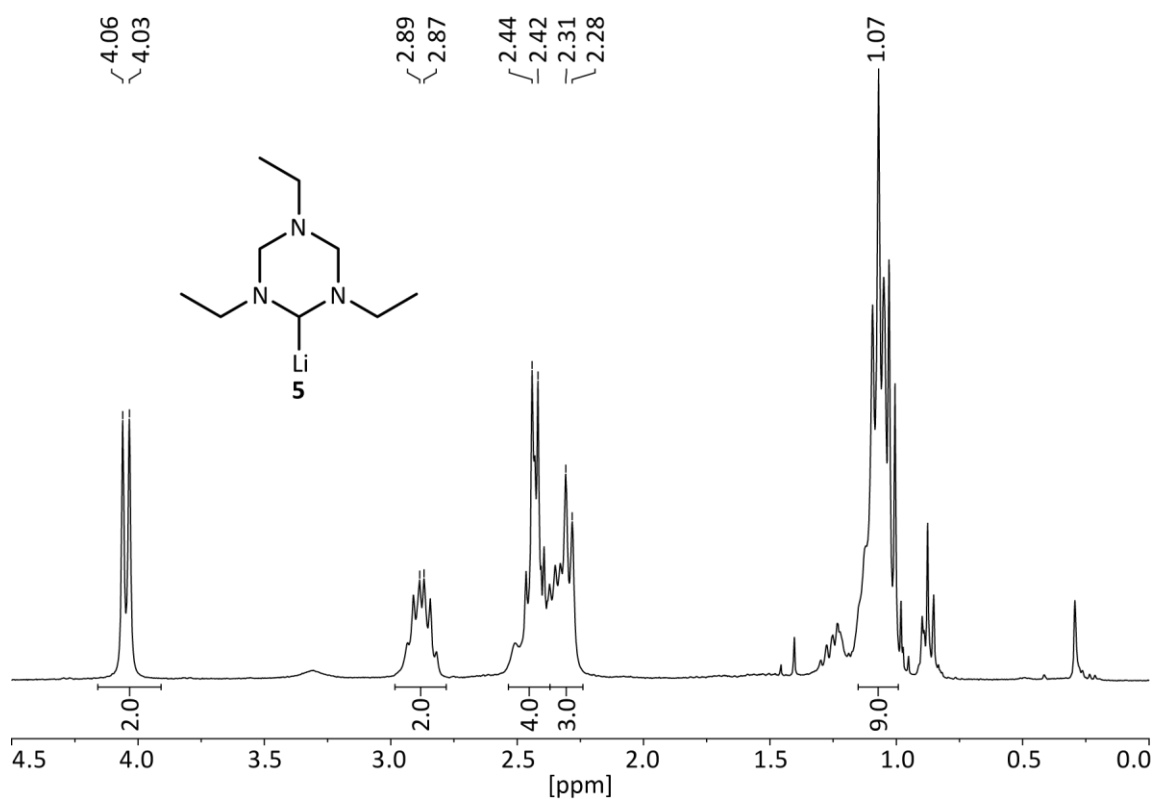


Abbildung D.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (**5**) in Benzol- d_6 .

Das Anfertigen eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **5** gestaltete sich schwierig, da die Verbindung bei Raumtemperatur in Lösung instabil ist und sich während der Messung zersetzt. Über ein HMQC-NMR-Experiment ist es jedoch gelungen, die Signale den entsprechenden Kohlenstoff-Atomen in Verbindung **5** zuzuordnen und von

denen der Zersetzungsprodukte zu unterscheiden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die lithiierte Methin-Einheit ein sehr breites Signal bei 95.4 ppm sowie für die beiden Methylen-Einheiten ein Signal bei 77.5 ppm. Dies ist mit den literaturbekannten ^{13}C -NMR-Daten des lithiierten TMTACs (δ [ppm] = 77.3 LiCH, 82.0 NCH₂N) unter Berücksichtigung des dort verwendeten Lösungsmittels THF-d₈ vergleichbar.^[34,118] Die Kohlenstoff-Atome der *N*-gebundenen Ethyl-Gruppen generieren Resonanzen bei 49.4 ppm und 47.5 ppm für die CH₂-Gruppen, sowie bei 13.2 ppm und 12.3 ppm für die CH₃-Gruppen. Die ^7Li -NMR-Spektroskopie liefert für Verbindung **5** eine Resonanz bei 1.49 ppm. Diese ist jedoch nicht mit den literaturbekannten Werten der Verbindung **2** (δ [ppm] = 0.67^[118] in THF-d₈, 1.08^[34] in Benzol-d₆/THF-d₈) vergleichbar, da die chemische Verschiebung durch die Koordinationszahl und somit vom Donor-Lösungsmittel THF stark beeinflusst wird.

Mechanismushypothesen

Der beste Weg, Verbindung **5** für Folgereaktionen zu generieren, ist durch Zutropfen von *t*-BuLi bei 0 °C und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur. Um den Mechanismus der Deprotonierung besser verstehen zu können, wurde versucht, Intermediate bei tiefen Temperaturen abzufangen. So fällt im ersten Moment beim Zutropfen von *t*-BuLi zu TETAC (**4**) bei -78 °C ein farbloser Feststoff aus, der sich bei dieser Temperatur auch isolieren und bei -30 °C im Vakuum trocknen und lagern lässt.

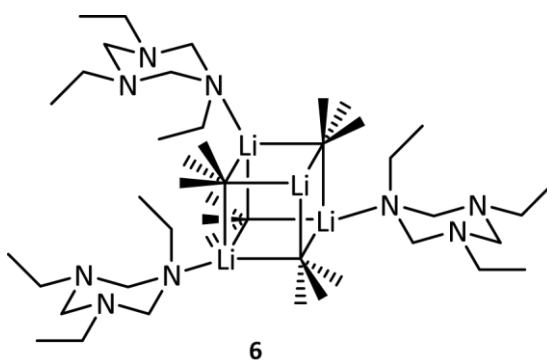


Abbildung D.3: Hypothetisches Addukt von drei TETAC-Molekülen an einem *tert*-Butyllithium-Tetramer.

Die bei -78 °C abgetrennte Lösung enthält ein Viertel der eingesetzten Verbindung **4**, die sich sauber und rückstandsfrei zurückgewinnen ließ. Daraus ergibt sich für den Feststoff eine formale Zusammensetzung von *t*-BuLi/TETAC 4:3 (wobei **4** auch teilweise schon zu **5** deprotoniert worden sein kann). Eine solche Zusammensetzung zeigt auch das bekannte Addukt von drei Molekülen TMTAC an einer tetrameren MeLi-Einheit, das von

INA KAMPS in ihrer Dissertation beschrieben wurde.^[34,54] Auch wenn der sterische Anspruch sowohl im *t*-BuLi als auch im TETAC gegenüber dem TMTAC-MeLi-Addukt deutlich größer ist, wird ein solches hypothetisches TETAC-*t*-BuLi-Addukt (**6**) in Abbildung D.3 gezeigt und stellt eine potenzielle Spezies dar, die den ersten Kontakt zwischen dem Substrat **4** und der oligomeren Alkyllithium-Einheit beschreibt. Aus der Literatur ist bekannt, dass kleinere Organolithium-Aggregate (z.B. Dimere) bei der Deprotonierung schneller reagieren als größere (z.B. Tetramere).^[119] So ist zu erwarten, dass in der Folge das Lithium-Aggregat aufbricht und sich Prä-Komplexe bilden, die nach dem CIPE-Konzept die Chemoselektivität der Deprotonierung bestimmen.^[27,117]

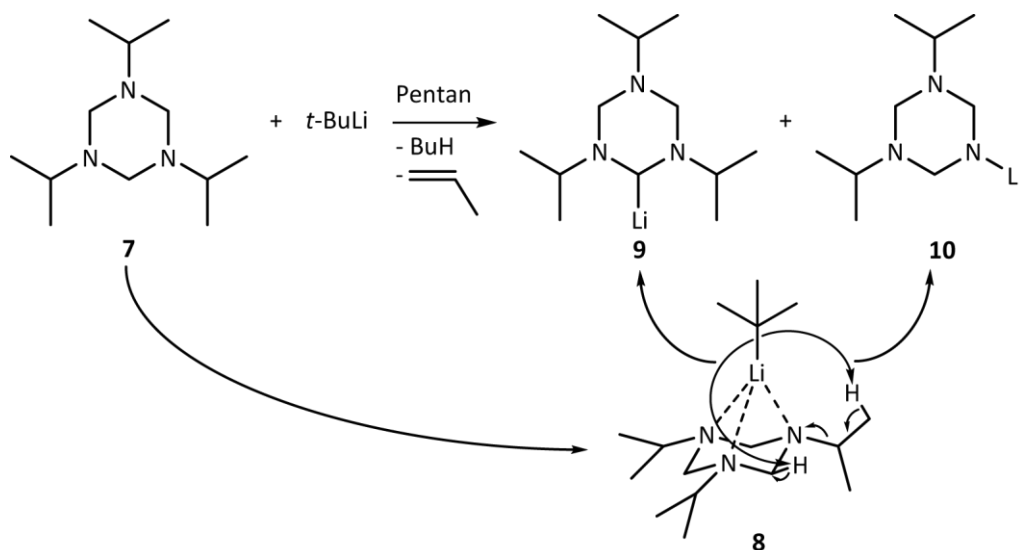
Das ¹H-NMR-Spektrum des bei -78 °C isolierten Feststoffes zeigt neben breiten Signalen, die aufgrund der chemischen Verschiebung und der Integrale Verbindung **5** zugeordnet werden (siehe oben), ein breites Singulett bei 1.43 ppm (*t*-BuLi) sowie ein Dublett bei 0.86 ppm und ein Decett (8 von 10 Linien sichtbar) bei 1.64 ppm, die 2-Methylpropan (Produkt der Deprotonierung mit *t*-BuLi) zugeordnet werden. Aus der Anwesenheit von 2-Methylpropan (Sdp. -11.7 °C) lassen sich im Wesentlichen zwei Dinge ableiten. Zum einen muss in dem Feststoff ein intermediäres *t*-BuLi-Addukt existieren, aus dem Verbindung **4** beim Lösen deprotoniert wurde. Zum anderen zeigt das Vorhandensein von 2-Methylpropan aber auch, dass dieses Addukt in Lösung nicht stabil ist, weshalb sich für die weitere Charakterisierung ein Großteil der gängigen spektroskopischen Methoden nicht anwenden lässt.

Die Elementaranalyse ergibt bei dem Feststoff eine Zusammensetzung von C = 61.38 %, H = 11.66 %, N = 18.70% und unter der Annahme, dass keine anderen Fremdelemente vorhanden sind, berechnet sich der Lithium-Anteil mit Li = 8.26 %. Dies weicht von der berechneten Zusammensetzung des Adduktes **6** (C = 67.07 %, H = 12.96 %, N = 16.37 %, Li = 3.60 %) ab. Der deutlich niedrigere Kohlenstoff-Wert so wie der zu hohe Stickstoff-Wert deuten darauf hin, dass eine teilweise deprotonierende Lithiierung der Verbindung **4** schon eingesetzt hat. Diese setzt 2-Methylpropan frei, und da dieses bei Raumtemperatur als Gas entweicht, werden die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte verringert und der Stickstoff-Wert erhöht. So lässt sich sagen, dass der bei -78 °C ausfallende Feststoff in seiner Zusammensetzung nicht aus dem reinen Addukt **6** besteht, sondern eine Mischung aus *t*-BuLi, dem Edukt **4** sowie Verbindung **5** ist.

Die Beobachtung des Reaktionsverlaufes mittels VT- ^7Li -NMR-Spektroskopie und damit das Verfolgen der verschiedenen Spezies im Reaktionsverlauf war jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen nicht möglich, so dass der vorgeschlagene Mechanismus eine Hypothese ohne weitere Belege bleiben muss.

1.3. Reaktion von 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan (TiPTAC) mit Butyllithium

Die Reaktion von 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan (**7**) mit *t*-BuLi in einem Verhältnis von 1:1 liefert bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ einen farblosen Feststoff, der sich im Gegensatz zur Lithiierung von **4** erst nach über einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur vollständig gelöst hat. Dies zeigt, dass die Reaktivität von Butyllithium gegenüber Verbindung **7** im Vergleich zu den Aminalen **1** und **4** deutlich gehemmt ist, und lässt sich auf den größeren sterischen Anspruch der Isopropyl-Gruppen zurückführen. Des Weiteren liefert die Reaktion von **7** mit *t*-BuLi kein einheitliches Reaktionsprodukt (Schema D.4), sondern eine Mischung unterschiedlicher Produkte, die jedoch nicht einzeln isoliert werden konnten.



Schema D.4: Reaktion von TiPTAC (**7**) mit *t*-BuLi über die hypothetische präkoordinierte Zwischenstufe **8** zu (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (**9**) und Lithium-3,5-diisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan-1-ylid (**10**).

Zur Identifizierung der unterschiedlichen Produkte wurden NMR-Spektren der Reaktionsmischung angefertigt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zu einem großen Teil noch Signale mit den entsprechenden Integralverhältnissen des Eduktes **7**, so dass sich sagen lässt, dass dieses nicht vollständig mit dem *t*-BuLi reagiert hat. Da jedoch kein Signal von

freiem *t*-BuLi vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Präkoordination des TAC-Systems und das lange Rühren bei Raumtemperatur die Zersetzung via LiH-Eliminierung des Lithiumalkyls beschleunigt haben.

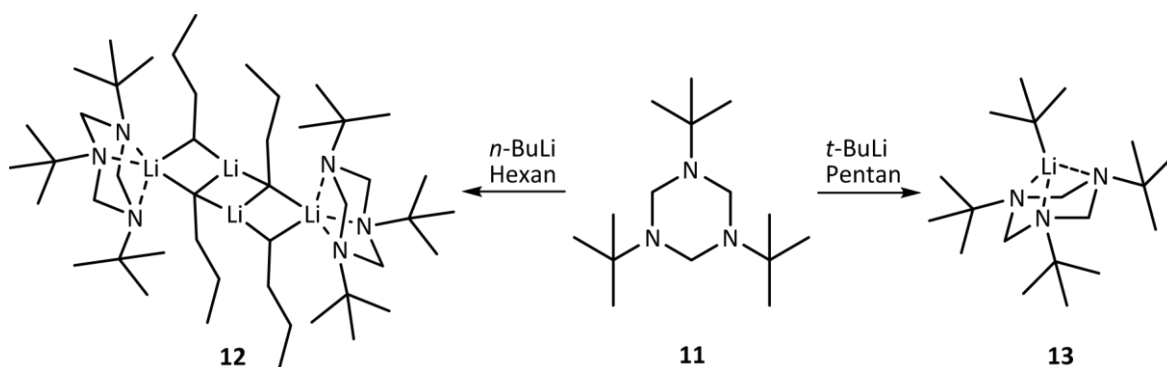
Als zweite Verbindung lässt sich in der Reaktionsmischung das erwartete Lithierungs-Produkt (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (**9**) identifizieren. Diese Verbindung wurde über eine alternative Syntheseroute dargestellt (Kapitel D3.2.1), und so das ¹H-NMR-Spektrum mit dem der Reaktionsmischung verglichen. Ein signifikantes Signal ist dabei das Dublett bei 4.10 ppm, das den Methylen-Protonen zugeordnet wird. Bei der reinen Verbindung **9** liegt dieses Dublett isoliert vor, während bei der Reaktionsmischung ein zweites Signal, und damit ein weiteres Lithierungs-Produkt zu sehen ist.

Zur Identifizierung wurden NMR-Proben mit H₂O und D₂O gequench und erneut ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Hier sind neben den erwarteten Signalen des TiPTACs zwei breite Signale im Bereich der Methylen-Protonen bei 3.64 und 3.57 ppm sowie ein Septett und ein Dublett bei 2.62 bzw. 0.91 ppm zu sehen. Die chemischen Verschiebungen und das Integralverhältnis von 4:2:2:12 lassen die Verbindung als 1H-3,5-Diisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan identifizieren, so dass als weiteres Lithierungs-Produkt das Lithium-3,5-diisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan-1-id (**10**) formuliert werden kann.

Dem Feststoff, der bei der Zugabe von *t*-BuLi zu TiPTAC ausfällt, wird in Analogie zur Lithierung der kleineren Homologen **1** und **4** eine präkoordinierte Form der Verbindung **7** mit einem *t*-BuLi-Fragment zugeschrieben. Die in Schema D.4 abgebildete Struktur des Komplexes **8** dient dabei lediglich zur Illustration der unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten aus einem Präkoordinat und wurde so nicht nachgewiesen. Aus dem hypothetischen Komplex **8** ist zum einen die Deprotonierung einer Methylen-Gruppe und damit die Generierung der beobachteten Verbindung **9** möglich. Auf der anderen Seite lassen sich Amine mit β -ständigen Protonen auch in dieser Position deprotonieren und liefern unter Olefin-Eliminierung die entsprechenden Lithiumamide. Auf diese Weise lässt sich die Bildung von Amid **10** erklären, das aus dem Präkoordinat **8** nach der Deprotonierung einer Isopropyl-Gruppe und unter Propen-Eliminierung generiert werden kann. Ein Beispiel für eine solche Amid-Synthese unter deprotonierender Olefin-Eliminierung liefert die von CARSTEN STROHMANN beschriebene Umsetzung von Tetraethylethyldiamin mit *t*-BuLi, das unter Ethen-Eliminierung das entsprechende Amid liefert.^[116]

1.4. Reaktion von 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexan (TtBuTAC) mit Butyllithium

Die Umsetzung von 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexan (**11**) mit *t*- oder *n*-BuLi liefert in beiden Fällen Addukte des Lithiumorganyls, die als farblose Feststoffe ausfallen. Im Gegensatz zu den leichteren Homologen kommt es hier in der Folge nicht zur Deprotonierung des Substrates, weder an einer Methylen-Gruppe noch an einer *N*-gebundenen Seitenkette (Schema D.5). Dies zeigt, dass die weitere Zunahme des sterischen Anspruchs *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen die Reaktivität der Lithiumorganyle weiter herabsetzt und die Stabilität der Addukte erhöht, wodurch [TtBuTAC·(*n*-BuLi)₂]₂ (**12**) und TtBuTAC·(*t*-BuLi) (**13**) isoliert und charakterisiert werden konnten.



Schema D.5: Reaktion von TtBuTAC (**11**) mit *n*-BuLi zum dimeren Addukt **12** und mit *t*-BuLi zum monomeren Addukt **13**.

1.4.1. Addukt von TtBuTAC mit *n*-Butyllithium

Kristallstrukturanalyse

Die Reaktion von *n*-BuLi mit Verbindung **11** liefert bei -78 °C und anschließendem Erwärmen auf 0 °C eine gelbe Lösung mit einem farblosen Niederschlag, in dem sich kleine Kristalle von Verbindung **12** befinden. Abbildung D.4 zeigt die Kristallstruktur von **12**, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Die Kristallstruktur weist ein Inversionszentrum auf, das in der Mitte des zentralen viergliedrigen Li(2)–C(20)–Li(2')–C(20')-Ringes liegt.

In der Kristallstruktur ist zu erkennen, dass im Addukt **12** zwei Moleküle *n*-BuLi pro TtBuTAC-Molekül gebunden sind, obwohl die Reagenzien im Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurden (Abbildung D.4). Ein vergleichbares Aggregat mit einer treppenförmigen (*n*-BuLi)₄-

Einheit wurde bislang nur von VIKTORIA H. GESSNER und CARSTEN STROHMANN am Beispiel des Adduktes $[(n\text{-BuLi})_2(R,R)\text{-TMCDA}]_2^a$ beschrieben.^[57] Im Gegensatz zur Verbindung **12** wurden dabei sowohl die Verbindung mit einer tetrameren $(\text{BuLi})_4$ -Einheit $[(n\text{-BuLi})_2(R,R)\text{-TMCDA}]_2$, als auch die Verbindung mit einer dimeren $(\text{BuLi})_2$ -Einheit $[n\text{-BuLi}(R,R)\text{-TMCDA}]_2$ gezielt durch den stöchiometrischen Einsatz der Edukte dargestellt. Daher lässt sich vermuten, dass es sich bei Verbindung **12** um eine intermediäre Verbindung handelt, die bei dem sukzessiven Abbau des hexameren $n\text{-BuLi}$ durchlaufen wird. Bei den gegebenen Bedingungen besitzt Verbindung **12** scheinbar eine besondere Kristallisationseigung und konnte sich so dem Reaktionsgemisch, und dem weiteren Abbau zum Dimer entziehen.

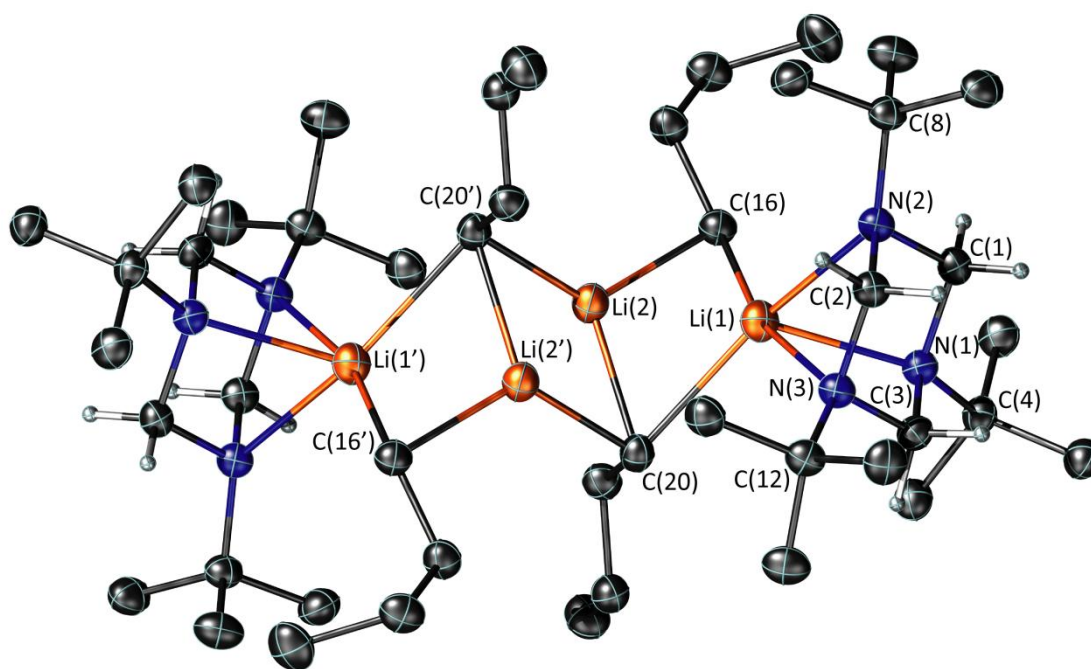


Abbildung D.4: Molekülstruktur von Verbindung **12**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind (mit Ausnahme der Methylen-Protonen) der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

In Verbindung **12** koordiniert das cyclische Aminal TtBuTAC mit drei Stickstoff-Atomen an das Lithium-Atom Li(1), das Teil des viergliedrigen Ringes Li(1)–C(16)–Li(2)–C(20) ist. Die Li–N-Bindungslängen variieren dabei zwischen Li(1)–N(1) mit 2.195(3) Å über Li(1)–N(2) mit 2.354(2) Å bis zu Li(1)–N(3) mit 2.454(2) Å sehr stark, so dass das Lithium-Atom nicht zentral über dem Ring positioniert ist, sondern zum Stickstoff-Atom N(1) hin

a $(R,R)\text{-TMCDA} = (1R,2R)\text{-}N,N,N',N'\text{-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin}$

verschoben ist (Abbildung D.5). Dies ist auf die zweizählige geometrische Anordnung des $(\text{BuLi})_2$ -Frakmentes zurückzuführen, so dass die beiden *n*-Butyl-Gruppen bei der Koordination des Lithium-Atoms an die TtBuTAC-Einheit dem sterischen Anspruch der *N*-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppen ausweichen müssen. Die *n*-Butyl-Gruppen werden dadurch zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen positioniert und so die unterschiedlichen Li–N-Bindungslängen hervorgerufen.

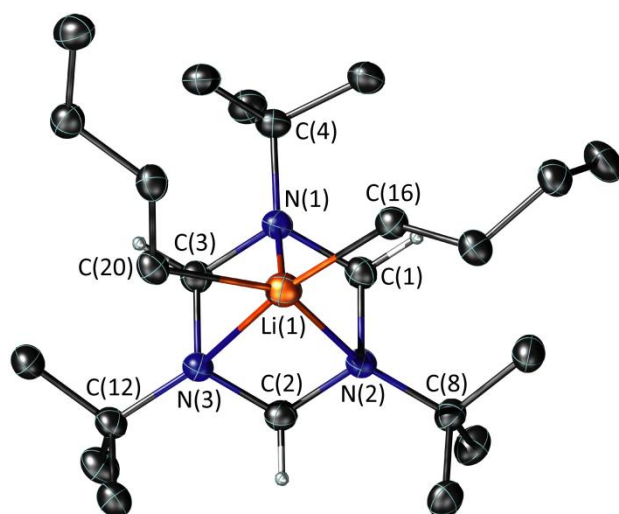


Abbildung D.5: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **12** mit Blickrichtung vom Lithium-Atom auf den TtBuTAC-Liganden.

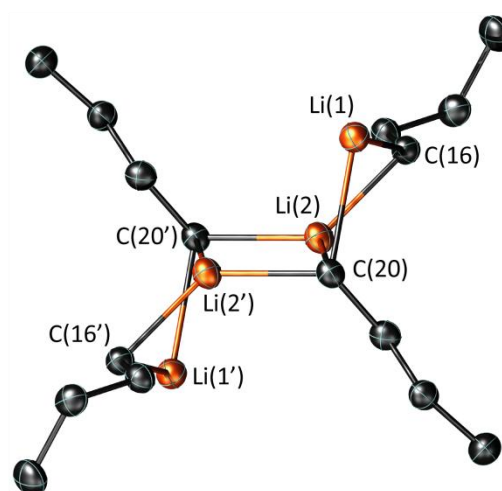


Abbildung D.6: $(\text{BuLi})_4$ -Einheit aus der Molekülstruktur von Verbindung **12** mit dem Inversionszentrum im zentralen Li(2)–C(20)–Li(2')–C(20')-Ring.

Die beiden TtBuTAC-Moleküle in Verbindung **12** werden durch eine $(\text{BuLi})_4$ -Einheit miteinander verbunden, die aus drei viergliedrigen Ringen aufgebaut ist (Abbildung D.6). Die Butyl-Gruppen mit den Kohlenstoff-Atomen C(20) und C(20') binden an drei Lithium-Atome, während die Kohlenstoff-Atome C(16) und C(16') nur zwei Li–C-Bindungen aufweisen. Das Gleiche gilt für die Lithium-Atome, bei denen Li(1) zwei *n*-Butyl-Gruppen binden, während Li(2) Bindungen zu drei Kohlenstoff-Atomen ausbleibt. Die Li–C-Bindungslängen sind am Stickstoff-gebundenen Lithium-Atom aufgrund der donierten Elektronendichte signifikant länger (Li(1)–C(16) 2.274(3) Å, Li(1)–C(20) 2.378(3) Å) als die zu dem reinen Cluster-Lithium-Atom (Li(2)–C(16) 2.131(3) Å, Li(2)–C(20) 2.184(3) Å, Li(2)–C(20') 2.199(3) Å). Dabei sind die längeren Li–C-Abstände mit denen einer dimeren $(n\text{-BuLi})_2$ -Einheit vergleichbar, wie sie in der von CARSTEN STROHMANN beschriebenen Struktur des $[n\text{-BuLi}(R,R)\text{-TMCD}A]_2$ existieren,^[57] während die kürzeren Li–C-Abstände mit der Bindungssituation im $(n\text{-BuLi})_6$ vergleichbar sind.^[39]

Der mittlere Li(2)–C(20)–Li(2′)–C(20′)–Ring in **12** besitzt eine symmetrisch aufgebaute planare Struktur (Winkelsumme 360.0(4)°). Dabei sind die Bindungswinkel an den Kohlenstoff-Atomen (67.1(1)°) deutlich kleiner als die an den Lithium-Atomen (112.9(1)°). Die äußeren beiden viergliedrigen Ringe sind aufgrund des Inversionszentrums zueinander auch symmetrisch, in sich jedoch höchst unsymmetrisch und verdreht (Winkelsumme 339.2(4)°). Die beiden Lithium-Lithium-Abstände sind mit Li(1)–Li(2) 2.432(3) Å und Li(2)–Li(2′) 2.421(4) Å trotz des deutlichen Unterschiedes in der Geometrie der viergliedrigen Ringe erstaunlich ähnlich und liegen im Bereich der kurzen Li–Li-Abstände des hexameren *n*-Butyllithiums.^[39]

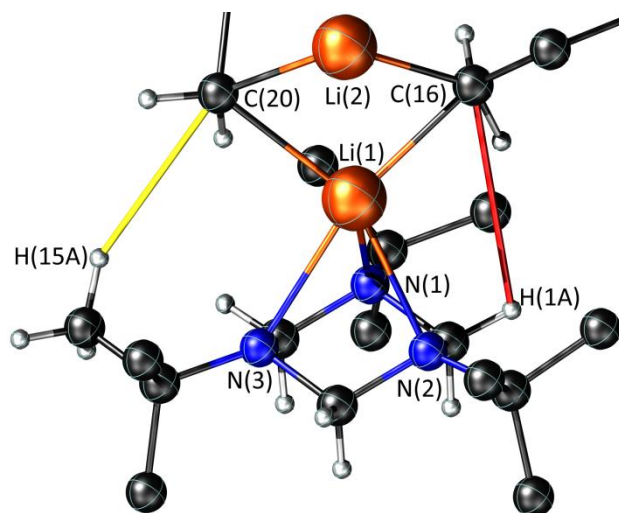


Abbildung D.7: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **12**. Hervorgehoben sind die Atomabstände C(20)–H(15A) (gelb) und C(16)–H(1A) (rot) um die Position einer möglichen Deprotonierung gemäß dem CIPE-Konzept anzudeuten.

Im Hinblick auf eine mögliche Deprotonierung von TtBuTAC sind in Verbindung **12** die Atomabstände zwischen den carbanionischen Kohlenstoff-Atomen der Butyl-Gruppen und den Protonen im TtBuTAC von Interesse. Dabei ist zu beachten, dass im Allgemeinen die Deprotonierung eingeleitet werden kann, wenn die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien unterschritten wird ($r(\text{C}) = 1.7 \text{ \AA}$, $r(\text{H}) = 1.4 \text{ \AA}$).^[120] Die leichteren Homologen TMTAC und TETAC wurden nur in der Methylen-Position deprotoniert, während beim TIPTAC zusätzlich eine Deprotonierung einer Isopropyl-Gruppe beobachtet werden kann. Die Analyse der in **12** dafür in Frage kommenden Abstände zwischen Carbanionen und Protonen liefert als kürzeste Distanz C(20)⋯H(15A) (gelb markiert) mit 2.91 Å, wobei das Proton von einer *N*-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe stammt (Abbildung D.7). Eine Depro-

tonierung konnte jedoch trotz der Unterschreitung der VAN-DER-WAALS-Radiensumme von 3.1 Å nicht beobachtet werden. Der kürzeste Abstand zu einem Methylen-Proton wurde bei C(16)···H(1A) (rot markiert) lokalisiert und ist mit 3.52 Å deutlich länger als der Abstand C(20)···H(15A), was die abschirmende Wirkung der *tert*-Butyl-Gruppen unterstreicht. Eine Deprotonierung ist an der Methylen-Position beim TtBuTAC aufgrund der deutlichen Überschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien nicht zu erwarten.

Spektroskopische Charakterisierung

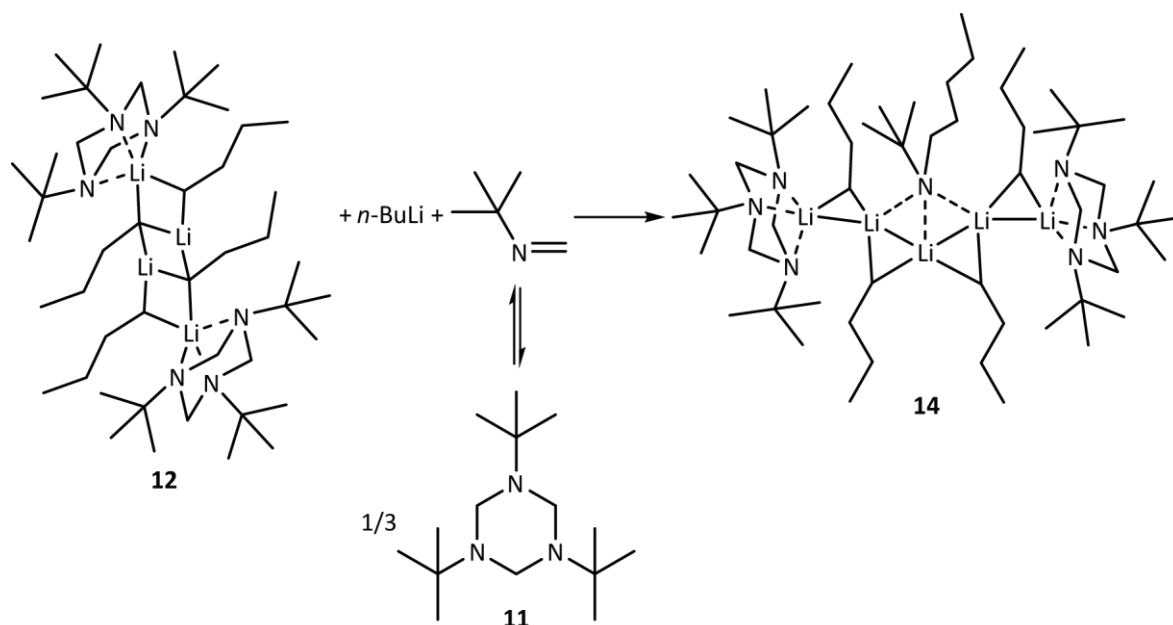
Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **12** zeigt bei 1.94 ppm, 1.76 ppm, 1.25 ppm und -0.43 ppm einen Satz von Signalen mit den entsprechenden relativen Integralen für die *n*-Butyl-Gruppen. Dies zeigt, dass die in der Festkörperstruktur unterschiedlichen *n*-Butyl-Gruppen dynamisch gebunden sind und untereinander austauschen. Das TtBuTAC generiert ein sehr breites Signal bei 3.40 ppm für die Methylen-Protonen und ein scharfes Singulett bei 0.96 ppm. Aus den Integralen ergibt sich ein Verhältnis von zwei *n*-Butyl-Gruppen pro TtBuTAC-Einheit, was dem Bild der Kristallstrukturanalyse entspricht.

Die farblose Lösung von Verbindung **12** in trockenem Benzol- d_6 verfärbt bei Raumtemperatur innerhalb von ein bis zwei Stunden zu einer gelb-orangen Lösung. Dies spricht für eine Zersetzung des *n*-BuLi-Adduktes, und macht sich spektroskopisch dadurch bemerkbar, dass kein sauberes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **12** gemessen werden konnte. Mittels eines HMQC-NMR-Experimentes, welches für die Messung eine kürzere Zeit benötigt als ein ^{13}C -NMR-Spektrum, ließen sich jedoch alle sieben erwarteten Signale zuordnen. So liefert das TtBuTAC drei Signale bei 65.0, 53.3 und 26.3 ppm, die der Reihe nach dem quartären Kohlenstoff-Atom, den Methylen-Gruppen bzw. den Methyl-Gruppen zugeordnet werden. Die *n*-Butyl-Gruppen liefern vier Signale, wobei das Signal bei 11.4 ppm, das der *Li*-gebundenen CH_2 -Gruppe zugeordnet wird, nur im Korrelationsspektrum zu sehen ist. Im ^7Li -NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal bei 2.60 ppm zu erkennen, welches damit gegenüber dem Signal des *n*-BuLi-Hexamers (2.43 ppm) leicht Tieffeld-verschoben ist.

Amid-Bildung

TtBuTAC wurde mit einem Äquivalent *n*-BuLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt, wobei sich Verbindung **12** als farbloser Feststoff bildet. Die Reaktionsmischung wurde anschließend

auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich der Feststoff fast vollständig löste. Aus dem Filtrat konnten bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle der Form $[\text{TtBuTAC-Li}(\mu\text{-}n\text{-Bu})]_2[\text{Li}_3(n\text{-Bu})_2\text{N}(t\text{-Bu})(n\text{-Pent})]$ (**14**) gewonnen werden (Schema D.6).



Schema D.6: Bildung von $[\text{TtBuTAC-Li}(\mu\text{-}n\text{-Bu})]_2[\text{Li}_3(n\text{-Bu})_2\text{N}(t\text{-Bu})(n\text{-Pent})]$ (**14**) aus einer Reaktionsmischung von TtBuTAC und $n\text{-BuLi}$.

Die Bildung von **14** lässt sich durch eine Gleichgewichts-Verschiebung des trimeren TtBuTAC zum monomeren *N-tert*-Butylimin erklären. Dabei entsteht unter Addition von $n\text{-BuLi}$ aus dem Imin das Lithium-*tert*-butylpentylamid, welches bei der Bildung von **14** in ein tetramere $n\text{-BuLi}$ -Einheit von Verbindung **12** insertiert. Das Reaktionsverhalten der Bildung monomerer Imine aus einem trimeren TAC-System wurde ebenfalls von BENJAMIN HELLMANN und INA KAMPS bei der Reaktion von lithiertem TMTAC mit Cp_2YCl oder $(t\text{-Bu})_2\text{GaCl}$ beobachtet.^[121] Dabei handelte es sich in beiden Fällen um sperrig substituierte Metall-Atome, während bei **14** die sterische Induktion dieser Monomerisierung vom TAC-System ausgeht. Über den genauen Mechanismus oder die Bedingungen, bei denen das Gleichgewicht in Richtung des Imins verschoben wird, kann hier jedoch keine genauere Aussage getroffen werden.

Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur ist in Abbildung D.8 gezeigt. Die Struktur der ehemals tetrameren $n\text{-BuLi}$ -Einheit aus Verbindung **12** ist noch erkennbar. Hier liegen jedoch komplett neue und veränderte Bindungsverhältnisse vor. Die zentrale Einheit ist

dabei das $[\text{Li}_3(n\text{-Bu})_2\text{N}(t\text{-Bu})(n\text{-Pent})]$ -Fragment, an das jeweils über eine verbrückende Butyl-Gruppe die beiden $[\text{TtBuTAC-Li-}n\text{-Bu}]$ -Fragmente gebunden sind.

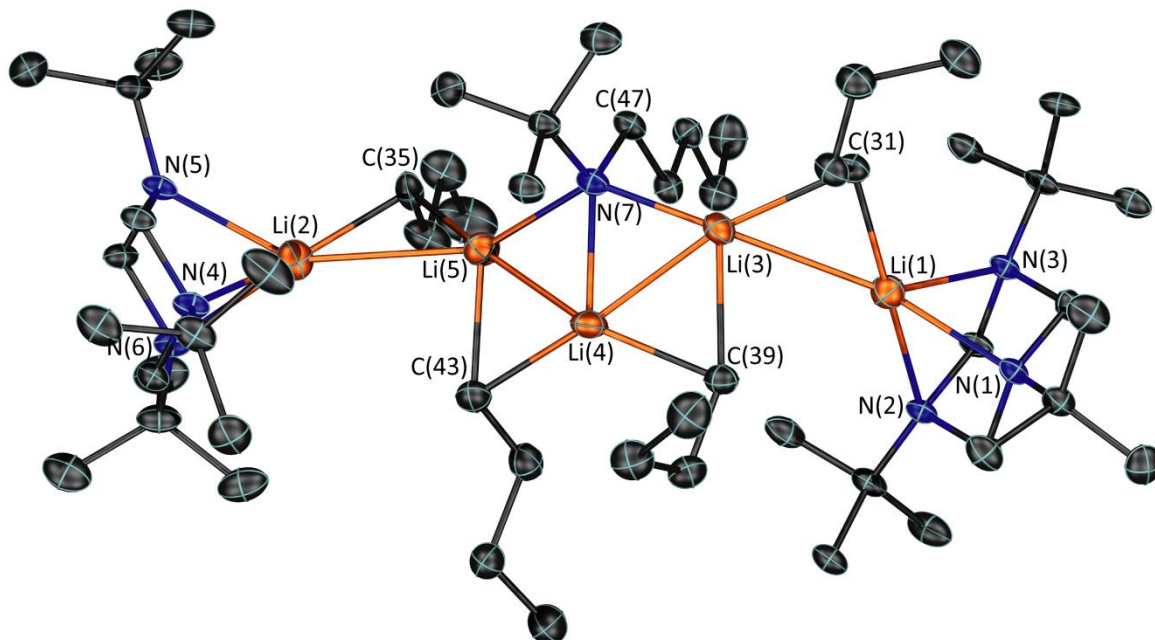


Abbildung D.8 Molekülstruktur von Verbindung **14**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

In Verbindung **14** koordinieren die TtBuTAC-Einheiten jeweils mit drei Stickstoff-Atomen an ein Lithium-Atom. Dabei ist eine Einheit wie in Verbindung **12** komplett unsymmetrisch, mit einer kurzen, einer mittleren und einer langen Li–N-Bindung gebunden (N(1), N(3) und N(2) jeweils zu Li(1) mit 2.158(6), 2.259(6) und 2.345(7) Å), während die zweite Einheit etwas symmetrischer mit zwei gleichen und einem verkürzten Li–N-Abstand bindet (N(4), N(6) und N(5) jeweils zu Li(2) mit 2.238(6), 2.239(7) und 2.192(7) Å). Die TAC-koordinierten Lithium-Atome werden in Verbindung **14** im Gegensatz zu Verbindung **12** nur über eine verbrückende Butyl-Gruppe an das zentrale Fragment gebunden. Die Li–C-Bindungen sind dabei mit Li(1)–C(31) 2.162(7) und Li(2)–C(35) 2.093(7) Å deutlich kürzer und die Li–Li-Abstände deutlich länger (Li(1)–Li(3) 2.717(8) und Li(2)–Li(5) 2.825(9) Å) als die entsprechenden Bindungen in Verbindung **12**.

Das zentrale $[\text{Li}_3(n\text{-Bu})_2\text{N}(t\text{-Bu})(n\text{-Pent})]$ -Fragment der Verbindung **14** ist in Abbildung D.9 dargestellt und kann als Produkt einer Insertion eines Lithiumamids in eine $(n\text{-BuLi})_2$ -Einheit angesehen werden. Die darin befindliche Li_3N -Einheit ist ein relativ flaches Gebilde, so dass die vier Atome mit einem Li(3)–Li(4)–N(7)–Li(5)-Torsionswinkel

von $161.6(1)^\circ$ aus der Ebene verkippt sind. Der Koordinationspolyeder am Stickstoff-Atom kann als sehr stark verzerrte trigonale Bipyramide angesehen werden. So befinden sich Li(3) und Li(5) in den axialen Positionen und bringen durch den Li(3)–N(7)–Li(5)-Winkel von $133.7(3)^\circ$ die Verzerrung zum Ausdruck. Insgesamt existieren am amidischen Stickstoff-Atom ein längerer und zwei kürzere Li–N-Abstände (Li(5), Li(4) und Li(3) jeweils zu N(7) mit $2.189(7)$, $2.065(6)$ und $2.088(6)$ Å), wobei der längere Abstand in etwa in der Größenordnung eines koordinierten tertiären Amins liegt [vgl. N(5)–Li(2) und N(1)–Li(1)].

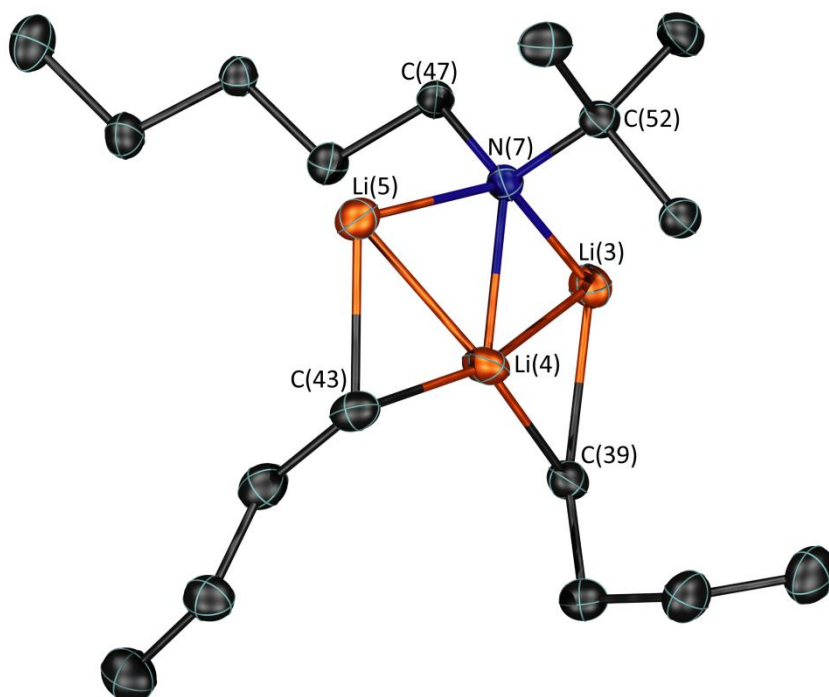


Abbildung D.9: $[\text{Li}_3(n\text{-Bu})_2\text{N}(t\text{-Bu})(n\text{-Pent})]$ -Fragment aus der Molekülstruktur von Verbindung **14**.

Die Li–C-Bindungslängen im $[\text{Li}_3(n\text{-Bu})_2\text{N}(t\text{-Bu})(n\text{-Pent})]$ -Fragment bewegen sich zwischen $2.159(7)$ Å und $2.195(7)$ Å und sind damit etwas länger als der Mittelwert der kurzen Li–C-Bindungslänge im hexameren $(n\text{-BuLi})_6$ (2.159 Å).^[39] Die Li–Li-Abstände dagegen sind mit $2.362(8)$ Å und $2.381(8)$ Å etwas kürzer als der Mittelwert der kurzen Li–Li-Abstände im hexameren $(n\text{-BuLi})_6$ (2.429 Å).

1.4.2. Addukt von TtBuTAC mit *tert*-Butyllithium

Kristallstrukturanalyse

Die Reaktion von *t*-BuLi mit Verbindung **11** liefert eine farblose Suspension, aus der Verbindung **13** als farbloser Feststoff erhalten wurde. Zur Kristallisation wurde eine

Lösung von **11** in Pentan bei -196 °C eingefroren und vorsichtig mit einer *t*-BuLi-Lösung, ebenfalls in Pentan, überschichtet. Das langsame Auftauen der Mischung bei -80 °C generiert durch eine diffusionsgesteuerte langsame Vermischung der Reaktanden Kristalle des monomeren *t*-BuLi-Adduktes **13** (Abbildung D.10). Verbindung **13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Vergleichbare monomere Addukte von *t*-BuLi sind äußerst selten und Kristallstrukturen nur von zwei weiteren Vertretern aus dem Arbeitskreis um CARSTEN STROHMANN mit den Liganden (–)-Spartein und (*R,R*)-TMCDA bekannt.^[58,59]

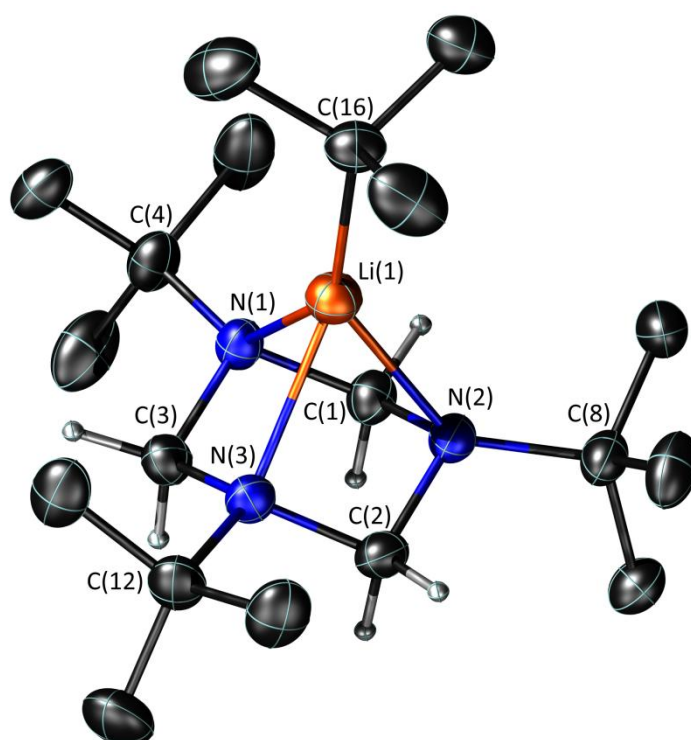


Abbildung D.10: Molekülstruktur von Verbindung **13**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind (mit Ausnahme der Methylen-Protonen) der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Im Gegensatz zum *n*-BuLi-Addukt **12** besitzen in Verbindung **13** sowohl das *t*-BuLi-Fragment als auch der TtBuTAC-Ligand C_3 -Symmetrie. Dadurch können die Methyl-Gruppen der *t*-BuLi-Einheit und die *N*-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppen in gestaffelter Konformation zueinander stehen, so dass sich das Lithium-Atom mittig über dem cyclischen Aminal positionieren kann. Die Li–N-Bindungslängen in **13** (Li(1)–N(1) 2.173(2), Li(1)–N(2) 2.178(2), Li(1)–N(3) 2.104(2) Å) variieren deutlich weniger und sind ausnahmslos kürzer als in der *n*-BuLi-Verbindung **12**. Dies ist auf die kleinere Koordinationszahl des

Lithium-Atoms in Verbindung **13** (KZ = 4) gegenüber der in **12** (KZ = 5) zurückzuführen. Durch die kleinere Koordinationszahl wird weniger Elektronendichte auf das Lithium-Atom doniert und die einzelnen Bindungen werden kürzer. Dieser Trend lässt sich beim Vergleich mit den bidentaten *t*-BuLi-Addukten von CARSTEN STROHMANN fortsetzen, bei denen die Koordinationszahl drei am Lithium-Atom eine weitere Verkürzung der Li–N-Bindungslängen (2.062(3) und 2.062(3) Å in (–)-Sparte-in-*t*-BuLi, 2.055(11) und 2.086(15) Å in (*R,R*)-TMCDA-*t*-BuLi) bewirkt.^[58,59]

Die Korrelation zwischen Bindungslänge und Koordinationszahl lässt sich bei der Betrachtung von Lithium-Kohlenstoff-Abständen so nicht fortsetzen. In Verbindung **13** beträgt die Li–C-Bindungslänge an dem vierfach koordinierten Lithium-Atom Li(1)–C(16) 2.083(2) Å und liegt damit zwischen den literaturbekannten Bindungslängen der dreifach koordinierten Lithium-Atome (2.114(4) Å in (–)-Sparte-in-*t*-BuLi, 2.064(15) Å in (*R,R*)-TMCDA-*t*-BuLi). Verglichen mit der tetrameren (*n*-BuLi)₄-Einheit in Verbindung **12** sind die Li–C-Bindungslängen in den monomeren *t*-BuLi-Addukten deutlich kürzer.

Bei Verbindung **12** wurden C···H-Abstände von carbanionischen Kohlenstoff-Atomen der *n*-Butyl-Gruppen und den Protonen im TtBuTAC im Hinblick auf eine mögliche Deprotonierung betrachtet. Dies soll nun mit den C···H-Abständen in Verbindung **13** verglichen werden. Die C···H-Abstände der Methylen-Protonen zu dem carbanionischen Kohlenstoff-Atom der *t*-BuLi-Einheit sind mit 4.57 Å, 4.59 Å und 4.79 Å deutlich größer als in der *n*-BuLi-Verbindung **12** (3.52 Å) und damit auch größer als die VAN-DER-WAALS-Radiensumme (3.1 Å), so dass eine Deprotonierung hier nicht erwartet werden kann. Auch die C···H-Abstände des Carbanions zu den Protonen der *N*-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppen sind in Verbindung **13** größer (kürzester Abstand 3.52 Å) als in der *n*-BuLi-Verbindung **12** (2.91 Å), so dass auch hier keine Deprotonierung erwartet werden kann. Dies erklärt auch die hohe Stabilität des monomeren *t*-BuLi-Adduktes.

Spektroskopische Charakterisierung

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13** zeigt für den Liganden aufgrund der Koordination an das Lithium-Atom diastereotope Methylen-Protonen und somit zwei Dubletts bei 4.10 und 2.52 ppm, sowie ein Singulett bei 1.76 ppm für die *t*-BuLi-Einheit und ein Singulett bei 0.90 ppm für die *N*-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppen (Abbildung D.11). Die relativen Integralverhältnisse entsprechen mit 3:3:9:27 den Erwartungen.

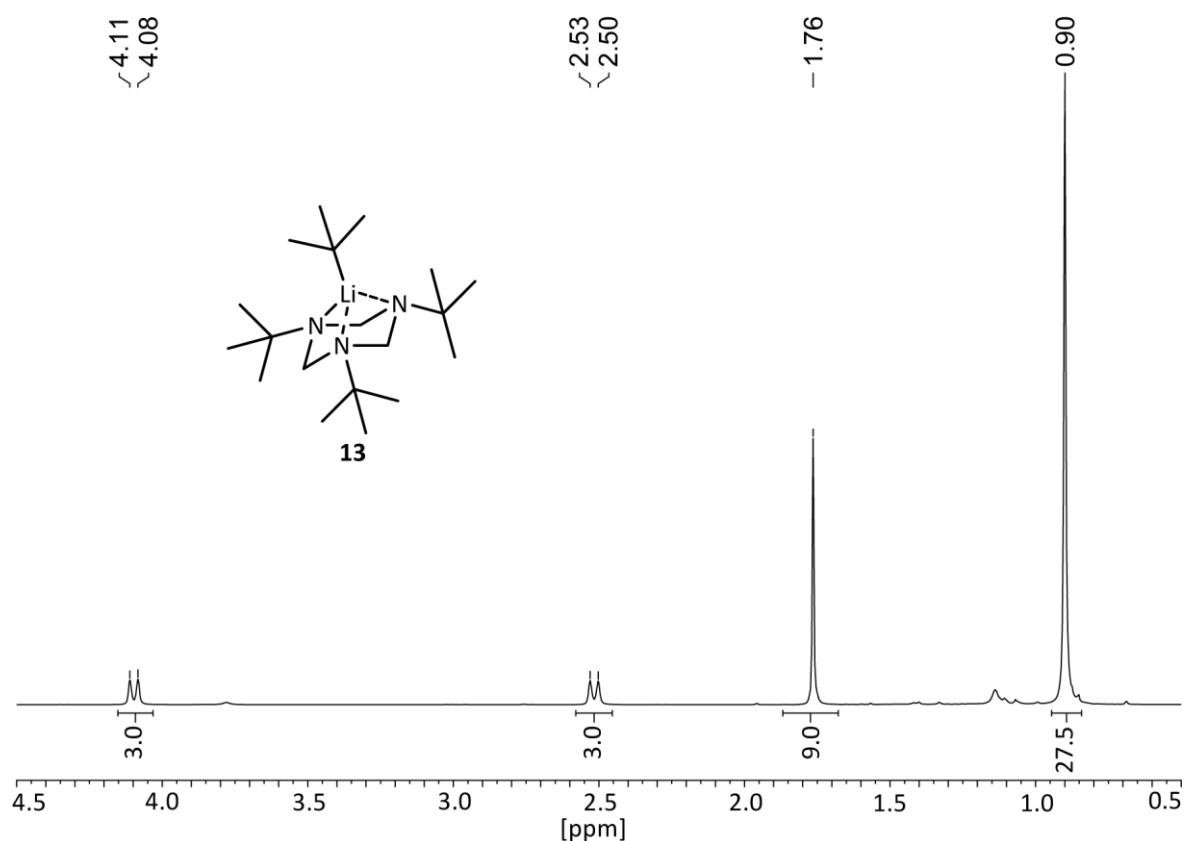


Abbildung D.11: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13** in Benzol- d_6 .

Bei dem Anfertigen der ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **13** ergaben sich die gleichen Probleme, wie sie schon für Verbindung **12** diskutiert wurden. Auch hier konnten nur mittels HMQC- und HMBC-NMR-Experimenten die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoff-Atome in Verbindung **13** detektiert werden. Ein sauberes ^{13}C -NMR-Spektrum konnte jedoch nicht erhalten werden. So wurde die chemische Verschiebung des *Li*-gebundenen quartären Kohlenstoff-Atoms der monomeren *t*-BuLi-Einheit im HMBC-NMR-Spektrum durch die Kopplung zu den Protonen der CH_3 -Gruppen mit 17.7 ppm bestimmt. Ein Vergleichswert ist dabei in der Literatur noch nicht bekannt. Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 2.67 ppm und ist damit gegenüber dem *t*-BuLi-Tetramer (1.42 ppm) und auch gegenüber dem monomeren *t*-BuLi(-)-Sparteine-Addukt (1.5 ppm)^[59] Tieffeldverschoben.

2. Reaktionsverhalten von Calcium-bis(tetraethylaluminat)

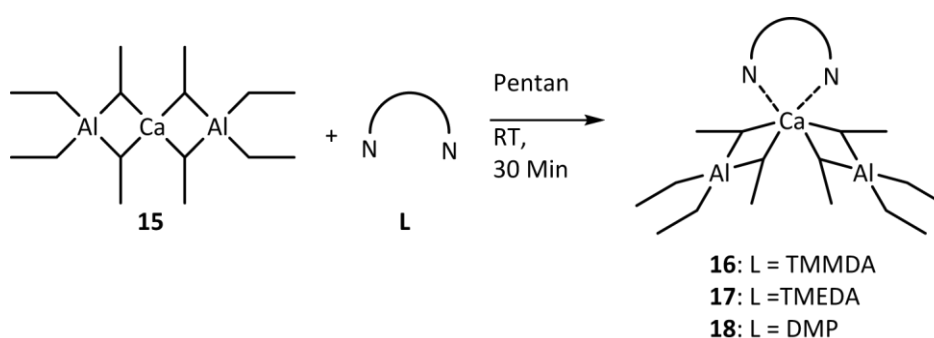
In Kapitel D1 – Deprotonierende Lithiierung cyclischer Aminale – konnte gezeigt werden, dass der zunehmende sterische Anspruch *N*-gebundener Alkyl-Gruppen an cyclischen Aminalen nicht zur Deprotonierung sondern zur Komplexbildung hochreaktiver Lithiumalkyle führt. Die Komplexbildung von solchen *N*-Donor-Liganden an reaktiven Organometall-Fragmenten soll in diesem Kapitel noch einmal aufgegriffen werden. Dazu wurde die Umsetzung des bimetallischen Reagenzes Calcium-bis(tetraethylaluminat) (**15**) mit tertiären Aminen untersucht. Ohne den Ergebnissen vorzugreifen, bestehen bei den Umsetzungen die Möglichkeiten einer deprotonierenden Metallierung des Liganden, wie sie bei den Lithiumorganyle aufzutreten, oder der Deprotonierung innerhalb der Aluminat-Einheiten, wie sie bei den Tris(tetramethyl)aluminaten der Seltenen Erden zu beobachten sind.^[33,36,38,113,115,116,122] In beiden Fällen wird die Reaktion von der Koordination des Liganden eingeleitet. Bei Reaktion des Calciumaluminates **15** mit *N*-Donor-Liganden bleibt die Reaktion auf der Komplex-Stufe stehen, so dass diese hier genauer untersucht werden können.

Das Aluminat **15** wurde mit seinen Eigenschaften im Kenntnisstand eingehend vorgestellt (C2 - Organometallchemie des Calciums), so dass sich hier der Fokus auf die Komplexbildung richten soll. In den ersten beiden Abschnitten werden die Komplexe mit bidentaten und tridentaten *N*-Donor-Liganden vorgestellt und im dritten Abschnitt die intramolekulare Dynamik dieser Komplexe beschrieben. Der letzte Abschnitt in diesem Kapitel handelt von der Deprotonierung sekundärer Amine mit dem Aluminat **15** und den dabei entstehenden Amiden.

2.1. Reaktionen mit bidentaten *N*-Donor-Liganden

Das Calciumaluminat **15** wurde mit den bidentaten *N*-Donor-Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA), *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und *N,N'*-Dimethylpiperazin (DMP) zur Reaktion gebracht (Schema D.7). Dazu wurde eine Lösung des Aluminats **15** in Pentan vorgelegt und bei Raumtemperatur ein Äquivalent des

Liganden in Pentan zugetropft. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Produkte fielen dabei als farblose Feststoffe aus und wurden nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur durch Abfiltrieren isoliert. Die so erhaltenen Addukte $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMMDA})]$ (**16**), $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMEDA})]$ (**17**) und $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{DMP})]$ (**18**) lassen sich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht mehr lösen, in aromatischen Lösungsmittel dagegen sind sie recht gut löslich. Daher konnten für die NMR-Spektroskopie Lösungen in Benzol- d_6 hergestellt und für die Kristallstrukturanalyse die farblosen Produkte in wenig Toluol gelöst und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert werden.



Schema D.7: Reaktion von $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ (**15**) mit TMMDA, TMEDA oder DMP zu $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMMDA})]$ (**16**), $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMEDA})]$ (**17**) und $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{DMP})]$ (**18**).

2.1.1. (*N,N,N',N'*-Tetramethylmethylen-diamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (**16**)

Kristallstrukturanalyse

Verbindung **16** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung D.12). Das Calcium-Atom weist dabei zwei Bindungen zu den Stickstoff-Atomen des *N*-Donor-Liganden TMMDA sowie je zwei Bindungen zu Kohlenstoff-Atomen der beiden Aluminat-Einheiten auf. Damit besitzt das Calcium-Atom die Koordinationszahl sechs bei einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie des Koordinationspolyeders mit Bindungswinkeln von $\text{C}(11)\text{-Ca}(1)\text{-C}(1)$ $166.1(1)^\circ$, $\text{N}(1)\text{-Ca}(1)\text{-C}(9)$ $146.3(1)^\circ$ und $\text{N}(2)\text{-Ca}(1)\text{-C}(3)$ $160.2(1)^\circ$.

Der koordinierte TMMDA-Ligand bildet mit dem Calcium-Atom einen viergliedrigen Ring bei Ca-N-Bindungslängen von $\text{Ca}(1)\text{-N}(2)$ $2.537(1)$ bzw. $\text{Ca}(1)\text{-N}(1)$ $2.567(1)$ Å. Die *N-N*-verbrückende Methyleneinheit ist zur $\text{Ca}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$ -Ebene abgewinkelt, so dass ein $\text{Ca}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)\text{-C}(19)$ -Torsionswinkel von $151.6(1)^\circ$ entsteht.

Dadurch wird die Winkelsumme des viergliedrigen Ringes auf $353.0(3)^\circ$ gegenüber den 360° einer planaren Anordnung reduziert. Der kleine $N(2)\text{--Ca}(1)\text{--N}(1)$ -Winkel von $56.7(1)^\circ$ bewirkt dabei die Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders am Calcium-Atom. Im Gegensatz dazu weicht der $N(1)\text{--C}(19)\text{--N}(2)$ -Bindungswinkel im TMDMA-Liganden mit $110.0(1)^\circ$ nur unwesentlich vom optimalen Tetraederwinkel ab und zeigt damit, dass der Ligand an sich durch die Koordination nicht verzerrt wird. Dies verdeutlicht, dass sich das Calcium-Atom wie eine geladene Kugel verhält, an der die Liganden über rein elektrostatische Wechselwirkungen ohne Vorzugsrichtung binden. Die Geometrie am Calcium-Atom ist dabei allein auf den sterischen Anspruch und die innere Gestalt der Liganden zurückzuführen.

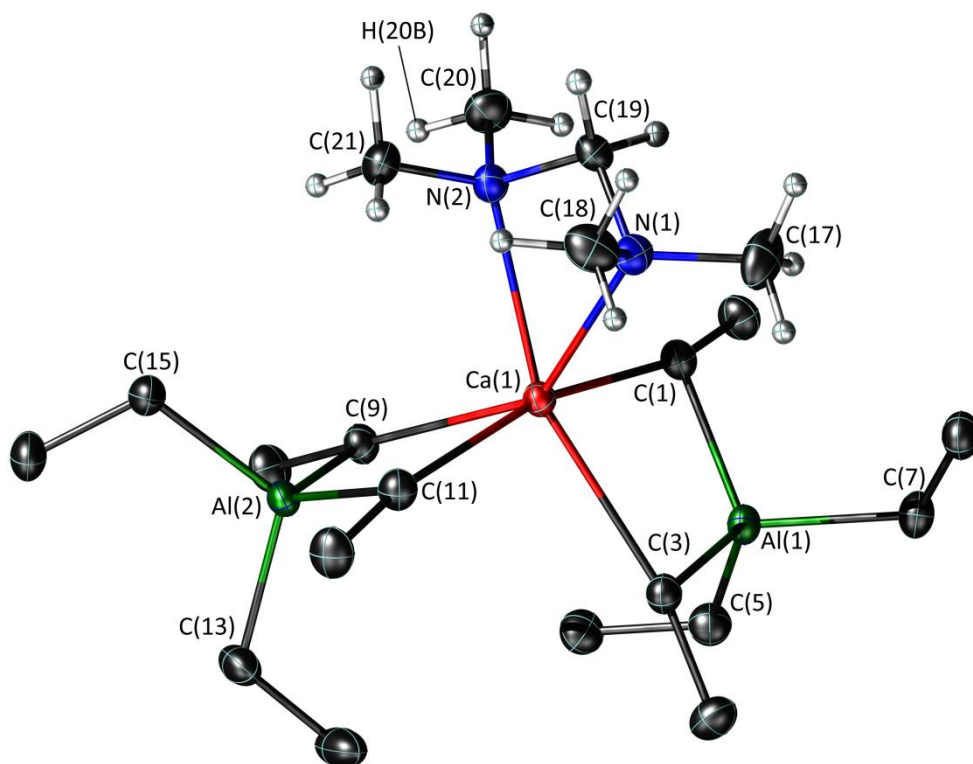


Abbildung D.12: Molekülstruktur von Verbindung **16**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome der Aluminat-Einheiten sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Vergleichbare Calcium-Komplexe mit zwei Donor-Liganden wurden von REINER ANWANDER und Mitarbeitern in Form von $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlMe}_4)_2(\text{Phen})]$ (Phen = 1,10-Phenanthrolin) und $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{THF})_2]$ dargestellt und beschrieben.^[76] Dabei ist im Phen-Komplex der N--Ca--N -Winkel aufgrund des starren Liganden-Rückgrades und dem daraus resultierenden längeren N--N -Abstand deutlich größer ($67.0(2)^\circ$) als in Verbindung **16**. Die

Ca–N-Bindungslängen liefern jedoch vergleichbare Werte (2.498(9) und 2.478(7) Å). Im THF-Komplex hingegen sind die beiden Donor-Atome nicht miteinander verbunden und daher erreicht der Bindungswinkel (O–Ca–O 87.3(1)°) fast die im oktaedrischen Komplex erwarteten 90°. Dies bestätigt die oben beschriebenen Bindungsverhältnisse am Calcium-Atom in solchen Donor-Komplexen.

Die Aluminat-Einheiten in Verbindung **16** bilden jeweils einen viergliedrigen C–Al–C–Ca-Ring, die im Gegensatz zum N–C–N–Ca-Ring planar sind (Winkelsumme je 359.9(2)°). Beide Aluminat-Einheiten sind in der Kristallstruktur über zwei verbrückende Ethyl-Gruppen an das Calcium-Atom gebunden. Die Ca–C-Bindungslängen variieren zwischen Ca(1)–C(9) 2.605(1) Å und Ca(1)–C(3) 2.650(2) Å und sind damit vergleichbar mit den Bindungslängen in dem THF-Komplex (Ca–C 2.632(2) Å bis 2.655(3) Å). Die Al–C-Abstände lassen sich für die verbrückenden Ethyl-Gruppen zwischen 2.057(2) und 2.066(2) Å bestimmen, während die endständigen Ethyl-Gruppen mit 1.994(1) bis 2.006(1) Å etwas kürzere Bindungen aufweisen.

Wie schon für die BuLi-Addukte **12** und **13** wurde auch für Komplex **16** im Hinblick auf eine mögliche Deprotonierung eine C⋯H-Abstandsanalyse zwischen den Liganden-gebundenen Protonen und den Carbanionen durchgeführt. Dabei fällt schon bei der reinen Betrachtung der Kristallstruktur auf, dass die Methylen-Brücke durch die vier Methyl-Gruppen weitestgehend abgeschirmt wird. Dies bestätigt sich bei der genauen Abstandsanalyse, die C(1)⋯H(20B) mit 3.030(18) Å als kürzesten Abstand einer Carbanionen-Spezies aus einer Aluminat-Einheit und einem TMMDA-gebundenen Proton liefert. Eine Deprotonierung lässt sich mit dem Aluminat **15** nicht beobachten, während die Reaktion von TMMDA mit *t*-BuLi ein an zwei Methyl-Gruppen deprotonierend lithiiertes Produkt liefert (vgl. Kapitel C3.3.2, Seite 31).^[113]

Spektroskopische Charakterisierung

Das Addukt **16** wurde des Weiteren über NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse komplett charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **16** (Abbildung D.13) zeigt für die im Festkörper unterschiedlichen Ethyl-Gruppen der Aluminat-Einheiten nur ein gemeinsames Triplett bei 1.54 ppm und ein gemeinsames Quartett bei 0.00 ppm, was auf dynamisch gebundene Aluminat-Einheiten zurückzuführen ist (siehe unten). Die Resonanzen der TMMDA-gebundenen Protonen liefern ein Singulett bei 1.67 ppm für die

Methyl-Gruppen und ein Singulett bei 2.18 ppm für die Methylen-Gruppe, obwohl die im Festkörper diastereotopen Protonen eine Aufspaltung in zwei Dubletts erwarten lassen. Dies ist jedoch wiederum aufgrund der Dynamik des Komplexes in Lösung nicht zu beobachten. Das Integralverhältnis gibt mit 16:24:12:2 das Protonenverhältnis für Verbindung **16** gut wieder. Das ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem aus den ^1H -NMR-Daten Erwarteten und liefert je zwei Signale für die Ethyl-Gruppen (11.6 ppm und 6.4 ppm) und den TMMDA-Liganden (83.3 ppm und 47.2 ppm). Auch die Resonanz bei 155 ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum gibt die Gegebenheiten eines vierfach-koordinierten Aluminium-Atoms im Addukt **16** wieder.

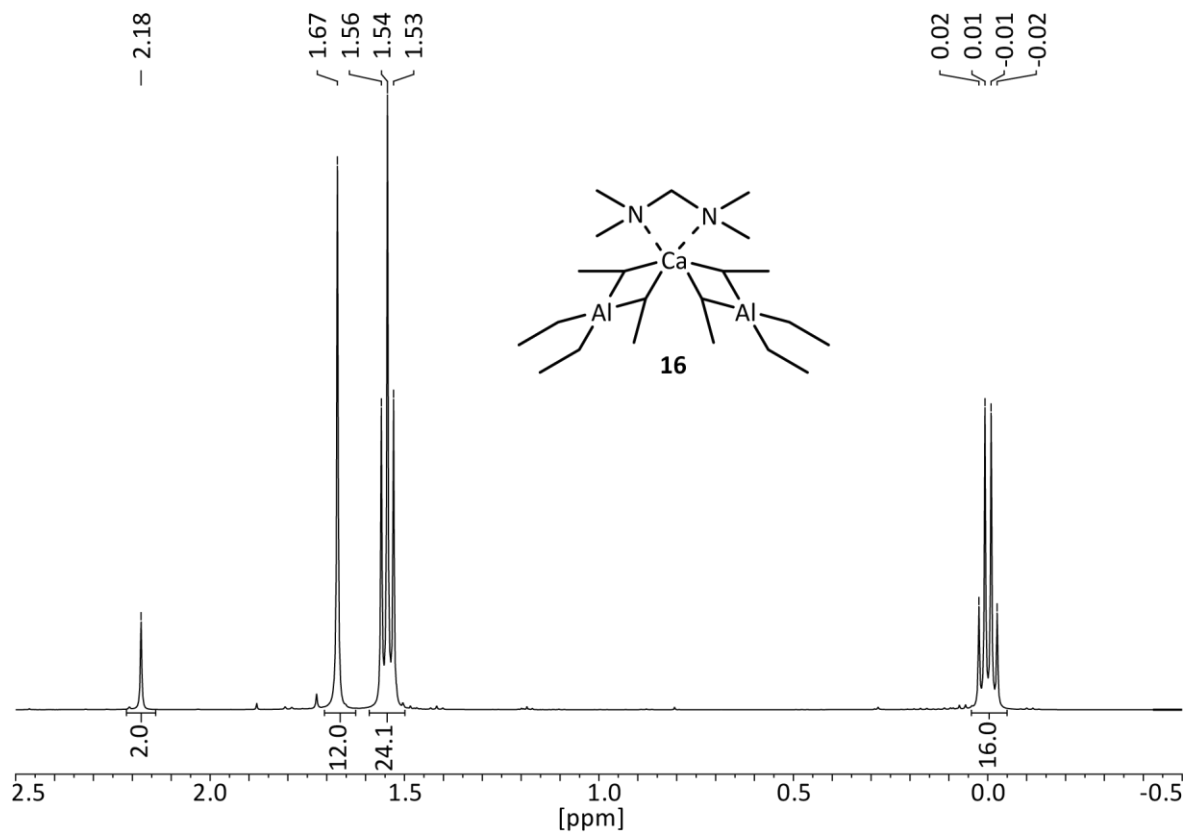


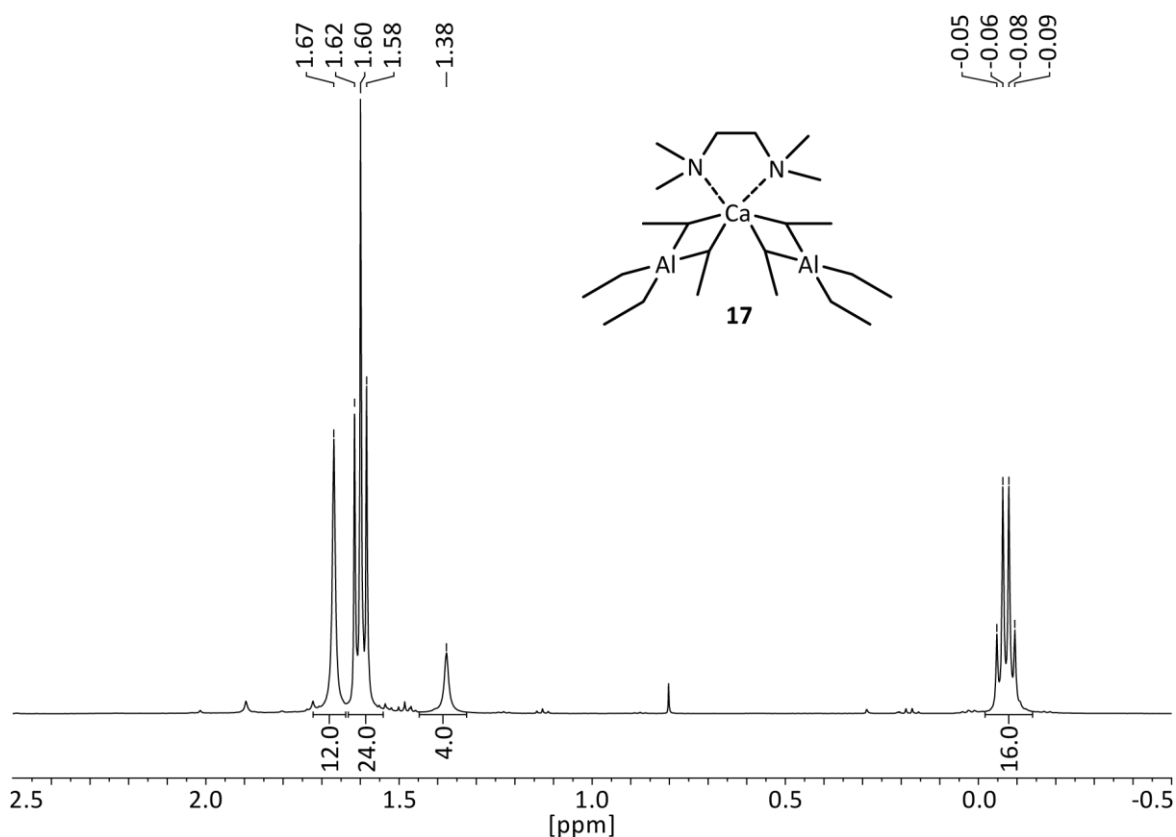
Abbildung D.13: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **16** in Benzol- d_6 .

2.1.2. **(*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (17)**

$\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMEDA})$ (**17**) wurde analog zum kleineren Homologen **16** behandelt, jedoch war es hierbei auch in mehreren Versuchen nicht möglich, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Verbindung **17** wurde daher über NMR-Spektroskopie, sowie Elementaranalyse charakterisiert.

Spektroskopische Charakterisierung

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** ist in Abbildung D.14 gezeigt. Hier ist wiederum zu erkennen, dass die unterschiedlichen Ethyl-Gruppen nur ein gemeinsames Triplet bei 1.60 ppm und ein gemeinsames Quartett bei 0.07 ppm generieren. Des Weiteren zeigt das Spektrum zwei Signale, die den TMEDA-Liganden zugeordnet werden, ein Singulett bei 1.67 ppm für die Methyl-Gruppen und ein Singulett bei 1.38 ppm für die Ethylen-Brücke. Dabei ist das Signal der *N-N*-verbrückenden Ethylen-Einheit aufgrund der Nachbarschaft zu nur einem Stickstoff-Atom im Vergleich zur Methylen-Brücke in Verbindung **16** mit zwei benachbarten Stickstoffatomen signifikant Hochfeld-verschoben. Beide Signale des TMEDA-Liganden in Verbindung **17** sind im Gegensatz zu den scharfen Signalen des TMMDA-Liganden in **16** deutlich verbreitert. Das Integralverhältnis entspricht jedoch mit 24:16:12:4 den Erwartungen. Gleiches gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem vier Signale bei 56.5, 46.9, 11.8 und 6.8 ppm zu erkennen sind und das ^{27}Al -NMR-Spektrum, in dem die chemische Verschiebung des Signals bei 154 ppm für ein vierfach koordiniertes Aluminium-Atom spricht.

Abbildung D.14: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** in Benzol- d_6 .

2.1.3. (N,N'-Dimethylpiperazin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (18)

Nach den offenkettigen Substraten TMMDA und TMEDA folgt hier nun die Betrachtung der Komplexbildung mit dem tertiären cyclischen Amin *N,N'*-Dimethylpiperazin (DMP). Als Produkt fällt dabei $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{DMP})]$ (**18**) als farbloser Feststoff an, der mittels Röntgendiffraktometrie, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert wurde.

Kristallstrukturanalyse

Verbindung **18** kristallisiert wie Verbindung **16** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und ist nahezu isostrukturell (Abbildung D.15). Auch in **18** besitzt das Calcium-Atom die Koordinationszahl 6 und bildet dazu vier Bindungen zu Kohlenstoff-Atomen der beiden Aluminat-Einheiten und zwei Bindungen zu den Stickstoff-Atomen des DMP-Liganden aus. Die Geometrie am Calcium-Atom ist somit ebenfalls verzerrt-oktaedrisch mit Bindungswinkeln von $\text{N}(1)\text{-Ca}(1)\text{-C}(9)$ $150.7(1)^\circ$, $\text{N}(2)\text{-Ca}(1)\text{-C}(3)$ $165.1(1)^\circ$ und $\text{C}(1)\text{-Ca}(1)\text{-C}(11)$ $165.5(1)^\circ$.

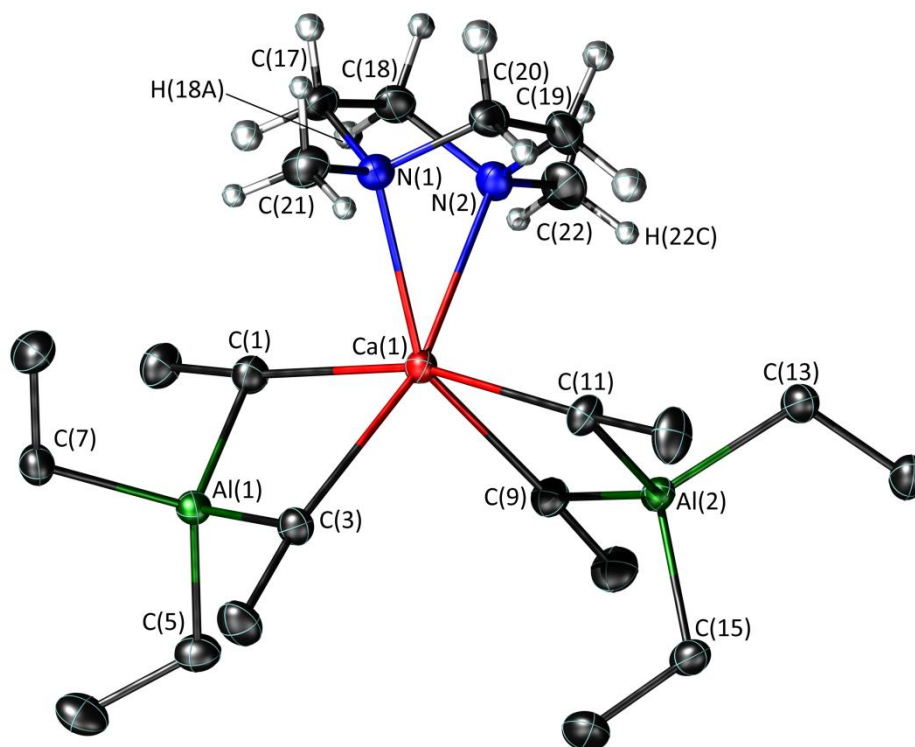


Abbildung D.15: Molekülstruktur von Verbindung **18**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome der Aluminat-Einheiten sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Die Aluminat-Einheiten in Verbindung **18** sind mit denen in Verbindung **16** gut vergleichbar. Beide Aluminat-Einheiten bilden mit je zwei verbrückenden Ethyl-Gruppen und dem Calcium-Atom einen viergliedrigen Ring und zwei endständige Ethyl-Gruppen vervollständigen die Koordinationssphäre am Aluminium-Atom. Die Winkelsummen der viergliedrigen Ringe weichen mit $359.3(2)^\circ$ und $359.6(2)^\circ$ nur minimal von dem optimalen Wert von 360° für eine planare Anordnung ab. Die Ca–C-Bindungslängen variieren zwischen Ca(1)–C(9) 2.608(1) und Ca(1)–C(11) 2.669(1) Å im gleichen Bereich wie bei Verbindung **16**. Auch bei den Al–C-Bindungslängen in Addukt **18** gibt es weder bei den verbrückenden (Al(1)–C(3) 2.056(2) bis Al(2)–C(9) 2.066(1) Å) noch bei den endständigen Ethyl-Gruppen (Al(2)–C(15) 1.992(1) bis Al(2)–C(13) 2.006(1) Å) signifikanten Unterschiede zu Verbindung **16**.

Die Ca–N-Bindungslängen in Addukt **18** liegen mit Ca(1)–N(1) 2.550(1) und Ca(1)–N(2) 2.560(1) Å im Bereich der Ca–N-Bindungslängen des Komplexes **16** und sind daher gut damit vergleichbar. Der N–Ca–N-Bindungswinkel in **18** beträgt $59.5(1)^\circ$, woraus ein N–N-Abstand von 2.53 Å resultiert. Beide Werte sind deutlich größer als in dem Vergleichskomplex **16** und hier auf die sechsgliedrige, cyclische Struktur des DMP Liganden zurückzuführen. In der Komplex-gebundenen Form liegt der Ligand in der Wannens-Konformation vor, in der zwei parallel ausgerichtete Ethylen-Brücken die Stickstoff-Atome fixieren.

Auch in Verbindung **18** wurde eine Analyse der C···H-Abstände zwischen den carbanionischen Spezies der Aluminat-Einheiten und den Protonen im DMP-Liganden durchgeführt. Die kürzeste Distanz weist dabei der C(1)···H(18A)-Abstand mit 3.035(14) Å auf, der eine potentielle Deprotonierung an einer Ethylen-Brücke einleiten würde. Der kürzeste Abstand zu einem Proton einer Methyl-Gruppen ist dabei mit 3.27 Å (C(9)···H(22C)) zwar deutlich länger, jedoch sind die Protonen in der Konformation der Kristallstruktur nicht auf eine carbanionische Spezies ausgerichtet. Aufgrund der freien Drehbarkeit der Methyl-Gruppen kann dieser Abstand noch deutlich kürzer werden und macht damit die Vorhersage für die Chemoselektivität einer potentiellen Deprotonierung unmöglich.

Spektroskopische Charakterisierung

Die cyclische Struktur des DMP-Liganden macht sich auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **18** bemerkbar (Abbildung D.16). Hier liefern die diastereotopen Protonen der in der Wannen-Form fixierten Ethylen-Brücken zwei Resonanzen bei 2.41 und 1.13 ppm. Eine Dublett-Aufspaltung aufgrund einer geminalen Kopplung ist dabei nicht zu beobachten. Die Signale sind jedoch sehr stark verbreitert, was auf einen dynamisch gebundenen Liganden schließen lässt. Das gleiche gilt für das breite Signal der Methyl-Gruppen bei 1.62 ppm. Des Weiteren zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein gemeinsames Triplet bei 1.54 ppm und ein gemeinsames Quartett bei -0.04 ppm für die Ethyl-Gruppen der Aluminat-Einheiten. Das Integralverhältnis spiegelt mit 2:2:6:16:24 dabei das aus dem Protonen-Verhältnis im Molekül Erwartete wider.

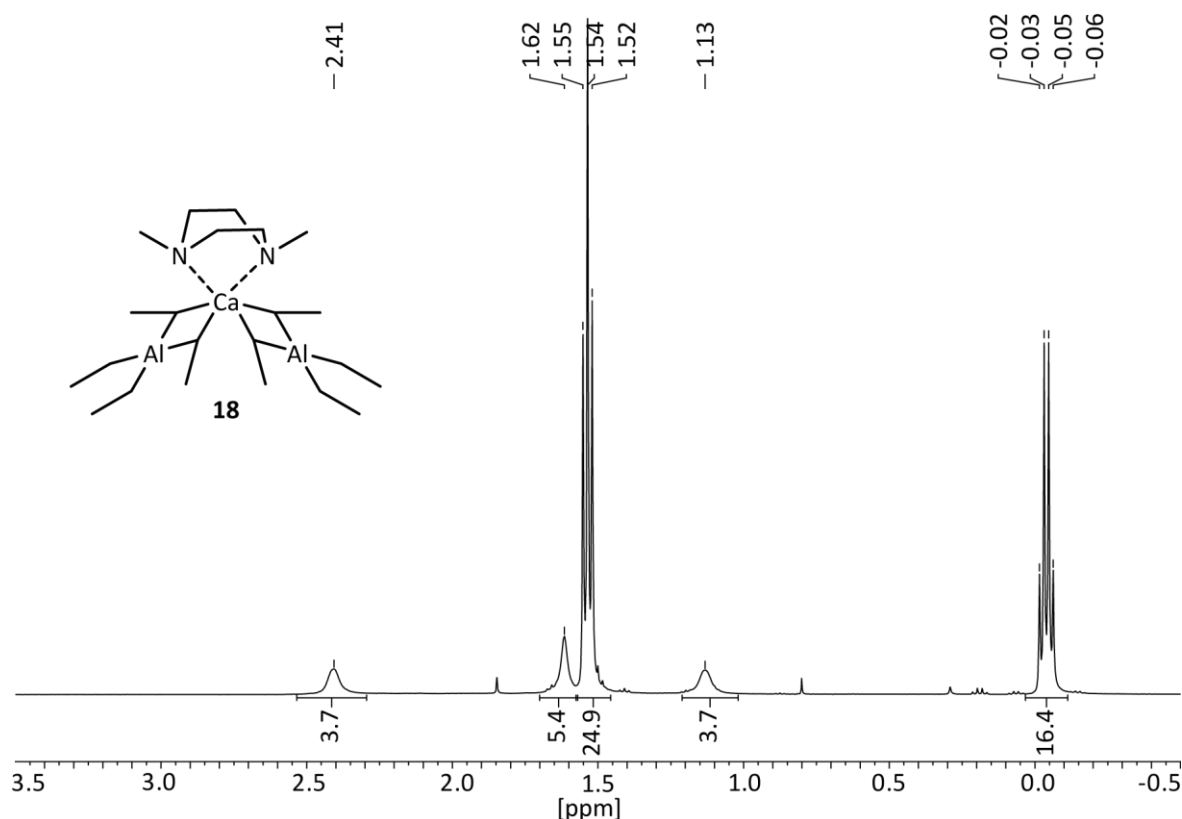


Abbildung D.16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **18** in Benzol-d_6 .

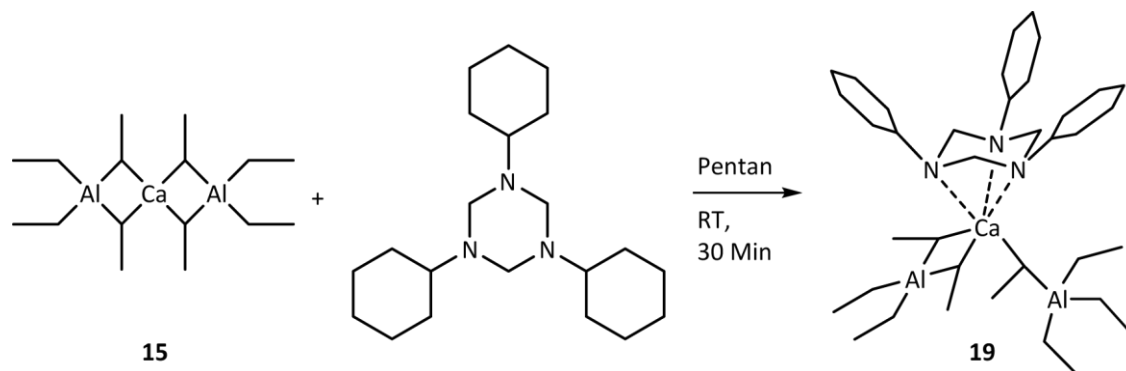
Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **18** zeigt bei 50.8 und 44.4 ppm zwei Signale des DMP-Liganden, sowie bei 11.5 und 4.9 ppm zwei Signale für die Ethyl-Gruppen. Das Signal der Aluminium-gebundenen CH_2 -Gruppen ist dabei aufgrund des großen Quadropolmoments des Aluminium-Atoms stark verbreitert, während die

anderen Signale eine scharfe Signalstruktur aufweisen. Das ^{27}Al -NMR liefert die für ein vierfach-koordiniertes Aluminium-Atom zu erwartende Resonanz bei 153 ppm.

2.2. Reaktionen mit tridentaten *N*-Donor-Liganden

Nach den bidentaten *N*-Donor-Liganden kommen in diesem Absatz die aus Kapitel 1 bekannten cyclischen Aminale als tridentate *N*-Donatoren zum Einsatz. Dabei wurde sowohl der aus sterischer Sicht kleinste (TMTAC) als auch der größte Vertreter (TtBuTAC) für die Komplexbildung mit dem Calciumaluminat **15** verwendet. Den Anfang soll hier jedoch das in dieser Arbeit noch nicht beschriebene 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (TCyTAC) machen. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Kristallisation wurde generell mit den tridentaten Liganden in analoger Weise zu den bidentaten Liganden durchgeführt und ist in Schema D.8 exemplarisch für die Reaktion von Aluminat **15** mit TCyTAC abgebildet.

2.2.1. (1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (**19**)



Schema D.8: Reaktion von $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ (**15**) mit TCyTAC zu $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)(\eta^1\text{-AlEt}_4)(\text{TCyTAC})]$ (**19**).

Kristallstrukturanalyse

Farblose Kristalle von Addukt **19** konnten bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Toluol-Lösung gewonnen werden. Abbildung D.17 zeigt die Kristallstruktur des Adduktes, das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Der Hauptunterschied zu den Verbindungen **16** bis **18** liegt in der Anzahl der Donor-Atome des Liganden. Durch den tridentaten Liganden sind schon drei Koordinationsstellen am Calcium abgesättigt, so dass sich entweder die Koordinationszahl am Calcium-Atom

erweitern oder die Bindungsordnung der Aluminat-Einheiten reduzieren muss. In der Kristallstruktur von Verbindung **19** besitzt das Calcium-Atom die Koordinationszahl 6, was zu einem Komplex mit einer η^1 - und einer η^2 -gebundenen Aluminat-Einheit führt. Das Beibehalten der Koordinationszahl 6 ist sowohl auf die generelle Neigung des Calcium-Atoms zu den Koordinationszahlen 6 und 8, als auch auf den sterischen Einfluss des TCyTAC-Liganden zurückzuführen.

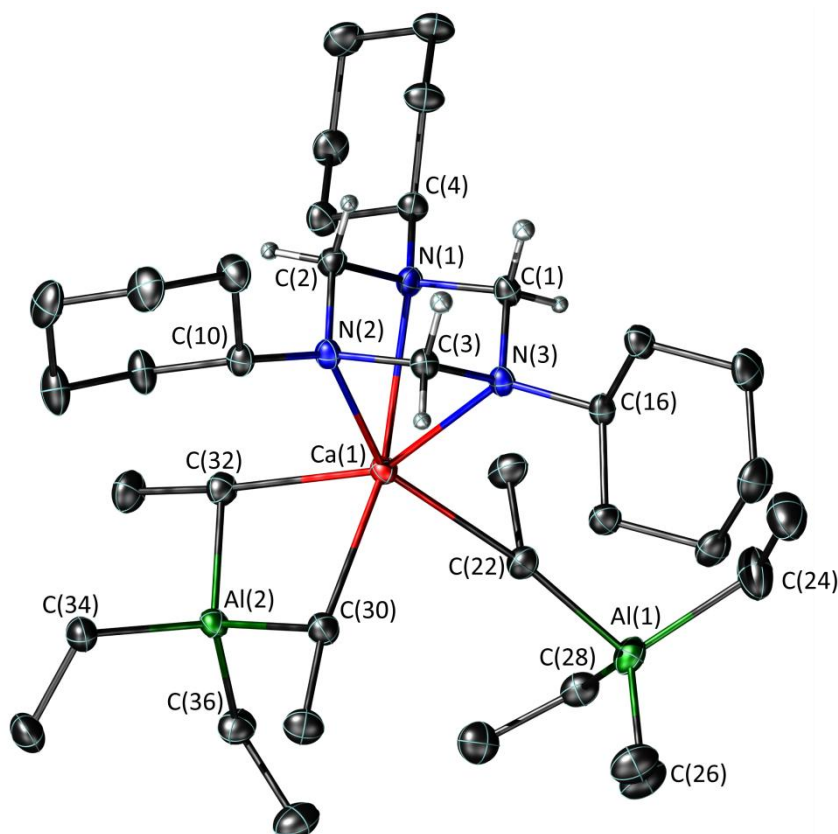


Abbildung D.17: Molekülstruktur von Verbindung **19**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind (mit Ausnahme der Methylen-Protonen) der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Diese Bindungsverhältnisse machen sich deutlich in den Ca–C-Bindungslängen bemerkbar. Während die η^2 -gebundene Aluminat-Einheit Ca–C-Bindungslängen aufweist (Ca(1)–C(30) 2.567(2) Å, Ca(1)–C(32) 2.549(1) Å), die kürzer sind als bei den η^2 -gebundenen Aluminat-Einheiten der Komplexe **16** und **18**, liegt die Bindungslänge zu der η^1 -gebundenen Aluminat-Einheit mit Ca(1)–C(22) 2.661(1) Å im gleichen Bereich. In den Al–C-Bindungslängen hingegen machen sich diese Bindungsverhältnisse kaum bemerkbar. Dabei sind Bindungen zu den verbrückenden Ethyl-Gruppen sowohl bei der η^1 -gebundenen Aluminat-Einheit (Al(1)–C(22) 2.060(2) Å), als auch der η^2 -gebundenen

Aluminat-Einheit (Al(2)–C(30) 2.078(2) Å, Al(2)–C(32) 2.085(2) Å) etwas länger als zu den entsprechenden endständigen Ethyl-Gruppen (1.995(2) bis 2.023(2) Å).

Die Ca–N-Bindungen in Verbindung **19** weisen leichte Unterschiede in ihren Bindungslängen auf [2.534(1), 2.548(1), 2.510(1) Å zu N(1), N(2), N(3)]. Das Calcium-Atom bindet den TCyTAC-Liganden dabei so, dass es mittig unter dem cyclischen Aminal positioniert ist. Das Aminal ist durch die Koordination an das Calcium-Atom in einer Sessel-Konformation fixiert, so dass die Methylen-Protonen diastereotop werden. Die *N*-gebundenen Cyclohexyl-Gruppen sind zu der N₃-Ebene des Aminals verdreht, so dass eine schaufelradförmige Anordnung des gebundenen TCyTAC-Liganden entsteht.

In Verbindung **19** bindet das Calcium-Atom an drei neutrale Stickstoff- und drei anionische Kohlenstoff-Atome, während die Verbindungen **16** und **18** zwei Ca–N-Bindungen und vier Ca–C-Bindungen aufweisen. Dass trotz der dadurch hervorgerufenen unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse am Calcium-Atom die Ca–N-Abstände in **19** im Vergleich mit den Komplexen der bidentaten *N*-Donor-Liganden **16** und **18** den gleichen Bereich aufweisen, ist auf die gleichbleibende Koordinationszahl zurückzuführen. Dies verdeutlicht nochmals, dass bei der Chemie des Calciums überwiegend die Koordinationszahl in Kombination mit dem Ionenradius eine Rolle spielt.

Spektroskopische Charakterisierung

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **19** zeigt für die unterschiedlichen Ethyl-Gruppen nur einen Signalsatz mit einem Triplet bei 1.60 ppm und einem Quartett bei 0.08 ppm (Abbildung D.18). Die diastereotopen Methylen-Protonen liefern Resonanzen in Form zweier Dubletts bei 3.69 und 2.82 ppm mit einem Betrag der Kopplungskonstante von ²J_{H,H} = 8.8 Hz. Die Cyclohexyl-Gruppen generieren fünf Signale, von denen das Triplet bei 2.40 ppm der *N*-gebundenen CH-Gruppe zuzuordnen ist. Da sich die Signale teilweise überlagern, war es nicht möglich, die Integrale exakt zu bestimmen. Das Gesamtintegral des in Abbildung D.18 gezeigten ¹H-NMR-Spektrums wurde daher auf 81 normiert und gibt die Protonenverhältnisse aus Verbindung **19** wie erwartet wieder.

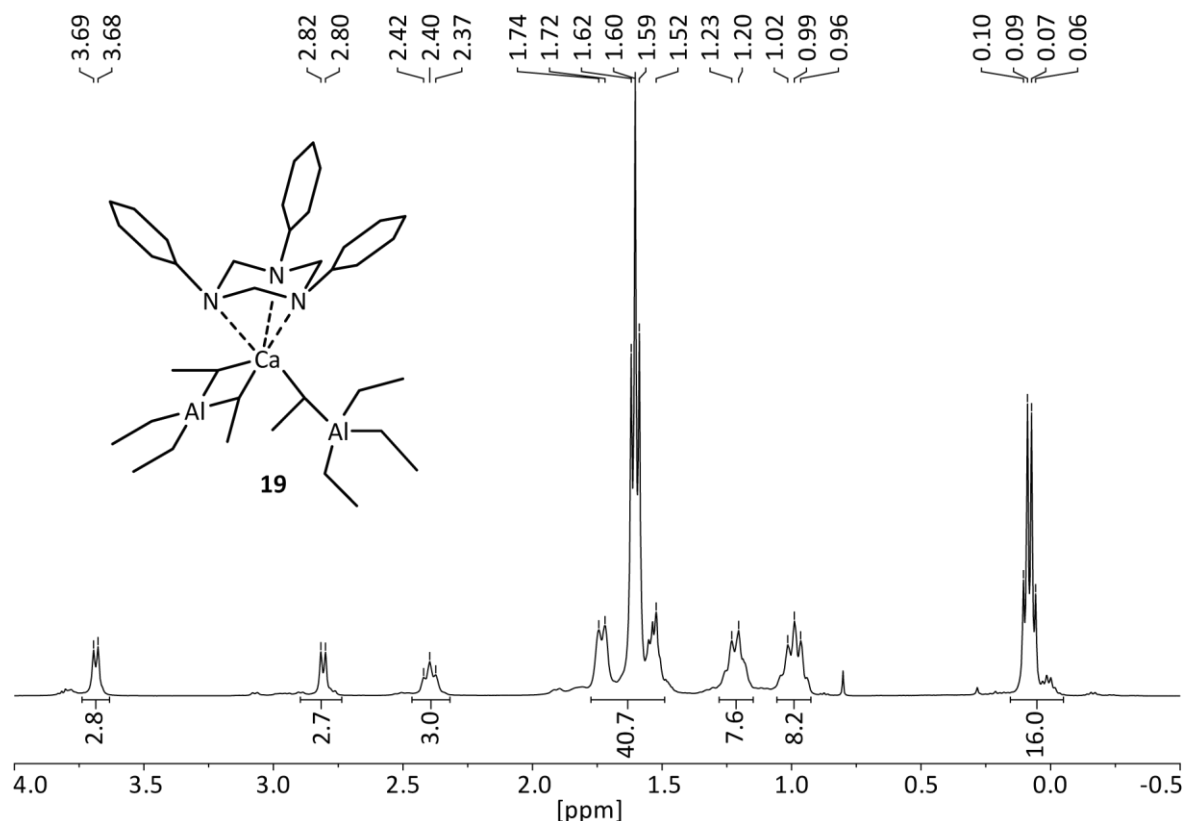


Abbildung D.18: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **19** in Benzol- d_6 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **19** zeigt für die Aluminat-Einheiten ein scharfes und ein breites Signal bei 12.0 ppm und 5.0 ppm. Des Weiteren werden von dem TCyTAC-Liganden fünf erwartete Signale mit den entsprechenden Verschiebungen generiert. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 161 ppm, das im Vergleich zu den Verbindungen **16** bis **18** deutlich verbreitert ist, jedoch in der erwarteten Region für ein vierfach-koordiniertes Aluminium-Atom liegt.

2.2.2. (1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (**20**)

Der Versuch, den sterischen Einfluss des Liganden zu vergrößern, wurde durch die Verwendung von *tert*-Butyl-Gruppen im TtBuTAC bei Verbindung **20** realisiert. Die Qualität der hierbei gewonnenen Kristalle war nicht ausreichend, um detaillierte Aussagen über Bindungslängen oder Winkel zu treffen. Die räumliche Anordnung konnte jedoch bestimmt werden und entspricht der aus Verbindung **19** mit einer η^1 - und einer η^2 -gebundenen Aluminat-Einheit. Des Weiteren konnte Verbindung **20** über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Spektroskopische Charakterisierung

Verbindung **20** weist als einziges hier vorgestelltes Calcium-Addukt die Besonderheit auf, dass sich die Festkörperspezies beim Lösen sehr langsam in andere Spezies umwandelt. Dieses Phänomen kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden, und wird im Kapitel 2.3 – Dynamik der Calcium-Addukte **16** bis **21** in Lösung – noch genauer beschrieben, während an dieser Stelle die NMR-Spektren der in Lösung stabilen Spezies diskutiert werden.

Abbildung D.19 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **20**, das ca. vier Stunden nach dem Lösen aufgenommen wurde. Bei 3.98 und 2.44 ppm liefern die diastereotopen Methylen-Protonen des TtBuTAC-Liganden die für ein koordiniertes TAC-System typischen zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$. Die *tert*-Butyl-Gruppen generieren ein Singulett bei 0.79 ppm und für die Ethyl-Gruppen der Aluminat-Einheiten lässt sich ein Signalsatz mit dem Triplett bei 1.65 ppm und dem Quartett bei 0.13 ppm erkennen. Die Integrale unter den Signalen entsprechen dabei mit 3:3:24:27:16 dem aus dem Protonenverhältnis in Verbindung **20** Erwarteten.

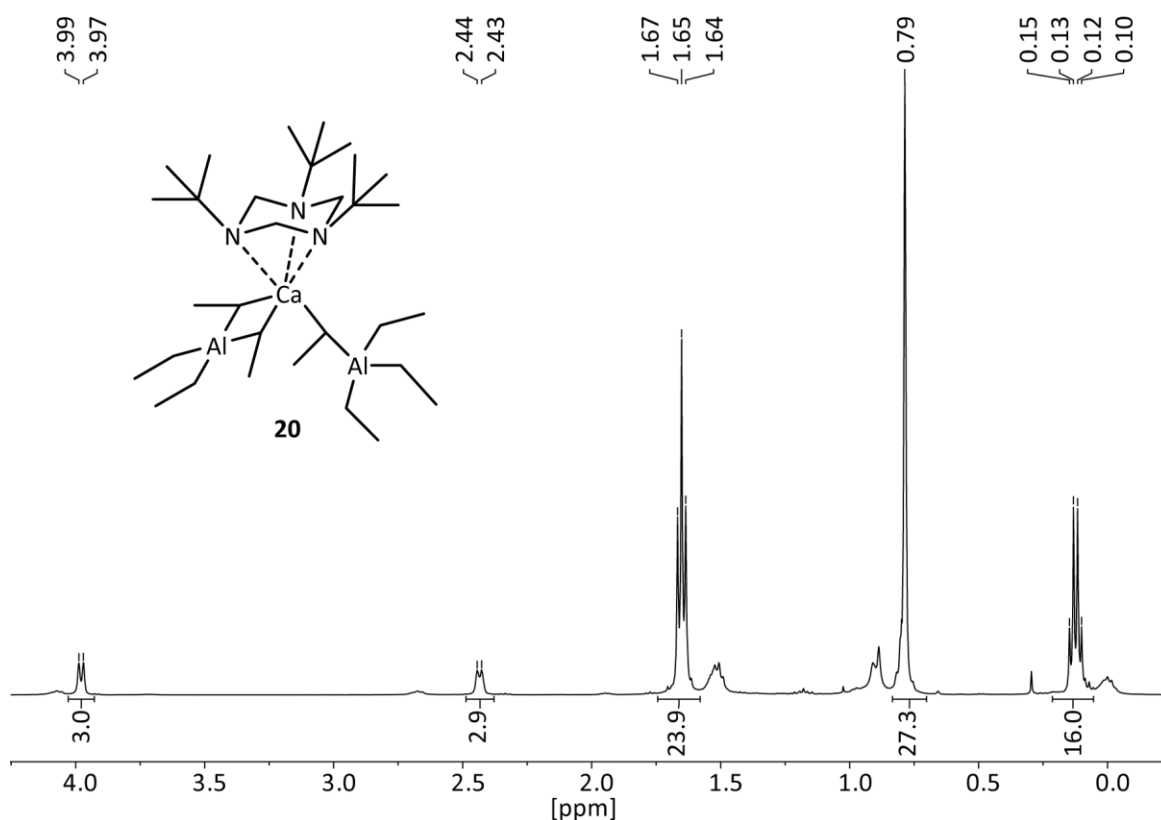
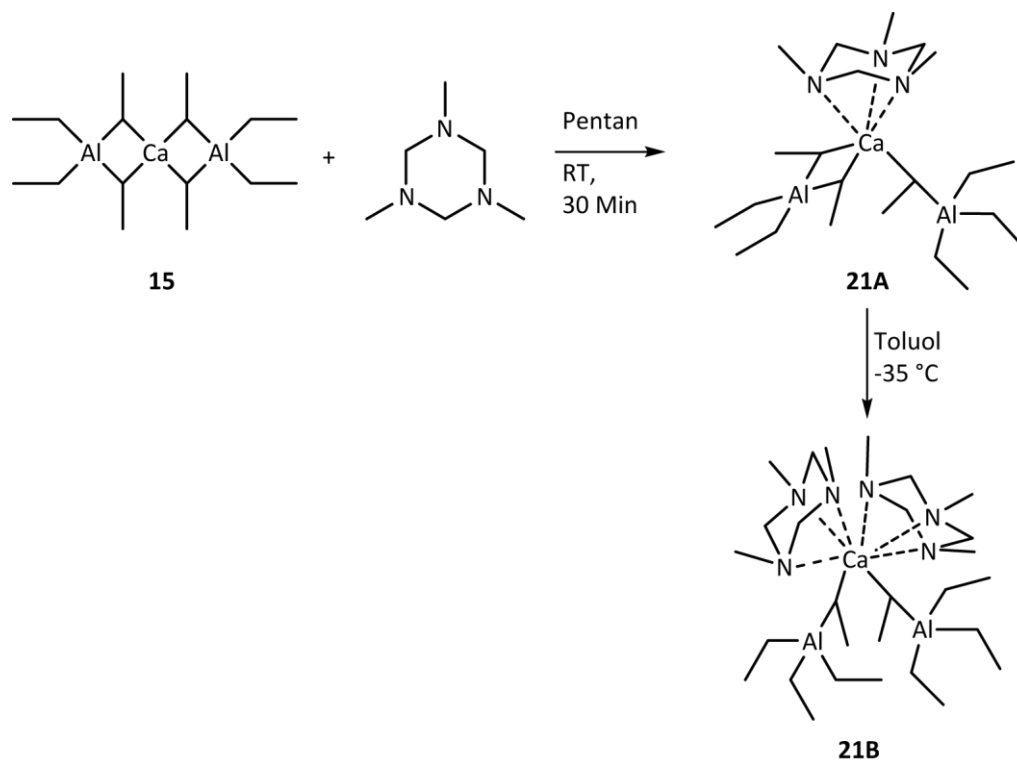


Abbildung D.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **20** in Benzol- d_6 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Addukt **20** ist bei 5.9 ppm ein breites Signal für die CH_2 -Gruppe und bei 12.1 ppm ein scharfes Signal für die CH_3 -Gruppe der Aluminat-Einheiten zu erkennen. Des Weiteren zeigt das Spektrum für den TtBuTAC-Liganden ein Signal bei 56.0 ppm, das den Methylen-Gruppen zugeordnet wird, sowie für die *tert*-Butyl-Gruppen bei 65.9 ppm, für die quartären Kohlenstoff-Atome und bei 25.9 ppm für die primären Kohlenstoff-Atome je ein Signal. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum von **20** zeigt, wie schon für Verbindung **19**, ein sehr schwaches und breites Signal bei 160 ppm.

2.2.3. (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (**21A**) und Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-calcium-bis(tetraethylaluminat) (**21B**)



Schema D.9: Reaktionsverhalten von $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ (**15**) gegenüber TMTAC. Im ersten Schritt entsteht das Monoaddukt $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)(\eta^1\text{-AlEt}_4)(\text{TMTAC})]$ (**21A**), aus Toluol kristallisiert jedoch bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ das Diaddukt $[\text{Ca}(\eta^1\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMTAC})_2]$ (**21B**).

Das Reaktionsverhalten von Calcium-Aluminat **15** gegenüber TMTAC ist in Schema D.9 dargestellt. Wird ein Äquivalent TMTAC zu einer Lösung von Aluminat **15** in Pentan getropft, fällt erst das erwartete Monoaddukt $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)(\eta^1\text{-AlEt}_4)(\text{TMTAC})]$ (**21A**), das über die NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde, als farbloser Feststoff aus. Bei dem Versuch, dieses Monoaddukt analog zu den anderen Calcium-Addukten bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ aus

Toluol zu kristallisieren, ist jedoch das Diaddukt $[\text{Ca}(\eta^1\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMTAC})_2]$ (**21B**) mit zwei gebundenen TMTAC-Einheiten in Form farbloser Kristalle entstanden.

Kristallstrukturanalyse von **21B**

Verbindung **21B** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc mit vier Molekülen in der Elementarzelle, wobei die Kristallstruktur in Abbildung D.20 gezeigt ist. Dabei hat hier das Calcium-Atom im Unterschied zu den Addukten **16** bis **20** nicht mehr die Koordinationszahl 6, sondern diese auf 8 erweitert. Dies wird erreicht, indem das Calcium-Atom zwei tridentate TMTAC-Liganden bindet, sowie zwei η^1 -gebundene Aluminat-Einheiten trägt. Ein solches Strukturmotiv ist bereits aus dem Produkt der Basen-induzierten Reduktion von $\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3$ in der Sm(II)-Verbindung $[\text{Sm}(\eta^1\text{-AlMe}_4)_2(\text{TCyTAC})_2]$ bekannt.^[123,124]

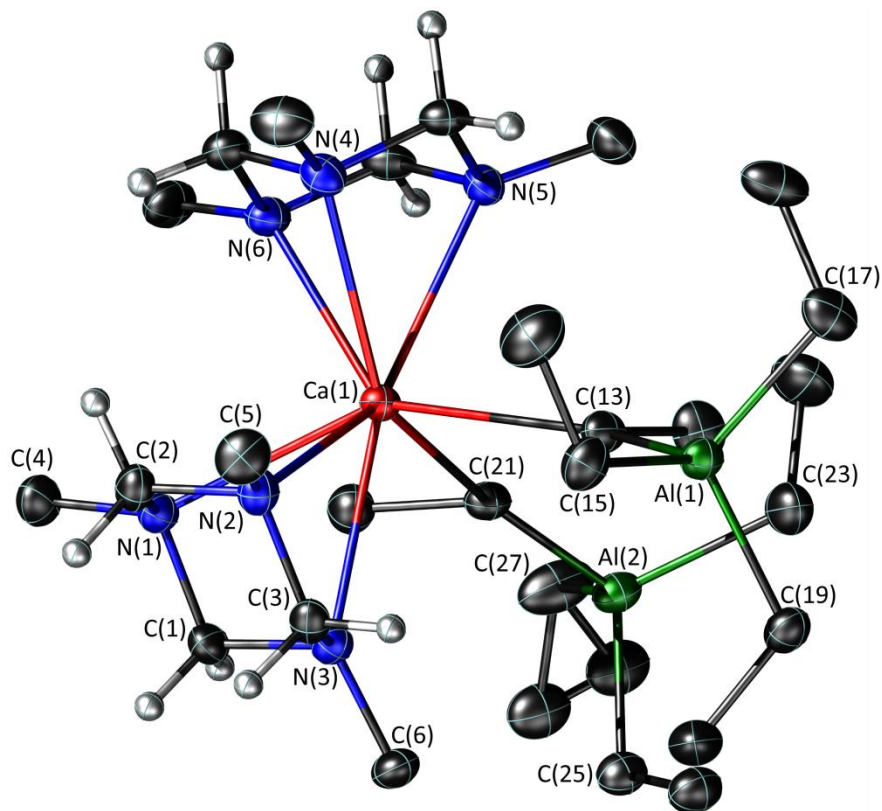


Abbildung D.20: Molekülstruktur von Verbindung **21B**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind (mit Ausnahme der Methylen-Protonen) der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Wie schon der TCyTAC-Ligand in Verbindung **19**, ist ein TMTAC-Ligand im Addukt **21B** unsymmetrisch mit unterschiedlichen Ca–N-Bindungslängen gebunden [2.590(2),

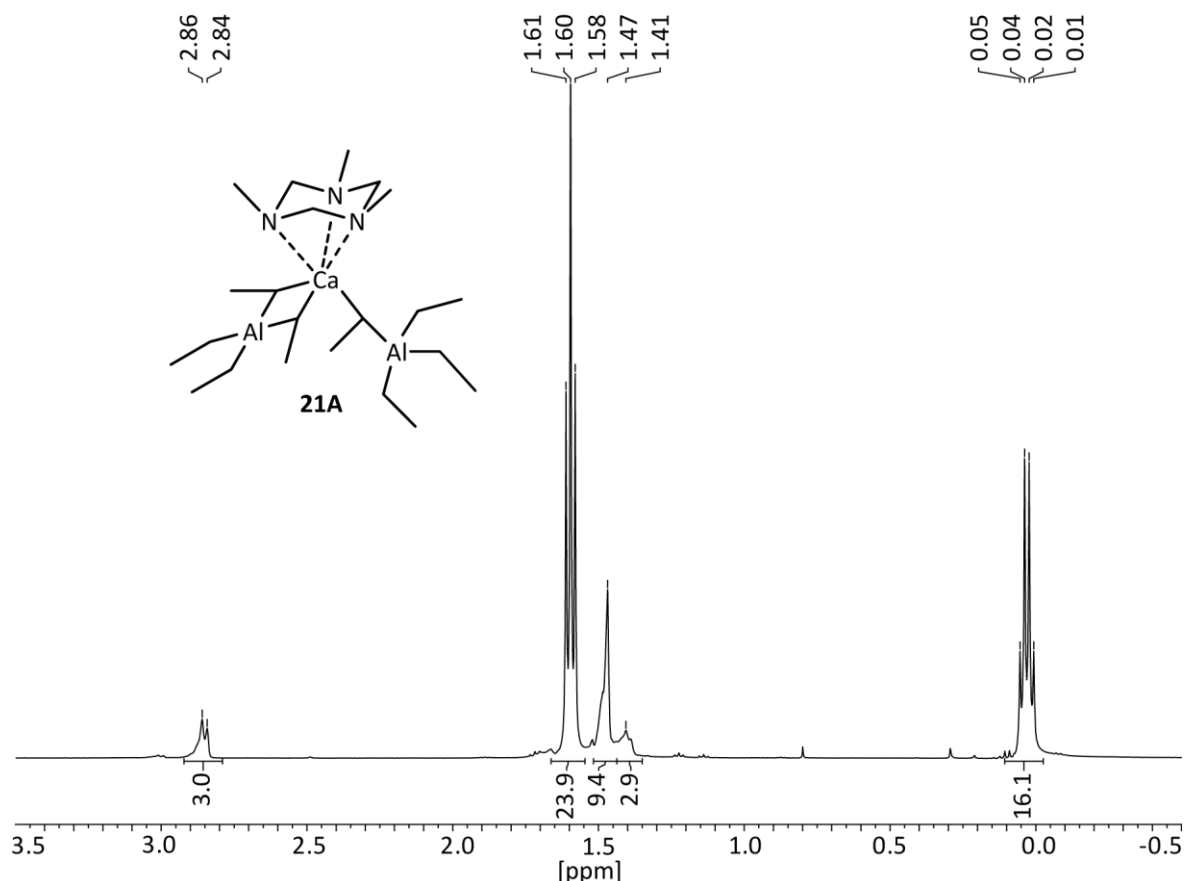
2.636(2), 2.641(2) Å zu N(1), N(2) bzw. N(3)], während der zweite Ligand symmetrisch an das Calcium-Atom gebunden ist [2.621(2), 2.626(2), 2.627(2) Å zu N(4), N(5) bzw. N(6)]. Dabei sind die Ca–N-Bindungen in **21B** im Einklang mit der größeren Koordinationszahl länger als in den anderen hier vorgestellten Calcium-Komplexen. Die beiden N₃-Ebenen der TMTAC-Liganden [N(1), N(2), N(3) und N(4), N(5), N(6)] schließen einen Winkel von 48.5° ein, so dass die cyclischen Aminale von den Aluminat-Einheiten weggedreht sind.

Die beiden Aluminat Einheiten der Verbindung **21B** sind über je eine Verbrückende Ethyl-Gruppe mit einem C(13)–Ca(1)–C(21)-Winkel von 97.4(1)° an das Calcium-Atom gebunden. Dabei sind die Ethyl-Gruppen mit Bindungslängen von Ca(1)–C(13) 2.884(2) Å und Ca(1)–C(21) 2.829(2) Å leicht unsymmetrisch an das Calcium-Atom gebunden, beide sind jedoch deutlich länger als die Bindung zu der η¹-gebundenen Aluminat-Einheit im TCyTAC-Komplex **19**. Diese längere Ca–C-Bindung in **21B** ist, wie schon im Fall der Ca–N-Bindung, auf die größere Koordinationszahl am Calcium-Atom zurückzuführen. Als Konsequenz aus den extrem langen Ca–C-Kontakten nähern sich die Al–C-Bindungslängen der verbrückenden (2.044(2) und 2.054(2) Å) und der endständigen (2.009(2) bis 2.017(3) Å) Ethyl-Gruppen in den Aluminat-Einheiten aneinander an. Ein komplettes Loslösen der Aluminat-Einheiten wie im literaturbekannten [Ca(THF)₆][AlMe₄]₂ konnte hier mit den unterschiedlichen TAC-Liganden nicht beobachtet werden.^[74]

Spektroskopische Charakterisierung von 21A

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **21A** (Abbildung D.21) zeigt für die Methylen-Protonen des TMTAC-Liganden ein Dublett bei 2.85 ppm und ein breites Signal bei 1.41 ppm, sowie eine verbreitertes Singulett bei 1.47 ppm für die N-gebundenen Methyl-Gruppen. Die Ethyl-Gruppen der Aluminat-Einheiten liefern ein gemeinsames Triplet bei 1.60 ppm und ein Quartett bei 0.03 ppm. Das Verhältnis der Integrale unter den Signalen spricht für ein Addukt, das eine Ca-gebundene TMTAC-Einheit trägt.

Zur vollständigen Charakterisierung von Verbindung **21A** trägt das ¹³C-NMR-Spektrum mit einem breitem und einem scharfen Signal bei 5.2 ppm und 11.7 ppm für die Aluminat-Einheiten, sowie zwei Signalen bei 38.6 ppm und 76.3 ppm für die Methyl- und die Methylen-Gruppen des TMTAC-Liganden bei. Des Weiteren entspricht das Signal bei 154 ppm im ²⁷Al-NMR-Spektrum dem für Verbindung **21A** Erwarteten.

Abbildung D.21: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **21A** in Benzol- d_6 .

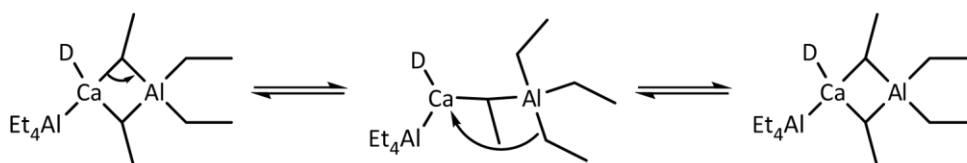
2.3. Dynamik der Calcium-Addukte 16 bis 21 in Lösung

In den Kapiteln 2.1 und 2.2 wurde das Komplexbildungsverhalten vom Calcium-Aluminat **15** mit *N*-Donor-Verbindungen beschrieben. Dabei koordinieren die neutralen *N*-Donor-Liganden mit ihren Stickstoff-Atomen an das Calcium-Atom, an das, zur Vervollständigung der Koordinationssphäre, Aluminat-Einheiten gebunden sind. Diese weisen in den Kristallstrukturen verbrückende und endständig gebundene Ethyl-Gruppen mit unterschiedlichen Bindungslängen auf. Im Widerspruch dazu lassen sich in den NMR-Spektren der Verbindungen **16** bis **21** nur eine Sorte an Ethyl-Gruppen erkennen, weshalb von dynamisch gebundenen Aluminat-Einheiten in Lösung ausgegangen wird. So lassen sich bei einem sehr raschen Austausch zwischen verbrückenden und endständigen Ethyl-Gruppen die Unterschiede auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie nicht mehr auflösen, und in der Folge liefern die Aluminat-Einheiten nur eine Resonanz für die unterschiedlichen Ethyl-Gruppen. Von Verbindung **18** und **20** wurden NMR-Spektren bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Dynamik der Aluminat-Einheiten in Lösung ist dabei so groß,

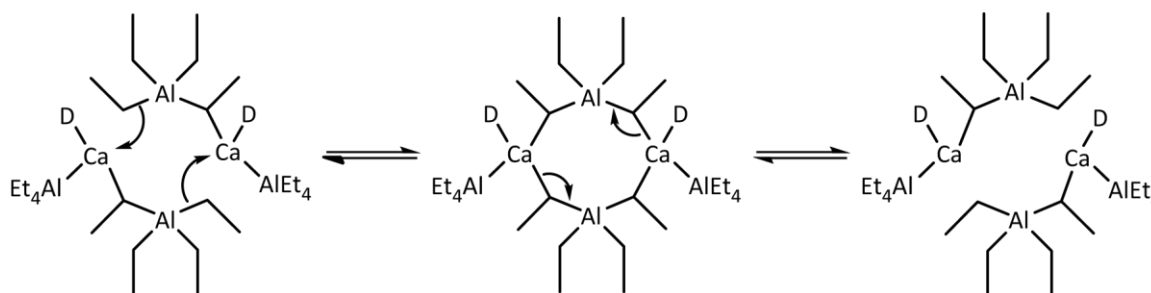
dass selbst bei diesen tiefen Temperaturen nicht zwischen endständigen und verbrückenden Ethyl-Gruppen unterschieden werden kann.

Für den dynamischen Prozess des Ethyl-Gruppen-Austausches bei den gelösten Calcium-Addukten **16** bis **21** gibt es unterschiedliche mechanistische Möglichkeiten, die in Schema D.10 abgebildet sind. Generell besteht bei den Aluminat-Einheiten die Möglichkeit eines intra- oder eines intermolekularen Austausches zwischen verbrückenden und endständigen Ethyl-Gruppen. Der intramolekulare Austausch wird durch das Brechen einer Ca–C-Bindung eingeleitet, während die Aluminat-Einheit über eine zweite Ethyl-Gruppe am Calcium-Atom gebunden bleibt. Das Ausbilden einer neuen Ca–C-Bindung durch eine vorher endständig gebundene Ethyl-Gruppe vervollständigt die Permutation der Ethyl-Gruppen und beschreibt damit den intramolekularen Austauschmechanismus innerhalb einer Aluminat-Einheit.

intramolekular



intermolekular



Schema D.10: Mögliche Mechanismen für den dynamischen Austausch zwischen endständiger und verbrückender Ethyl-Gruppe Ca-gebundener Aluminat-Einheiten. D = Donor

Bei einem intermolekularen Austauschmechanismus wird die komplette Aluminat-Einheit ausgewechselt. Dabei ist zwischen den beiden Extremfällen – einem Mechanismus mit kompletter Dissoziation und dadurch freien Aluminat-Einheiten und dem in Schema D.10 abgebildeten Mechanismus mit dauerhaft gebundenen Aluminat-Einheiten – jede Grauschattierung (Kontaktionenpaar, Solvens-getrenntes Ionenpaar) möglich. Der Extremfall der vollständigen Dissoziation und damit der Bildung freier Aluminat-Ionen ist

aufgrund der verwendeten unpolaren, nicht-koordinierenden Lösungsmittel jedoch unwahrscheinlich. Bei dem zweiten Extremfall bindet eine endständige Ethyl-Gruppe an das Calcium-Atom eines zweiten Moleküls. Gefolgt von dem Lösen der alten Ca–C-Bindung liefert dies die Permutation der verbrückenden und endständigen Ethyl-Gruppen und den Austausch der gesamten Aluminat-Einheit.

Um zu untersuchen, welche dynamischen Prozesse in Lösung stattfinden, wurden Mischungen aus je zwei der oben beschriebenen Calcium-Addukte hergestellt (**18** + **20**, **16** + **18** und **19** + **20**) und die ^1H -NMR-Spektren davon aufgenommen. Da die Addukte **16** bis **21** alle unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Ethyl-Gruppen aufweisen, wird für den Fall eines rein intramolekularen Prozesses erwartet, dass die NMR-Spektren der Mischungen die Signale beider Verbindungen zeigen. Abbildung D.22 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der 2:1-Mischung von $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2(\text{DMP})]$ (**18**) und $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2(\text{TtBuTAC})_2]$ (**20**) in Toluol- d_8 , sowie in der Vergrößerung den Ausschnitt der Aluminium-gebundenen

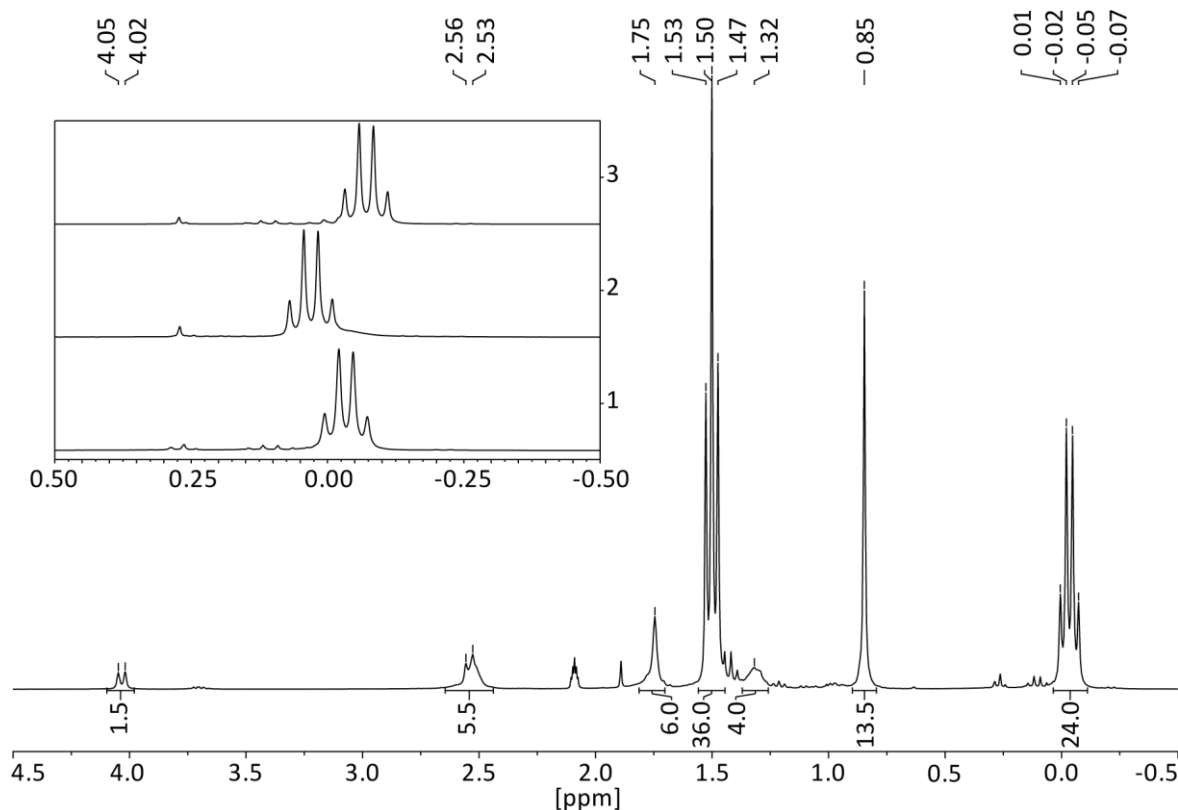


Abbildung D.22: ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von Verbindung **18** und **20** im Verhältnis von 2:1 in Toluol- d_8 . Vergrößert dargestellt ist im Bereich zwischen 0.5 und -0.5 ppm das Signal der Aluminium-gebundenen CH_2 -Gruppe für die Mischung (1), von Verbindung **20** (2) und von Verbindung **18** (3).

CH₂-Gruppen für die Mischung (1) und für die Einzelkomponenten (2 + 3), wobei alle Spektren auf das Restprotonensignal der Methyl-Gruppe vom Toluol-d₈ bei 2.09 ppm kalibriert sind. In der Vergrößerung ist dabei zu erkennen, dass bei der Mischung das Signal der CH₂-Gruppe zwischen denen der Einzelkomponenten liegt, und nicht beide Verbindungen separiert vorliegen. Daraus geht eindeutig hervor, dass der dynamische Austauschprozess kein rein intramolekularer ist, sondern auch der intermolekulare Austausch von Aluminat-Einheiten stattfindet.

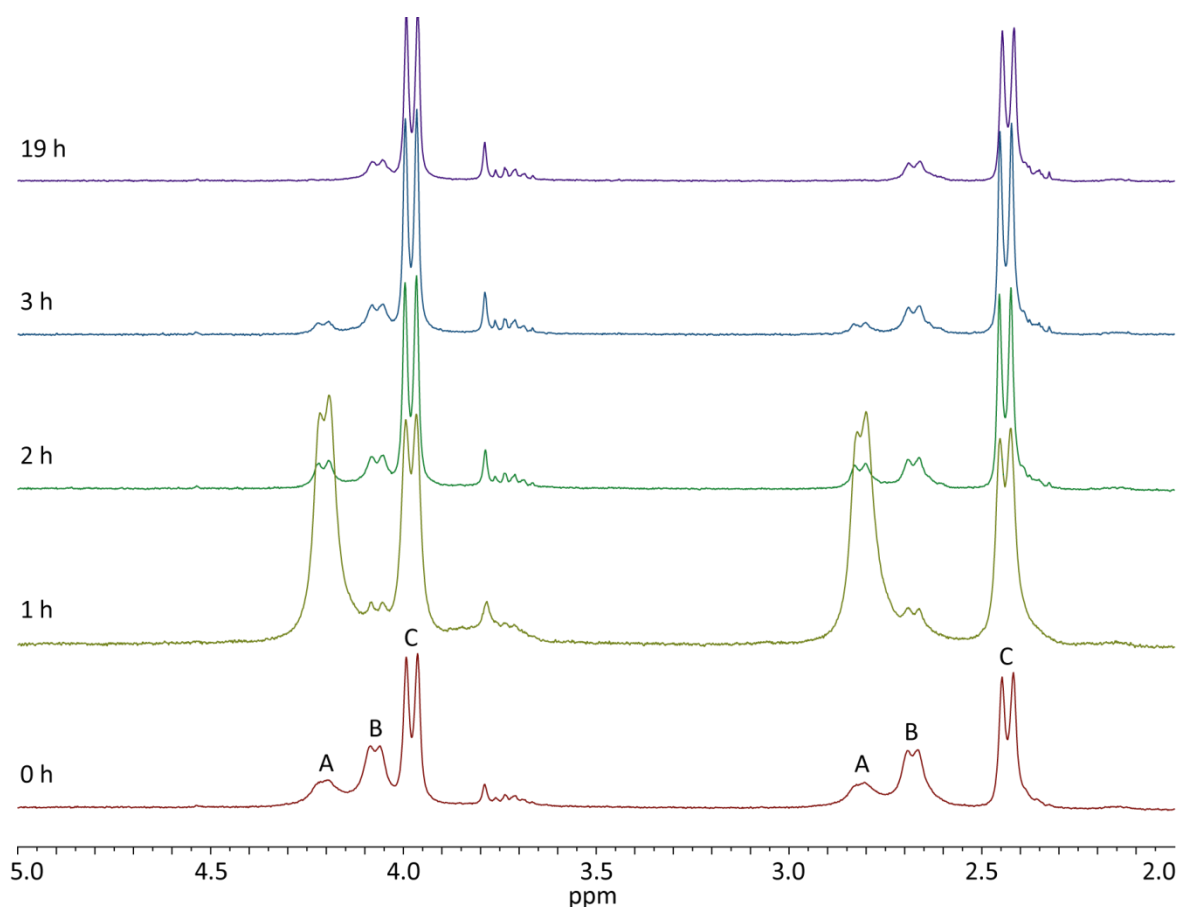


Abbildung D.23: Ausschnitt zwischen 5 und 2 ppm aus dem ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **20** direkt nach dem Auflösen (0 h), nach 1 h, 2 h, 3 h und 19 h. Dabei ist die mit der Zeit stattfindende Umwandlung zwischen den gelösten Formen A, B und C von Verbindung **20** zu beobachten.

Eine in Kapitel D2.2.2 erwähnte Besonderheit zeigt die Verbindung **20**. Bei dem Übergang von den bidentaten zu den tridentaten *N*-Donor-Liganden kommt es zwar in den Kristallstrukturen zu einer kontinuierlichen Reduktion der Haptizität der Aluminat-Einheiten (von zwei η^2 - in **16** und **18** über eine η^1 - und eine η^2 - in **19** und **20** bis zu zwei η^1 - in **21B**), in Lösung hat dieser Wechsel der Ligandanbindung jedoch keinen Einfluss auf die Dynamik der Komplexe. Anders sieht das beim sterischen Einfluss der *N*-gebundenen

Alkyl-Gruppen aus. Dieser nimmt bei dem Übergang von Cyclohexyl-Gruppen in **19** zu *tert*-Butyl-Gruppen in **20** so stark zu, dass dadurch die Umwandlung der Festkörperform in die Lösungsform deutlich verlangsamt wird.

Abbildung D.23 zeigt den Ausschnitt der chemischen Verschiebung der Methylen-Protonen von Verbindung **20** direkt nach dem Lösen, nach 1 h, 2 h, 3 h und 19 h. Dabei ist zu erkennen, dass direkt nach dem Lösen unterschiedliche Spezies (A, B, C) vorhanden sind, zu deren Gestalt jedoch keine Aussage gemacht werden kann. Nach einer Stunde hat sich eine intermediäre Form (A) angereichert, die jedoch im weiteren Verlauf wieder abgebaut wird und in die endgültige Lösungsform von Verbindung **20** (C) übergeht. Dieses Verhalten ist auch zu beobachten, wenn dieselbe NMR-Probe im Vakuum getrocknet (Verbindung **20** geht dann in die Festkörperform über) und anschließend wieder gelöst wird (langsame Umwandlung in Form C). Bei einem VT-NMR-Experiment zwischen -70 und 50 °C (Abbildung D.24) konnte bei tiefen Temperaturen ebenfalls eine Anreicherung der Form A beobachtet werden. Diese ist bis -20 °C die dominierende Form, wird dann aber schnell abgebaut, bis dann bei 50 °C die Umwandlung in Form C nahezu vollständig abgeschlossen ist.

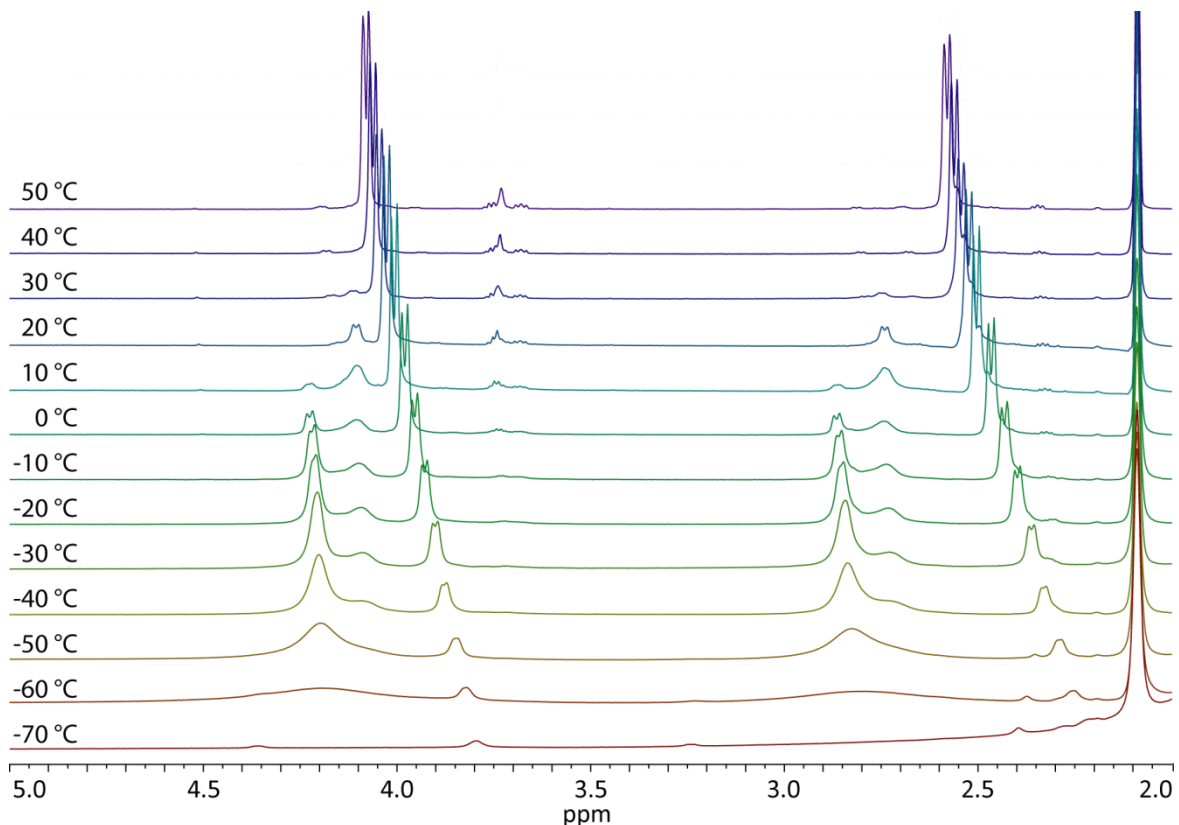
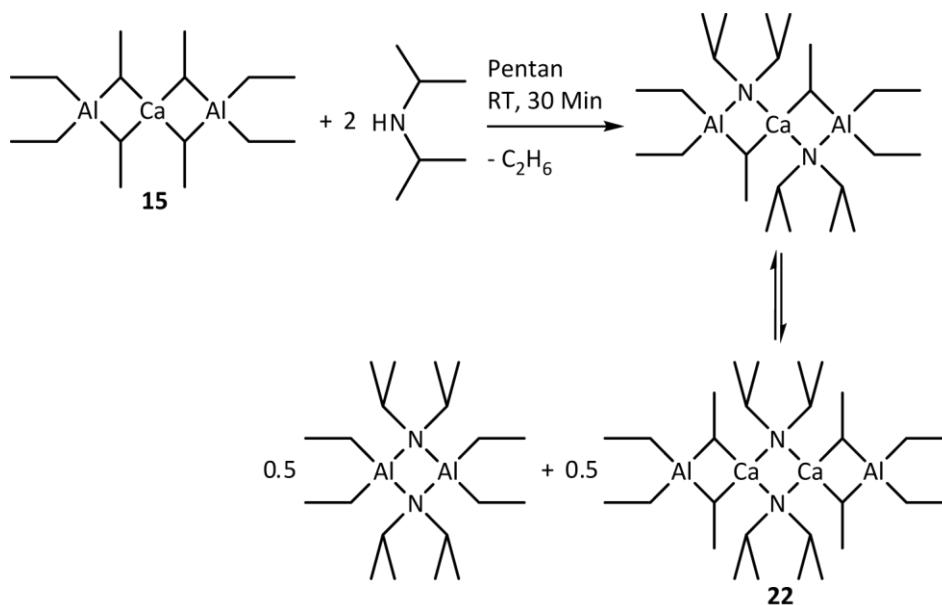


Abbildung D.24: Ausschnitt zwischen 5 und 2 ppm aus dem ^1H -VT-NMR-Spektrum von Verbindung **20**.

2.4. Reaktivität gegenüber sekundären Aminen

In den Kapiteln 2.1 und 2.2 wurden die Reaktionen von Calcium-Aluminat **15** mit *N*-Donor-Liganden zu einfachen Komplexen beschrieben. Aus den Kristallstrukturen der Addukte konnten C⋯H-Abstände bestimmt werden, die im Einklang mit dem CIPE-Konzept^[27] die Chemo Selektivität einer potentiellen Deprotonierung vorgeben. Auch wenn die C⋯H-Abstände aus den Festkörperstrukturen teilweise in einem Bereich liegen, in dem die Deprotonierung eingeleitet werden kann, konnte in keinem Fall ein entsprechendes Produkt isoliert oder detektiert werden. Eine Erklärung dafür liefert die in Kapitel D2.3 beschriebene dynamische Bindung der Aluminat-Einheiten in Lösung. Diese weichen dem sterischen Anspruch des Komplex-gebundenen Substrates aus, anstatt eine Deprotonierung einzuleiten. Des Weiteren ist bekannt, dass bei der Deprotonierung mit Aluminaten Amide eine entscheidende Rolle spielen (vgl. Kapitel C3.2.1, Seite 27).^[98] Aus diesem Grund wurde mit dem Ziel, ein Amid-verbrückendes Calcium-Aluminat darzustellen, das Aluminat **15** mit Diisopropylamin umgesetzt (Schema D.11). Dabei sind strukturverwandte Verbindungen mit verbrückenden Amid-Einheiten am Beispiel von $[\text{Ca}(\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\text{-}(\mu\text{-Et})\text{GaEt}_2)_2]$ ^[125,126] oder $[\text{Mg}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2\text{-}\mu\text{-Me-AlMe}_2)_2]$ ^[127] bekannt, ein Amid-verbrückendes Calcium-Aluminat ist jedoch bis *dato* nicht beschrieben worden.



Schema D.11: Umsetzung von $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ (**15**) mit Diisopropylamin zum dimeren Calciumamid $[(\eta^2\text{-AlEt}_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$ (**22**).

Für die Reaktion wurde das Calcium-Aluminat **15** in Pentan vorgelegt und Diisopropylamin im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung entstand eine farblose Lösung, aus der bei -80 °C das dimere Calciumamid $[(\eta^2\text{-AlEt}_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$ (**22**) und nicht ein Amid-verbrückendes Aluminat ausfiel. Es kann vermutet werden, dass sich das Amid-verbrückende Aluminat intermediär bildet, dann jedoch zu Verbindung **22** und dem dimeren Diethylaluminium-diisopropylamid weiter reagiert. Dies ist zwar mit den NMR-Spektren nicht nachweisbar, jedoch wurde ein ähnliches Verhalten von MATTHIAS WESTERHAUSEN bei der Reaktion von $[\text{Ca}(\text{N}(i\text{-Pr})_2)_2]_2$ mit $\text{Al}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ zu $[(\eta^2\text{-Al}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_2\text{Al}(\text{N}(i\text{-Pr})_2)]_2$ beschrieben.^[77]

Kristallstrukturanalyse

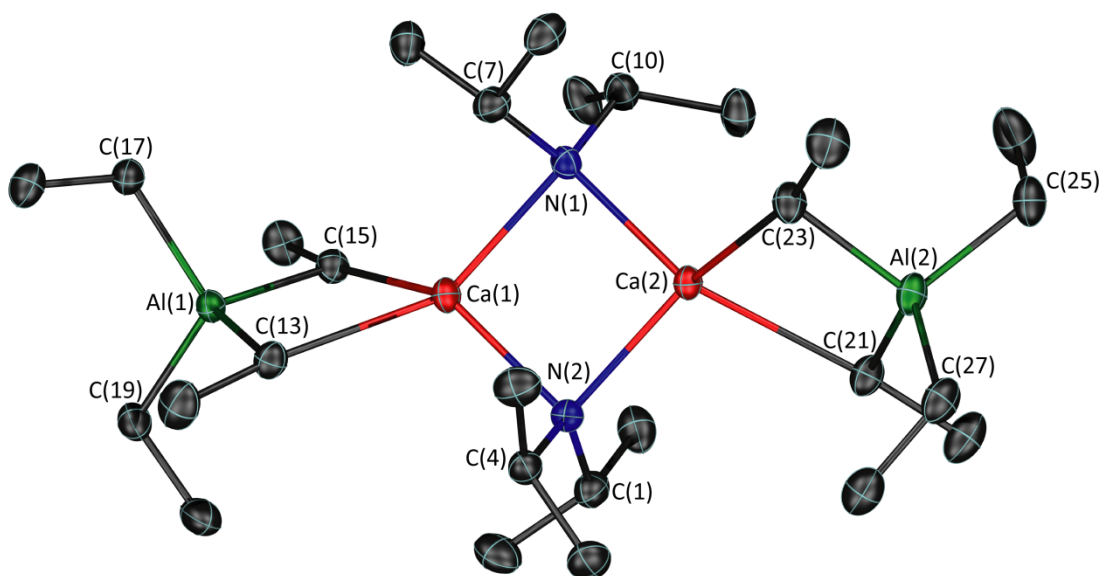


Abbildung D.25: Molekülstruktur von Verbindung **22**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Der farblose Feststoff von Verbindung **22** wurde zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse bei -35 °C aus Pentan umkristallisiert. **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung D.25). Die beiden Calcium-Atome weisen eine Koordinationszahl von vier auf, jedoch weicht die Geometrie der Koordinationspolyeder deutlich vom Tetraeder ab. So sind die Winkel der Geraden durch N(1), N(2) zur Geraden durch C(13), C(15) mit 62.1° bzw. zur Geraden durch C(21),

C(23) mit 56.0° deutlich kleiner als die für einen tetraedrischen Koordinationspolyeder am Calcium-Atom erwarteten 90° .

Das zentrale Strukturelement des dimeren Calciumamids **22** ist der viergliedrige Ca–N–Ca–N-Ring. Die Ca–N-Bindungslängen variieren zwischen Ca(1)–N(2) 2.350(1) und Ca(2)–N(2) 2.397(1) Å und sind damit etwas länger als in der vergleichbaren Verbindung von WESTERHAUSEN (2.407(2) bis 2.487(2) Å).^[77] Die N–Ca–N-Winkel sind mit $87.1(1)^\circ$ und $86.5(1)^\circ$ etwas kleiner als die Ca–N–Ca-Winkel ($93.1(1)^\circ$ und $93.2(1)^\circ$), wobei aus deren Winkelsumme von $359.8(4)^\circ$ eine planare Anordnung hervorgeht. Der für WESTERHAUSENS $[(\eta^2\text{-Al}(\text{CSiMe}_3)_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$ angegebene N–Ca–N-Winkel ist jedoch mit $90.9(1)^\circ$ näher an den 90° eines regulären Quadrates, was ebenso wie die Unterschiede in den Bindungslängen auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften der SiMe₃-Gruppen zurückzuführen ist.

Während die Ca–N-Bindungslängen in **22** mit einem vierfach-koordinierten Calcium-Atom im Vergleich mit den Addukten mit sechsfach-koordiniertem Calcium-Atom **16** bis **20** noch deutlich kürzer sind, haben die Ca–C-Abstände der η^2 -gebundenen Aluminat-Einheiten in **16** bis **20** und **22** eine vergleichbare Größenordnung (2.584(2) bis 2.617(2) Å). Der kurze Ca–N-Abstand ist in erster Linie auf die negative Ladung des amidischen Stickstoff-Atoms zurückzuführen. Diese Anionen donieren dabei so viel Elektronendichte auf das Calcium-Atom, dass die Ca–C-Bindungslängen in **22** trotz der vierfachen-Koordination am Calcium-Atom Abstände aufweisen, die vergleichbar mit dem sechsfach-koordinierten Calcium-Atom sind. Dementsprechend weisen auch die Al–C-Bindungslängen in Verbindung **22** nur marginale Unterschiede zu den oben diskutierten η^2 -gebundenen Aluminat-Einheiten auf (verbrückend 1.986(2) bis 1.995(2) Å, endständig 2.060(2) bis 2.072(2) Å).

Spektroskopische Charakterisierung

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **22** (Abbildung D.26) zeigt einen Signalsatz für die N-gebundenen Isopropyl-Gruppen mit einem Septett bei 2.85 ppm und einem Dublett bei 0.94 ppm. Die in der Kristallstruktur unterschiedlichen Ethyl-Gruppen der Aluminat-Einheiten zeigen wiederum einen gemeinsamen Signalsatz mit einem Triplet bei 1.46 ppm und einem Quartett bei 0.03 ppm. Das zeigt, dass auch hier die Aluminat-Einheiten dynamisch gebunden sind. Das Integralverhältnis der Signale von 4:24:24:16,

sowie vier Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (48.1, 26.5, 11.1 und 6.4 ppm), als auch das Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum (154 ppm) entsprechen dem Erwarteten.

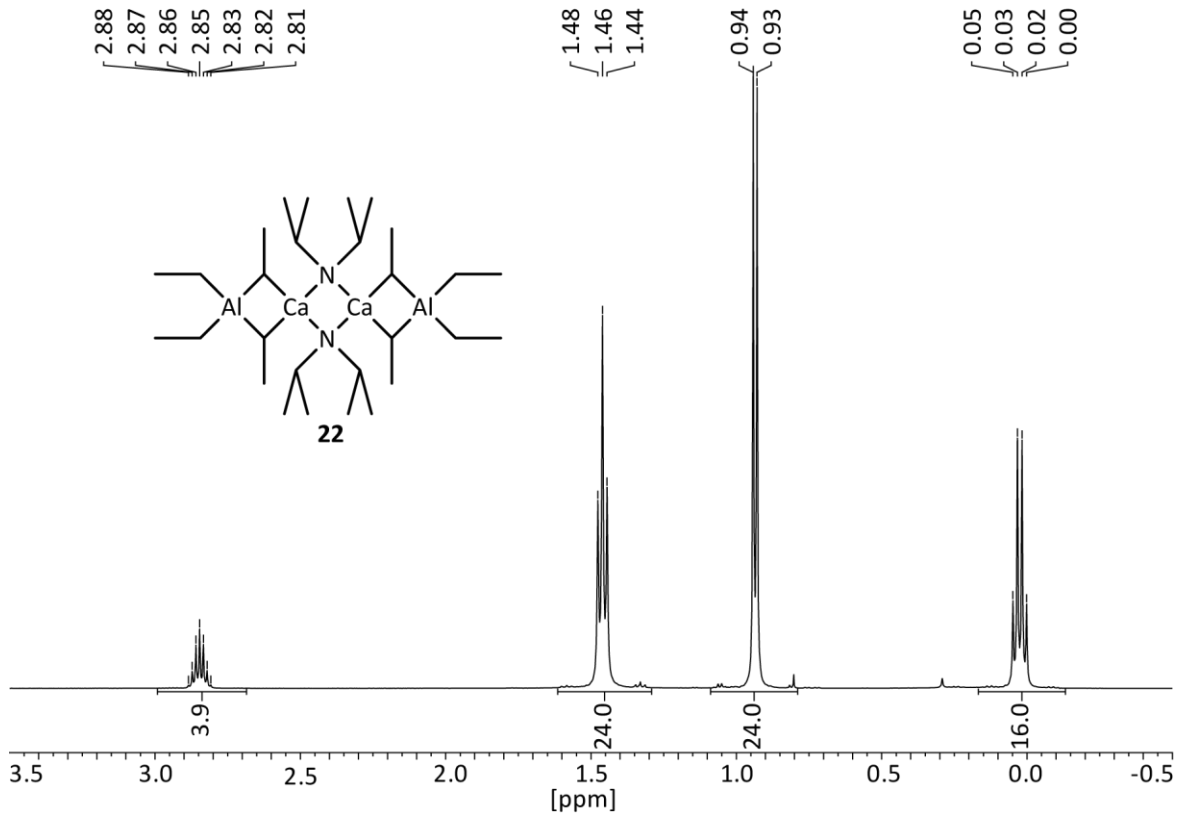


Abbildung D.26: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **22** in Benzol- d_6 .

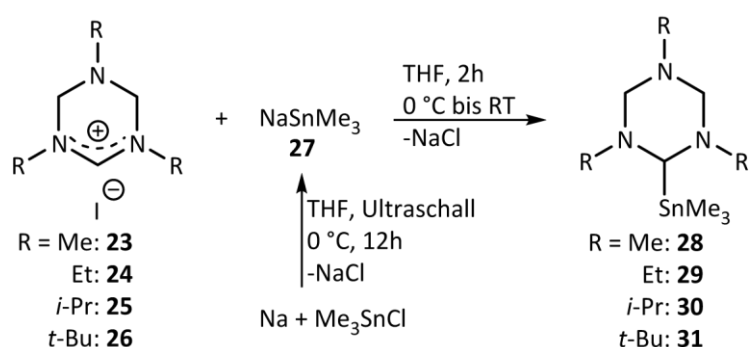
3. Alternative Darstellungsmethode Diamino-funktionalisierter Carbanionen

In Kapitel D1 – Deprotonierende Lithiierung cyclischer Aminale – wurde der Einfluss *N*-gebundener Alkyl-Gruppen in 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazachclohexanen auf die Reaktion mit Butyllithium beschrieben. Dabei erfolgt lediglich beim kleinsten Vertreter TETAC (analog zum bekannten TMTAC) die deprotonierende Lithiierung einer endocyclischen Methylene-Gruppe, während bei TiPTAC ein Produktgemisch entsteht und sich bei TtBuTAC die reinen Addukte bilden. In diesem Kapitel wird eine alternative Syntheseroute zur Darstellung Diamino-funktionalisierter Carbanionen über die Trimethylzinn-Spezies und den Zinn-Lithium-Austausch vorgestellt. Die Methode des Zinn-Lithium-Austausches wurde das erste Mal von DIETMAR SEYFERTH im Jahr 1959 beschrieben

Reaktion abstrahiert das Iod-Molekül von einem TAC-Ring ein Hydrid-Ion, so dass Iodwasserstoff und die entsprechenden Iodide entstehen. Das zweite Äquivalent des TAC-Systems wird als Base benötigt, um den entstandenen Iodwasserstoff abzufangen, ein definiertes Abfangprodukt kann jedoch nicht isoliert werden.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte **23** bis **26** wurde das Chloroform zur Hälfte im Vakuum entfernt, anschließend die Iodide mit Ethylacetat ausgefällt und aus Isopropanol umkristallisiert. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C - und HMQC-NMR-spektroskopischer Daten, die eine eindeutige Zuordnung der Signale ermöglichten und, soweit vorhanden, mit den literaturbekannten Daten vergleichbar sind.

Als zweiter Präkursor wurde das Natriumtrimethylstannid (**27**), welches sich aus Natrium und Trimethylchlorstannan darstellen lässt (Schema D.13), benötigt. Dazu wurde Natrium in der *Glove-Box* von der Oxidschicht befreit und in kleine Stückchen geschnitten. Die Natrium-Stückchen wurden mit THF versetzt und zum Aktivieren eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine THF-Lösung des Trimethylchlorstannans zum Natrium gegeben und die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Ultraschallbad behandelt. Die Reaktion ist nach 12 Stunden Rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ beendet, wobei der Reaktionsfortschritt mittels ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Hierzu lassen sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum die Signale des Eduktes Trimethylchlorstannan (161 ppm), der intermediären Spezies Hexamethyldistannan (-106 ppm) und des Stannids **27** (-206 ppm) vergleichen.



Schema D.13: Umsetzung von 1,3,5-Trialkyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (**23** bis **26**) mit Natriumtrimethylstannid (**27**) zu (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (**28** bis **31**).

Die so erhaltene Stannid-Lösung wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension eines der Iodide **23** bis **26** (Schema D.13) gegeben und die Mischung anschließend langsam auf

Raumtemperatur gebracht. Nach erfolgter Aufarbeitung konnten die (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannane mit Methyl (**28**), Ethyl (**29**), Isopropyl (**30**) und *tert*-Butyl (**31**) als Alkylrest in Form farbloser destillierbarer Flüssigkeiten isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse und Kernresonanzspektroskopie an den Kernen ^1H , ^{13}C sowie ^{119}Sn .

Abbildung D.27 zeigt die ^{119}Sn -NMR-Spektren der Verbindungen **28** bis **31**. Dabei ist in A) das ^1H -breitbandenkoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum des stannylierten TMTACs **28** abgebildet, während die Spektren der Homologen **29** bis **31** in B), C) und D) nicht entkoppelt sind. Trotz der Breitbandentkopplung ist das Signal der Verbindung **28** sehr stark verbreitert. Dies ist auf die verhältnismäßig kleinen *N*-gebundenen Methyl-Gruppen zurückzuführen, die es dem TAC-Ring noch ermöglichen, durchzuschwingen. Dadurch tauschen das Proton und die Trimethylstannyl-Gruppe zwischen axialer und äquatorialer Position aus, so dass unterschiedliche Kopplungen und chemische Verschiebungen das Signal von Verbindung **28** im ^{119}Sn -NMR-Spektrum verschmieren lassen.

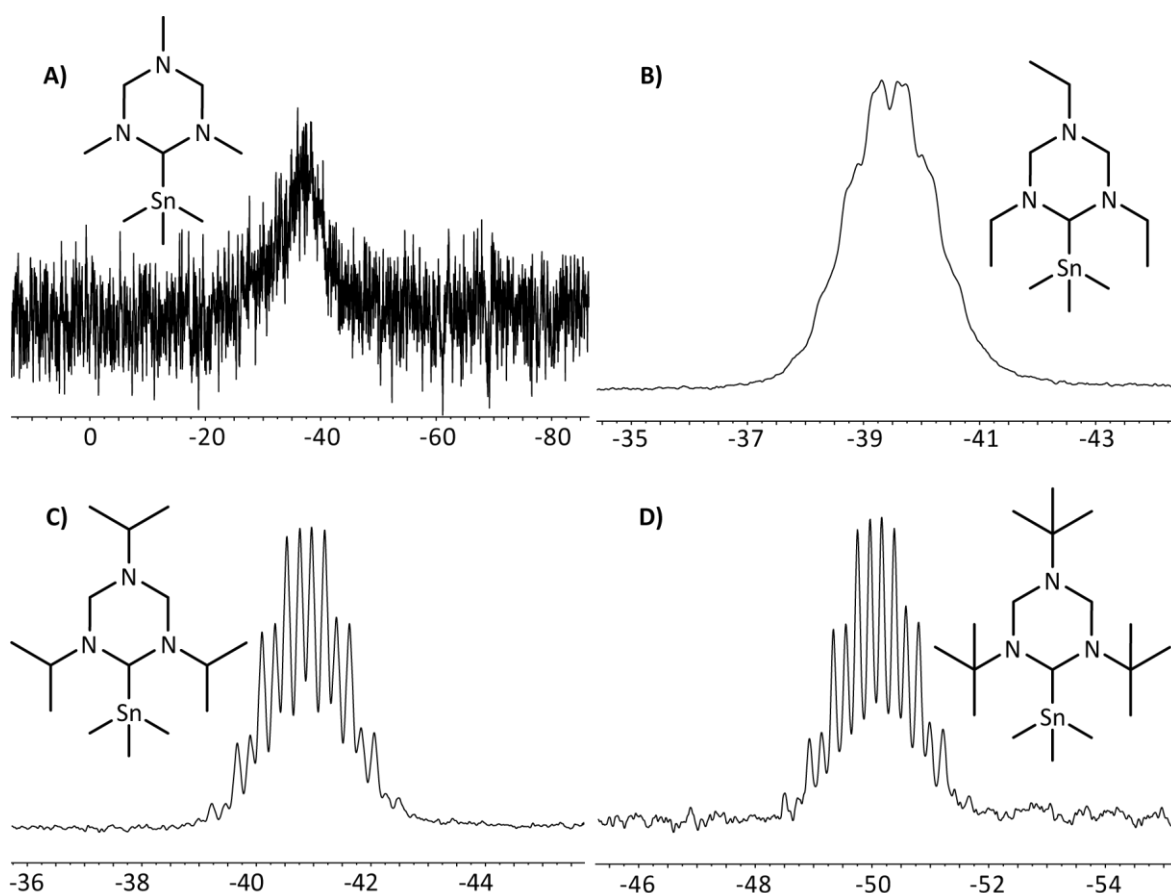


Abbildung D.27: ^{119}Sn -NMR-Spektren der (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannane **28** bis **31**. Das in A) gezeigte Spektrum von Verbindung **28** ist ^1H -entkoppelt, während die Spektren der Verbindungen **29** bis **31** in B), C) und D) ^1H -gekoppelt sind.

Bei dem in Abbildung D.27 B) gezeigtem ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Ethyl-substituierten Verbindung **29** ist dieser Effekt anhand des nicht aufgelösten Kopplungsmusters auch noch zu erkennen, jedoch sehr viel schwächer ausgeprägt. Eine weitere Zunahme des sterischen Anspruchs der *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen in **30** mit Isopropyl-Gruppen und in **31** mit *tert*-Butyl-Gruppen bewirkt das Fixieren des TAC-Ringes in einer Konformation und damit ein gut aufgelöstes Kopplungsmuster in den ^{119}Sn -NMR-Spektren. Da die Kopplungskonstanten zu den Methyl-Gruppen und zu dem Methin-Proton unterschiedlich groß sind, wird für das Zinn-Signal ein Dublett von Decetts erwartet. In den gemessenen ^{119}Sn -NMR-Spektren sind die äußeren Signale von so schwacher Intensität, dass diese im Grundrauschen verschwinden und daher nur ein Dublett von Octetts zu erkennen ist. Dabei sind die Kopplungskonstanten zu dem Methin-Proton ($^2J_{\text{H,Sn}} = 25.5 \text{ Hz}$ bei **30** und 24.1 Hz bei **31**) deutlich kleiner als die zu den Methyl-Gruppen ($^2J_{\text{H,Sn}} = 48.4 \text{ Hz}$ bei **30** und 46.4 Hz bei **31**).

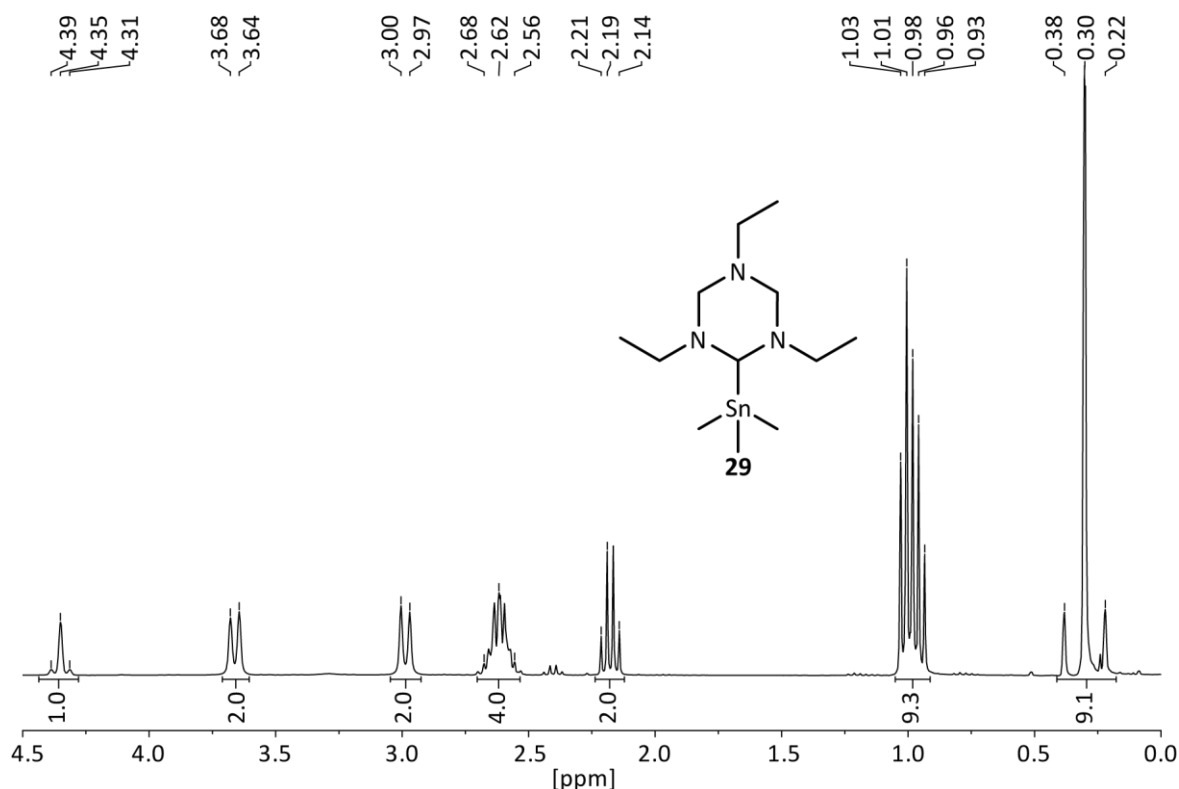


Abbildung D.28: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **29** in Benzol- d_6 .

In Abbildung D.28 wird exemplarisch für die Trimethylstannane **28** bis **31** das ^1H -NMR-Spektrum der Ethyl-substituierten Verbindung **29** gezeigt. Dabei sind generell in den mittleren Teilen der Spektren die Signale der *N*-gebundenen Alkylgruppen mit einer 2:1

Aufteilung zu erkennen. Der Tieffeldbereich zwischen 5.07 ppm und 3.72 ppm zeigt die Signale der Methylen- und Methin-Protonen für Verbindung **29** bis **31** in Form zweier Dubletts und einem Singulett, während für die methyl-substituierte Verbindung **28** aus den oben genannten Gründen zwei breit verschmierte Signale zu beobachten sind. Im Hochfeldbereich zwischen 0.36 ppm und 0.27 ppm ist schließlich das Singulett der Sn-gebundenen Methyl-Gruppen zu erkennen, welches für alle vier Verbindungen eine scharfe und gut aufgelöste Resonanz inklusive der Zinn- Satelliten liefert.

In dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **29** (Abbildung D.28) sind an dem Signal des Methin-Protons bei 4.35 ppm und an dem Signal der Methyl-Gruppen bei 0.30 ppm deutlich die Zinn-Satelliten mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{H,Sn}} = 22.0$ Hz und 48.4 Hz zu erkennen. Bei der Isopropyl-substituierten Verbindung **30** und, noch deutlicher, bei der *tert*-Butyl-substituierten Verbindung **31** sind dabei an den Methyl-Gruppen-Signalen auch die unterschiedlichen Kopplungen zu ^{117}Sn und ^{119}Sn aufgelöst. Insgesamt lässt sich aus den Kopplungen direkt nachweisen, dass die Trimethylstannyl-Gruppe an das TAC-System gebunden ist. Deutlicher wird dies in den ^{13}C -NMR-Spektren, wobei in Abbildung D.29 wieder exemplarisch das Spektrum der Ethyl-substituierten Verbindung **29** abgebildet ist.

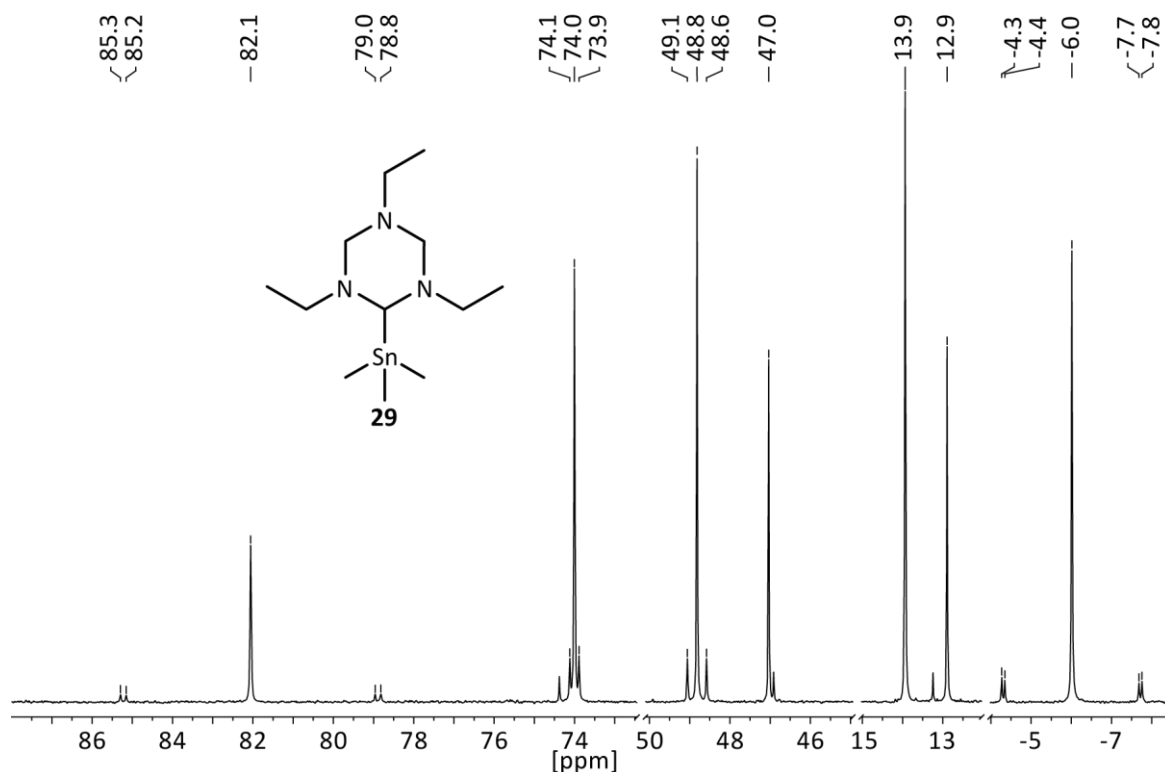


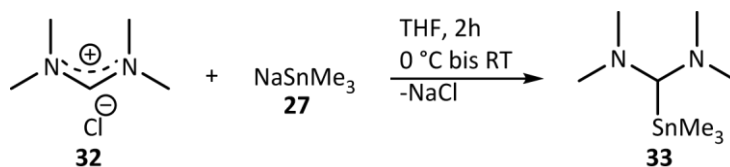
Abbildung D.29: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **29** in Benzol- d_6 . Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche ohne Relevanz ausgeschnitten.

Bei den ^{13}C -NMR-Spektren der Trimethylstannane **28** bis **31** liefern generell die Kohlenstoff-Atome der Methin- und Methylen-Gruppen Resonanzen im Tieffeld-Bereich zwischen 84.5 und 63.6 ppm, gefolgt von den Resonanzen der *N*-gebundenen (54.6 bis 40.0 ppm) und den restlichen Kohlenstoff-Atomen der Alkyl-Gruppen (28.9 bis 12.9 ppm) im mittleren Bereich und im Hochfeld-Bereich Resonanzen zwischen -5.6 und -7.0 ppm für die *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen. Im Fall der Verbindungen **29** bis **31** sind die $^1J_{\text{SnC}}$ -Kopplungen sowohl zum Isotop ^{117}Sn als auch zum Isotop ^{119}Sn zu erkennen. Dabei sind im Gegensatz zu den $^2J_{\text{H,Sn}}$ -Kopplungen die $^1J_{\text{C,Sn}}$ -Kopplungen (jeweils ^{119}Sn) zu den Kohlenstoff-Atomen der Methin-Gruppen mit 489, 495 und 524 Hz beinahe doppelt so groß wie die $^1J_{\text{C,Sn}}$ -Kopplungen zu den Methyl-Gruppen (263, 253 und 240 Hz). Weitere Zinn-Satelliten sind in den ^{13}C -NMR-Spektren bei den in Position 2 und 6 *N*-gebundenen Kohlenstoff-Atomen zu beobachten, jedoch lässt sich hier nicht mehr zwischen ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Kopplungen unterscheiden. Generell sind dabei die Kopplungen zu den Kohlenstoff-Atomen der *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen größer als zu den endocyclischen CH_2 -Gruppen.

Bei der methyl-substituierten Verbindung **28** sind im ^{13}C -NMR-Spektrum sowohl die Signale der Methylen-Gruppen, als auch die der *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen, wie schon bei den andern Kernresonanzspektren, verbreitert. Es lassen sich jedoch auch hier Kopplungen zu den Methyl-Gruppen in Position 2 und 6 beobachten, so dass auch hier die Bindung der Trimethylstannyl-Gruppe an das TAC-System nachgewiesen ist.

3.1.2. (Bis(dimethylamino)methyl)trimethylstannan (**33**)

Neben den cyclischen Aminen wurden auch Untersuchungen zu Diamino-funktionalisierten Carbanionen an einem offenkettigen System angestellt. Da der Grundkörper TMDA bei der Reaktion mit BuLi als Produkt die Deprotonierung der Methyl-Gruppen liefert,^[113] wurde auch hier die alternative Syntheseroute über das (Bis-(dimethylamino)methyl)trimethylstannan (**33**) verfolgt. Dazu wurde Tetramethylformamidiniumchlorid (**32**) nach einer literaturbekannten Methode aus Dimethylformamid, Chlortrimethylsilan und Dimethylaminotrimethylsilan hergestellt,^[32,131] und mit dem Stannid **27** analog zu den cyclischen Aminen umgesetzt (Schema D.14). Das so als farblose destillierbare Flüssigkeit erhaltene Stannan **33** wurde mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert.



Schema D.14: Umsetzung von Tetramethylformamidiniumchlorid (**32**) mit Natriumtrimethylstannid (**27**) zu (Bis(dimethylamino)methyl)trimethylstannan (**33**).

Abbildung D.30 zeigt das ^1H - und das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung **33**. Dabei sind in dem Protonen-Spektrum drei Singulets bei 3.18, 2.27 und 0.25 ppm zu erkennen, die entsprechend dem Integralverhältnis von 1:12:9 der Methin-Gruppe, sowie den *N*- und *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen zugeordnet werden. An dem Signal der *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen sind sowohl die ^{117}Sn -, als auch die ^{119}Sn -Satelliten aufgelöst und weisen Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{H,Sn}} = 47.6$ und 49.3 Hz auf. Diese liegen in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Kopplungskonstanten bei den stannylierten cyclischen Aminen **28** bis **31**, wogegen die Kopplungskonstante zu dem Methin-Proton in Verbindung **33** mit $^2J_{\text{H,Sn}} = 5.6$ Hz deutlich kleiner ist. Dabei ist die Kopplungskonstante so klein, dass die Kopplung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung **33** nicht aufgelöst werden kann. Daher zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum durch die Kopplung zu den neun Methyl-Protonen ein Decett, während bei den Verbindungen **30** und **31** Teile eines Dubletts von Decetts abgebildet sind.

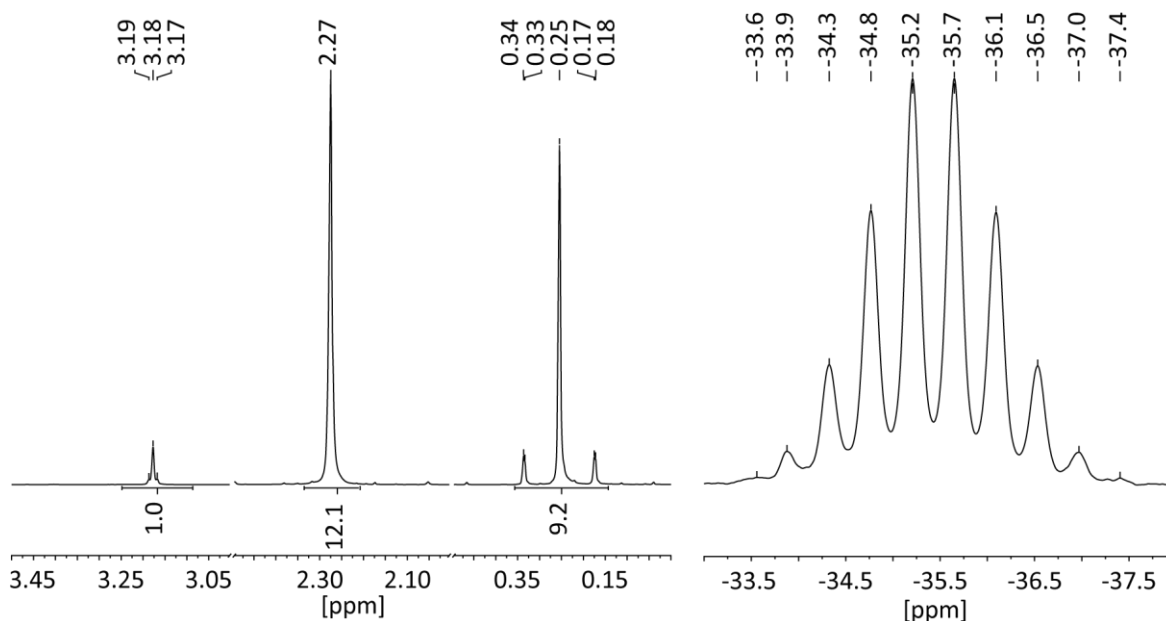


Abbildung D.30: ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung **33** in Benzol- d_6 . Zur besseren Übersicht wurden im Protonen-Spektrum die Bereiche ohne Relevanz ausgeschnitten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **33** zeigt ebenfalls drei Signale (Abbildung D.31). Dabei wird das Signal bei 90.1 ppm dem Kohlenstoff-Atom der Methin-Gruppe zugeordnet und die Signale bei 44.3 ppm und -6.1 ppm den *N*- bzw. *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen. Bei den direkt an das Zinn gebundenen Kohlenstoff-Atomen sind die Kopplungen zu den Isotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn zu sehen, während bei dem Signal der *N*-gebundenen Methyl-Gruppe wiederum nur ein Satellitenpaar zu sehen ist. Auch bei Verbindung **33** ist, in Analogie zu den stannylierten cyclischen Aminen **29** bis **31**, die $^1J_{\text{C,Sn}}$ -Kopplung (jeweils ^{119}Sn) zu dem Kohlenstoff-Atom der Methin-Gruppe ($^1J_{\text{C,Sn}} = 504 \text{ Hz}$) deutlich größer als die Kopplung zu den *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen ($^1J_{\text{C,Sn}} = 265 \text{ Hz}$), während dies bei den entsprechenden Protonen-Kopplungen andersherum ist.

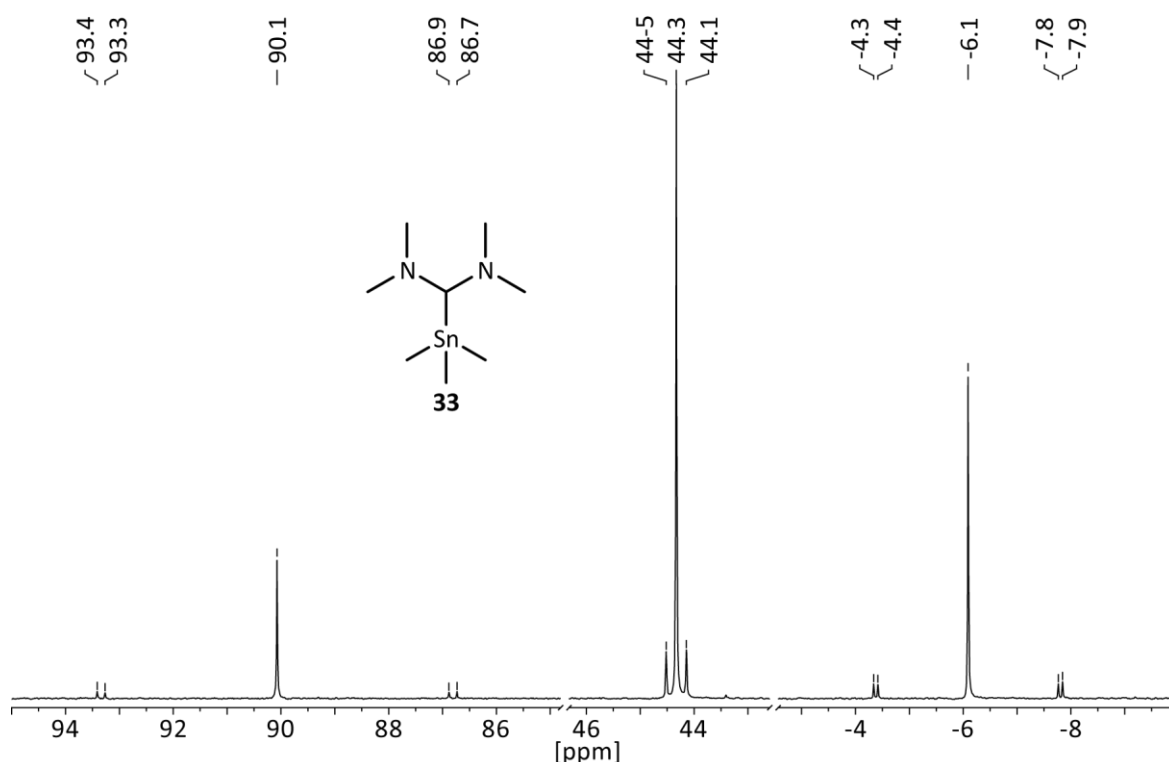


Abbildung D.31: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **33** in Benzol-d_6 . Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche ohne Relevanz ausgeschnitten.

3.2. Zinn-Lithium-Austausch

3.2.1. (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium

Für den Zinn-Lithium-Austausch wird eine Lösung eines der Stannane **28** bis **31** in Hexan vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent *n*-BuLi versetzt (Schema D.15). Dabei dienen die Methyl- und Ethyl-substituierten Verbindungen in erster Linie dem

(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium 2

Bei der methyl-substituierten Verbindung **28** fällt das Lithiierungs-Produkt **2** als farbloser Feststoff aus und kann daher auf einfache Weise sauber isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die gleichen Signale, wie sie in Kapitel D1.1 für das Produkt der deprotonierenden Lithiierung beschrieben wurden. Da Verbindung **2** schon hinreichend charakterisiert ist, wurde hier auf weitere Analytik verzichtet.

(2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium 5

Die Ethyl-substituierte Verbindung **29** liefert beim Zinn-Lithium-Austausch Verbindung **5**, die, wie in Kapitel D1.2 beschrieben, im Gegensatz zu **2** in Hexan löslich ist, und daher nicht so einfach isoliert werden kann. Der Siedepunkt des Beiproduktes **35** liegt mit 149 – 150 °C relativ niedrig, so dass versucht wurde, das Lithiierungs-Produkt **5** durch Abkondensieren von Lösungsmittel und Beiprodukt zu isolieren. Dabei ist als Rückstand eine gelblich-harzartige Substanz entstanden, in der sich keine der Verbindungen mehr nachweisen lässt. Des Weiteren befindet sich im Kondensat neben dem Stannan **35** auch noch die reprotonierte Verbindung **4**, das TETAC. Daher lässt sich allgemein sagen, dass Verbindung **5** in einer Mischung mit dem Stannan **35** beim langsamen Aufkonzentrieren Zersetzungsreaktionen unterliegt, was zu einem undefinierbaren Produktgemisch führt. Der Versuch, die beiden Produkte durch Kristallisation bei –35 °C voneinander zu trennen war ebenfalls erfolglos, so dass nur die Option bleibt, die Produkte des Zinn-Lithium-Austausches direkt als Reaktionsmischung bei Folgereaktionen einzusetzen.

Zum Vorbereiten einer NMR-Probe aus der Reaktionsmischung wurde das Hexan im Vakuum entfernt und damit die Probe aufkonzentriert. Damit es hierbei nicht zur oben erwähnten Zersetzung kommt, wurde die Probe jedoch nicht vollständig vom Lösungsmittel befreit, so dass sich dies im ^1H -NMR-Spektrum wiederfinden lässt (1.26 und 0.89 ppm). In Abbildung D.32 ist das ^1H -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung gezeigt. Dabei lassen sich die in Kapitel D1.2 diskutierten Signale der lithiierten Verbindung **5** auch in der Mischung detektieren, wobei das Integral des gut separierten und signifikanten Dubletts der Methylen-Gruppen bei 4.05 ppm auf zwei normiert wurde. Das ebenfalls in der Mischung enthaltene Stannan **35** ist an dem Signal der Methyl-Gruppen bei 0.08 ppm zu erkennen, während die Signale der *n*-Butyl-Einheit zwischen 1.50 ppm und 0.75 ppm von anderen Alkyl-Gruppen-Signalen überlagert sind. Das Integral

der Methyl-Gruppen ist mit 3 deutlich kleiner als die erwarteten 9, und wird darauf zurückgeführt, dass das Stannan **35** beim Einengen der NMR-Probe teilweise mit entfernt wurde.

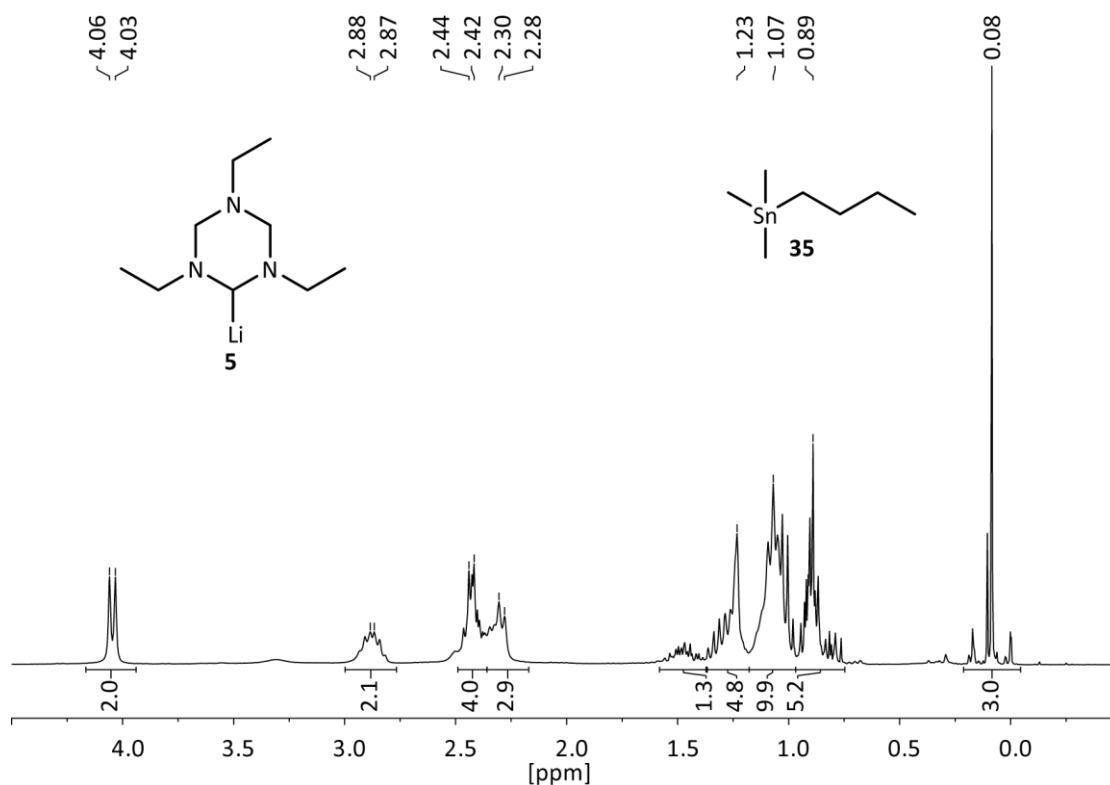


Abbildung D.32: ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionsmischung von Verbindung **5** und **35** in Benzol- d_6 .

Des Weiteren wurde von der Reaktionsmischung ein ^7Li -NMR-Spektrum angefertigt, in dem das Signal bei 1.48 ppm dem von Verbindung **5** aus Kapitel D1.2 entspricht. Auch die chemische Verschiebung des Signals im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -1.8 ppm entspricht dem für Trialkylstannane Erwarteten.

(2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium 9

Im Gegensatz zur deprotonierenden Lithiierung liefert der Zinn-Lithium-Austausch bei dem Isopropyl-substituierten Stannan **30** als Hauptprodukt die entsprechende lithiierte Verbindung **9**. Da es bei dem Isolierungsversuch der Ethyl-substituierten Verbindung **5** zur Zersetzung kam, wurde Verbindung **9** nur in den Reaktionskontrollen nachgewiesen und direkt für Folgereaktionen weiter eingesetzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung D.33) zeigt neben den bekannten Signalen der Verbindung **35** für die Methylen-Gruppen des TAC-Ringes der

Verbindung **9** zwei Dubletts bei 4.10 und 2.97 ppm, sowie ein Singulett für die Methin-Gruppe bei 3.08 ppm. Die beiden zuletzt genannten Signale werden noch von den unterschiedlichen Signalen der drei CH-Einheiten aus den Isopropyl-Gruppen überlagert. Diese generieren des Weiteren drei Dubletts bei 1.12, 1.10 und 1.01 ppm. Insgesamt entspricht das Integralverhältnis mit 2:6:12:6 dem Erwarteten, jedoch sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch schon Signale zu erkennen, die auf eine Zersetzung von **9** hindeuten. So ist beispielsweise neben dem Dublett bei 4.10 ppm ein zweites, kleines Dublett zu sehen, das jedoch nicht zugeordnet werden kann und bei 3.53 ppm ein breites Singulett, das der protonierten Verbindung TiPTAC zugeordnet wird.

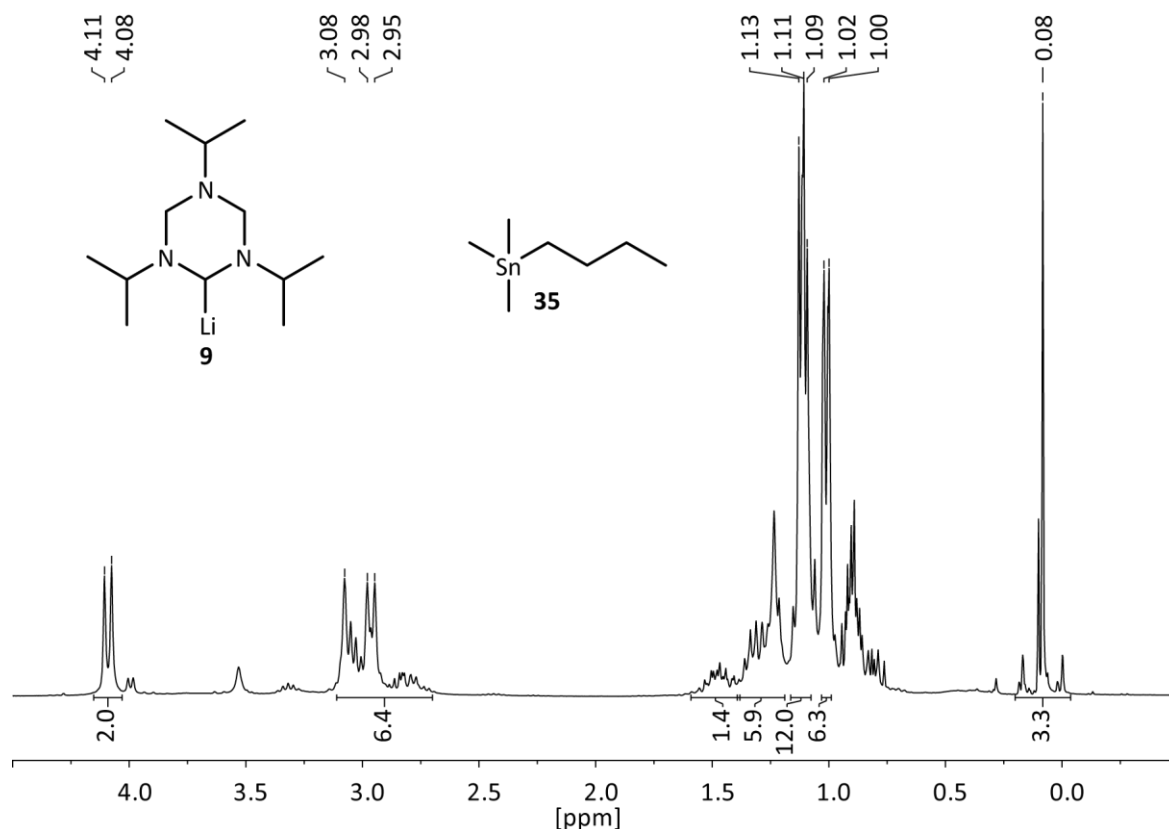
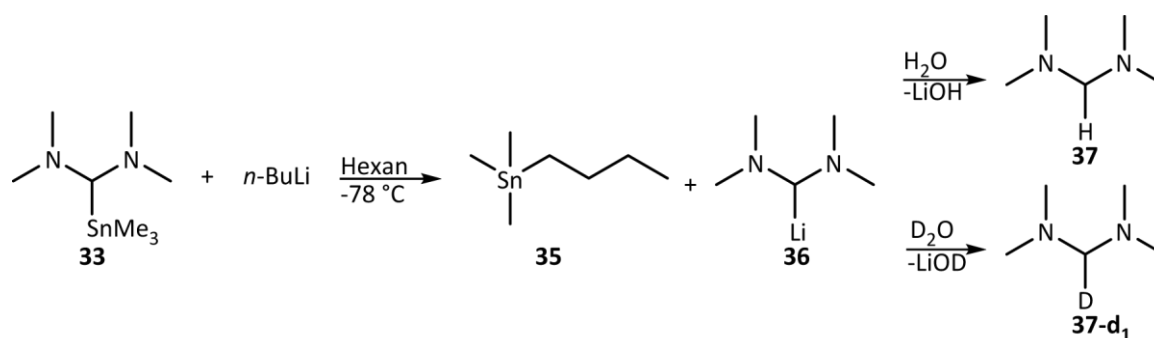


Abbildung D.33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Reaktionsmischung von Verbindung **9** und **35** in Benzol- d_6 .

Von der Reaktionsmischung wurde ein $^7\text{Li-NMR}$ -Spektrum angefertigt, in dem Verbindung **9** ein Signal bei 1.14 ppm generiert. Dies ist im Vergleich zur Verbindung **5** um 0.34 ppm Hochfeld-verschoben, und deutet auf eine schwächere Aggregation am Lithium-Atom hin. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum deutet mit einer Vielzahl von Signalen auf eine fortgeschrittene Zersetzung von Verbindung **9** hin und lässt daher keine Zuordnung mehr zu.

3.2.2. (Bis(dimethylamino)methyl)lithium (**36**)

Zur Generierung des (Bis(dimethylamino)methyl)lithiums (**36**) wurde das stannylierte Aminoal **33** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer *n*-BuLi-Lösung versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema D.16). Hierbei fällt das Produkt des Zinn-Lithium-Austausches als farbloser Feststoff aus, so dass es vom Beiprodukt **35** abfiltriert und damit sauber isoliert werden kann. In der abgetrennten Lösung wurde das Stannan **35** durch ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.



Schema D.16: Umsetzung von (Bis(dimethylamino)methyl)trimethylstannan (**33**) mit *n*-BuLi zu (Bis(dimethylamino)methyl)lithium (**36**) und Butyltrimethylstannan (**35**). Zur Identifizierung wurde **36** mit H_2O und D_2O zu den entsprechenden Verbindungen **37** und **37-d₁** umgesetzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung des farblosen Feststoffes in THF-d_8 zeigt reproduzierbar vier Singulets bei 5.13, 2.71, 2.35 und 2.14 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:18:6:1 (Abbildung D.34). Für Verbindung **36** werden jedoch nur zwei Singulets im Verhältnis von 1:12 erwartet. Deshalb lässt sich sagen, dass der Feststoff entweder ein unsymmetrisch aggregiertes Oligomer ist, oder mit stöchiometrisch entstehenden Nebenprodukten verunreinigt sein muss. Eine Zuordnung der Signale zu Verbindung **36** ist jedoch auch in Verbindung mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum und entsprechenden Korrelationsspektren nicht möglich gewesen. Aus dem ^7Li -NMR-Spektrum ist jedoch mit nur einem scharfen Singulett bei 0.60 ppm zu erkennen, dass es sich bei dem in THF-d_8 gelösten Feststoff um eine einheitliche Koordinationssphäre um ein Lithium-Atom oder einen Lithium-Cluster handelt.

Um weitere Erkenntnisse über die Zusammensetzung des farblosen Feststoffes zu erhalten, wurde dieser in einem NMR-Rohr mit Benzol-d_6 suspendiert und zum einen mit H_2O und zum anderen mit D_2O versetzt (Schema D.16). Das ^1H -NMR-Spektrum der H_2O -Probe zeigt für Verbindung **37** erwartungsgemäß zwei Singulets bei 2.56 und 2.17 ppm

mit einem Integralverhältnis von 2:12, während sich bei der D₂O-Probe dieses Verhältnis, entsprechend Verbindung **37-d₁**, mit 1:12 bestimmen lässt. Dies zeigt eindeutig, dass Verbindung **36** im farblosen Feststoff enthalten ist. Es sind allerdings in beiden Spektren noch weitere Singulettts enthalten (2.31, 2.14 ppm; Integralverhältnis 2:10), die aber keiner bestimmten Verbindung zugeordnet werden können.

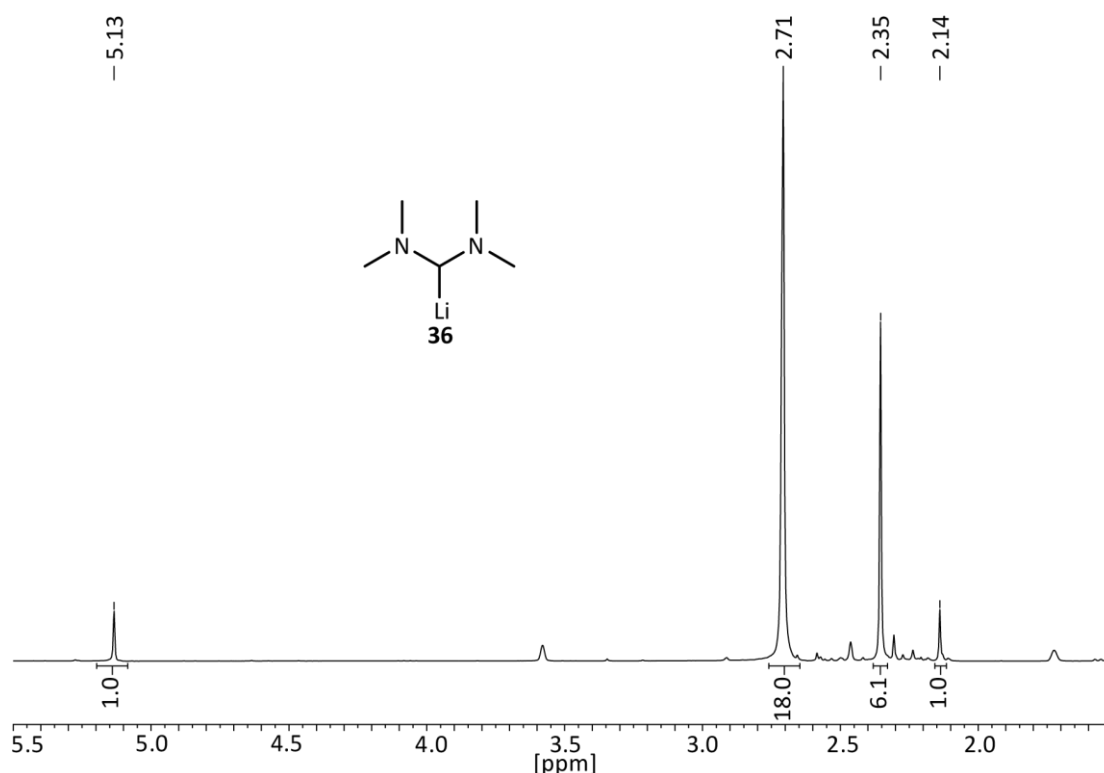


Abbildung D.34: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **36** in THF-d₈.

Zum weiteren Nachweis der reprotonierten Verbindung **37** bzw. deuterierten Verbindung **37-d₁** wurden die Quench-Experimente (Schema D.16) mit jeweils 50 mg des farblosen Feststoffes in Pentan durchgeführt, und die Reaktionsprodukte mittels GC/EI-MS analysiert. Die Retentionszeit betrug dabei in beiden Fällen 1.66 Min, und ist mit der Vergleichssubstanz TMDMA identisch. Dies wird durch die Massenspektren bestätigt, wobei das Spektrum des Reaktionsproduktes mit H₂O und des TMDMAs erwartungsgemäß identisch sind. Hierbei sind ein schwacher Molekülpeak bei $m/z = 102.0$, als Hauptsignal das Produkt der α -Spaltung bei $m/z = 58.1$, sowie weitere Fragmentierungsmuster zu erkennen. Das Massenspektrum des Reaktionsproduktes mit D₂O zeigt die entsprechenden Signale mit einer um eine Einheit größeren Masse.

Zur weiteren Aufklärung der Identität von Verbindung **36** sollten eine Kristallstrukturanalyse und eine Elementaranalyse durchgeführt werden. Zur Kristallisation wurde der farblose Feststoff in kaltem THF gelöst und die leicht gelbliche Lösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gestellt. Die dabei entstandenen blockförmigen Kristalle lösen sich jedoch schon bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dem mitkristallisiertem THF wieder auf. Da das Öl, das zur Kristallpräparation benötigt wird, einen Schmelzpunkt oberhalb dieser Temperatur hat, war es nicht möglich, die Kristallstruktur von Verbindung **36** zu bestimmen. Auch für die Elementaranalyse ist der farblose Feststoff zu empfindlich. Hierbei wurde jeweils 1 mg des Feststoffes in der *Glove-Box* in die dafür benötigten Zinn-Tiegel eingewogen und luftdicht verschlossen. Die Messungen lieferten jedoch keine reproduzierbaren Werte.

4. Transmetallierung

Die in den Kapiteln D1 und D3 beschriebenen Aminale wurden zur weiteren Charakterisierung für Transmetallierungen eingesetzt. Dabei wird im ersten Teil die Darstellung und Charakterisierung der Trimethylsilyl-Derivate beschrieben. Anschließend folgt die Beschreibung der Versuche, die Methyl- und Ethyl-substituierten cyclischen Aminale **2** und **5** auf im Sinne des HSAB-Konzeptes weiche Metalle (Zn und Cu) zu übertragen. Ziel dabei war es, Reagenzien für eine MICHAEL-Addition zu generieren und so Formyl-Gruppen in 4-Position an α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen einzuführen. Im dritten Teil folgen schließlich die Reaktionen mit Diethylgalliumchlorid.

4.1. Reaktionen mit Chlortrimethylsilan

Wie schon in der Literatur am Beispiel des TMTACs beschrieben, ^[34,118] wurden die Ethyl- und Isopropyl-substituierten Verbindungen **5** und **9** mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, um so die entsprechenden Trimethylsilyl-Derivate (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**38**) und (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**39**) (Schema D.17) dargestellt. Dazu wurde bei Verbindung **5** das Produkt der deprotonierenden Lithiierung eingesetzt (vgl. Kapitel D1.2, Seite 38), während Verbindung **9** in einer Reaktionsmischung als Produkt des Zinn-Lithium-Austausches mit Butyltrimethylstannan (**35**) verunreinigt war (vgl. Kapitel D3.2.1, Seite 92). Zum Nachweis der Trimethylsilyl-Derivate wurden Kernresonanzspektren der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{29}Si angefertigt.

bei 3.08 und 2.96 ppm, während die dazugehörigen CH₃-Einheiten ein Triplet bei 1.04 ppm generieren. Die dritte Ethyl-Gruppe ergibt schließlich ein Quartett bei 1.92 ppm, sowie wie Triplet bei 0.94 ppm.

Neben den Signalen des Produktes **38** sind auch ein Quartett bei 2.41 ppm, sowie ein Triplet bei 1.00 ppm zu erkennen, welche den Ethyl-Gruppen des Eduktes TETAC zugeschrieben werden. Dessen Anwesenheit lässt auf eine unvollständige Deprotonierung des TETACs oder auf Spuren von Feuchtigkeit bei der Reaktion mit dem Chlortrimethylsilan schließen. Der Anteil an TETAC ist zwar sehr gering, jedoch trotzdem für das unzureichende Integralverhältnis der CH₃-Einheiten der Ethyl-Gruppen verantwortlich.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **38** zeigt die sieben erwarteten Signale mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen, die über ein HMQC-NMR-Experiment eindeutig zugeordnet werden konnten. Dabei liefern die Methin-Gruppe (74.4 ppm) und die CH₂-Einheit der Ethyl-Gruppen in Nachbarstellung zur SiMe₃-Gruppe (51.3 ppm) ein breites Signal, während die anderen Kohlenstoff-Atome scharfe Signale generieren. Dies deutet auf eine langsame, durch die SiMe₃-Einheit gehinderte Inversion der Konformation an dem Stickstoff-Atom hin. Des Weiteren weist das Signal im ²⁹Si-NMR-Spektrum mit -1.9 ppm eine chemische Verschiebung auf, wie sie typisch für Tetraalkylsilane ist.

4.1.2. (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**39**)

Bei der Reaktion der lithiierten Verbindung **9** mit Chlortrimethylsilan wurde die mit Stannan **35** verunreinigte Reaktionsmischung eingesetzt. Das Stannan ließ sich beim Aufarbeiten im Vakuum vollständig vom Produkt entfernen und stellt daher für die Aufarbeitung kein weiteres Problem dar. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt jedoch große Mengen der Stammverbindung TiPTAC, die durch Reprotonierung der lithiierten Verbindung **9** entstanden sein muss. Dabei ließen sich 1.88 mmol (402 mg) reprotoniertes TiPTAC isolieren, was bei einer Ansatzgröße 5.05 mmol einen Verlust von 38 % ausmacht. Da ein solch großer Verlust nur bei der Anwesenheit des Stannans **35** beobachtet wurde, wird vermutet, dass dieses Beiprodukt des Zinn-Lithium-Austausches die Folgereaktionen beeinflusst.

Im Vergleich zu Verbindung **38** wird bei **39** durch die sterisch anspruchsvolleren Isopropyl-Gruppen die Inversion der Amin-Funktionen unterdrückt, so dass die

Verbindung **39** weitestgehend in einer Konformation eingefroren wird. Dies macht sich im ^1H -NMR-Spektrum an den Signalen der endocyclischen Methylen-Gruppen bemerkbar, die bei Verbindung **39** zwei deutlich voneinander separierte Dubletts bei 3.94 und 3.52 ppm liefern (Abbildung D.36). Des Weiteren sind in den Isopropyl-Gruppen, die in Nachbarschaft zur SiMe_3 -Gruppe gebunden sind, die CH_3 -Einheiten zueinander diastereotop, und liefern deshalb zwei Dubletts bei 1.10 und 1.09 ppm, während die dazugehörigen CH -Einheiten ein sauberes Septett bei 3.41 ppm generieren. Komplettiert wird das ^1H -NMR-Spektrum von zwei Singulets, für die Methin-Gruppe bei 3.84 ppm bzw. die *Si*-gebundenen Methyl-Gruppen bei 0.26 ppm, sowie einem Septett bei 2.24 ppm und einem Dublett bei 0.91 ppm für die dritte Isopropyl-Gruppe.

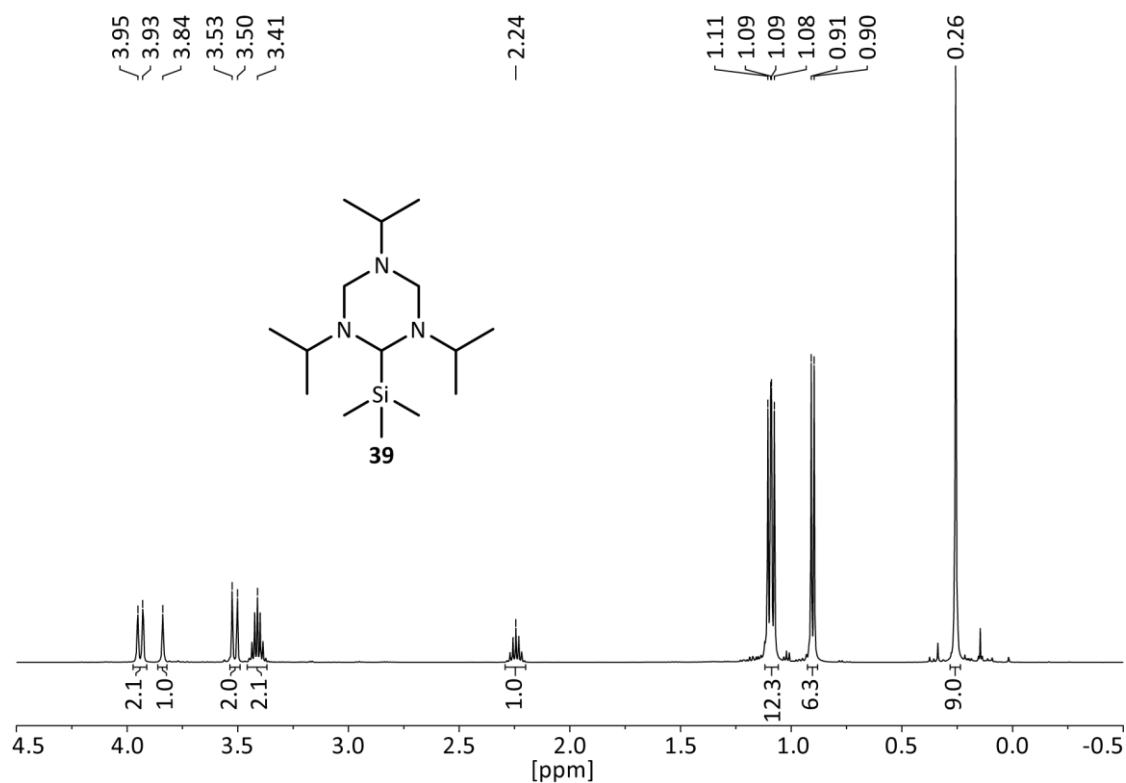
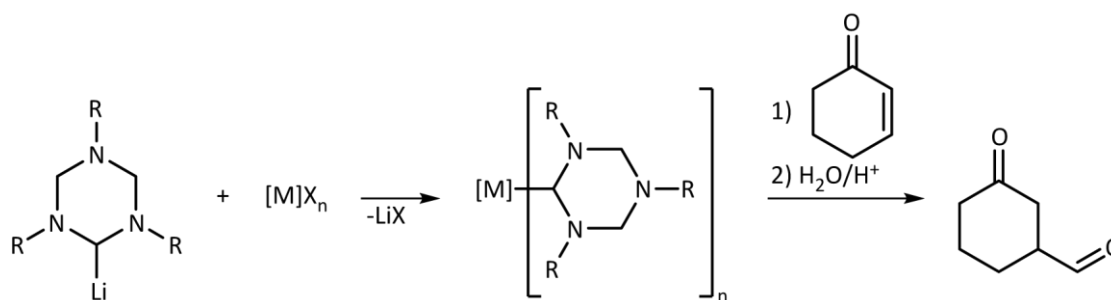


Abbildung D.36: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **39** in Benzol-d_6 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **39** zeigt im Einklang mit einer fixierten Konformation acht scharfe Signale. Da bei den SiMe_3 -benachbarten Isopropyl-Gruppen die CH_3 -Einheiten zueinander diastereotop sind, generieren diese zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (23.9 und 22.5 ppm). Dabei ließen sich alle ^{13}C -NMR-Signale mittels eines HMQC-NMR-Experimentes entsprechenden Protonen-Signalen zuordnen. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 1.9 ppm, was damit im erwarteten Bereich liegt.

4.2. Reaktionen mit Zink(II)chlorid und Kupfer(I)iodid

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass das lithiierte TMTAC in einer 1,2-Addition mit der Carbonyl-Funktion eines Ketons reagieren kann, und nach wässrig-saurer Aufarbeitung ein α -Hydroxyaldehyd, das Produkt des Formyl-Gruppen-Transfers, entsteht.^[33] Um diese Methode des Formyl-Gruppen-Transfers zu erweitern und zu einer breiteren Anwendung zu führen, wurde versucht, lithiierte TAC-Systeme auf weiche Metall-Atome im Sinne des HSAB-Konzeptes zu transmetallieren (Schema D.18). Im weiteren Verlauf sollten diese Verbindungen mit α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen umgesetzt werden und so als Produkte einer 1,4-Addition (MICHAEL-Addition) γ -Dicarbonyl-Verbindungen erhalten werden. Die dazu durchgeführten Versuche waren zwar alle erfolglos, jedoch sollen hier trotzdem die dazu unternommenen Bemühungen vorgestellt werden.



Schema D.18: Versuch der Transmetallierung lithierter cyclischer Aminale auf $[M]X_n$ zum Formyl-Gruppen-Transfer bei einer MICHAEL-Addition an Cyclohex-2-enon. Das Fragment $[M]X_n$ war dabei entweder Kupfer(I)iodid, das mit Hilfe von Tributylphosphan in Lösung gebracht wurde, oder Zink(II)chlorid in Diethylether. Weder die Isolierung oder Identifizierung definierter Transmetallierungs-Produkte noch die *in situ*-MICHAEL-Addition waren dabei erfolgreich.

Für die Versuche der MICHAEL-Addition wurden bei der Transmetallierung als Metall-Fragmente $[M]X_n$ Kupfer(I)iodid in Benzol, das mit Tributylphosphan als Hilfsligand in Lösung gebracht wurde, oder Zink(II)chlorid in Diethylether eingesetzt. Als lithiierte TAC-Systeme wurden dabei die Verbindungen verwendet, die sich durch die deprotonierende Lithiierung generieren ließen (**2** und **5**). Überwiegend kam dabei jedoch lithiiertes TMTAC **2**, bei den Reaktionen mit Zink(II)chlorid aber auch lithiiertes TETAC **5** zum Einsatz.

Bei der Reaktion von Kupfer(I)iodid mit Verbindung **2** wurde sowohl die Stöchiometrie des lithiierten Aminals, als auch die des Hilfsliganden Tributylphosphan variiert. In der Regel sind dabei schwarz-braune Suspensionen entstanden, wie sie für Cuprate bei der MICHAEL-Addition durchaus beobachtet werden.^[134,135] Die 1H -NMR-

Spektren der Reaktionskontrollen zeigen überwiegend die Signale von Tributylphosphan, so dass eine definierte transmetallierte Form nicht festgestellt werden konnte. Im Weiteren wurde versucht, die Cuprate *in situ* mit Cyclohex-2-enon umzusetzen und so nach wässrig-saurer Aufarbeitung die entsprechende γ -Dicarbonyl-Verbindung zu erhalten (Schema D.18). Dies wäre der indirekte Beweis für die Cuprate, jedoch konnten weder Edukte noch definierte Produkte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden.

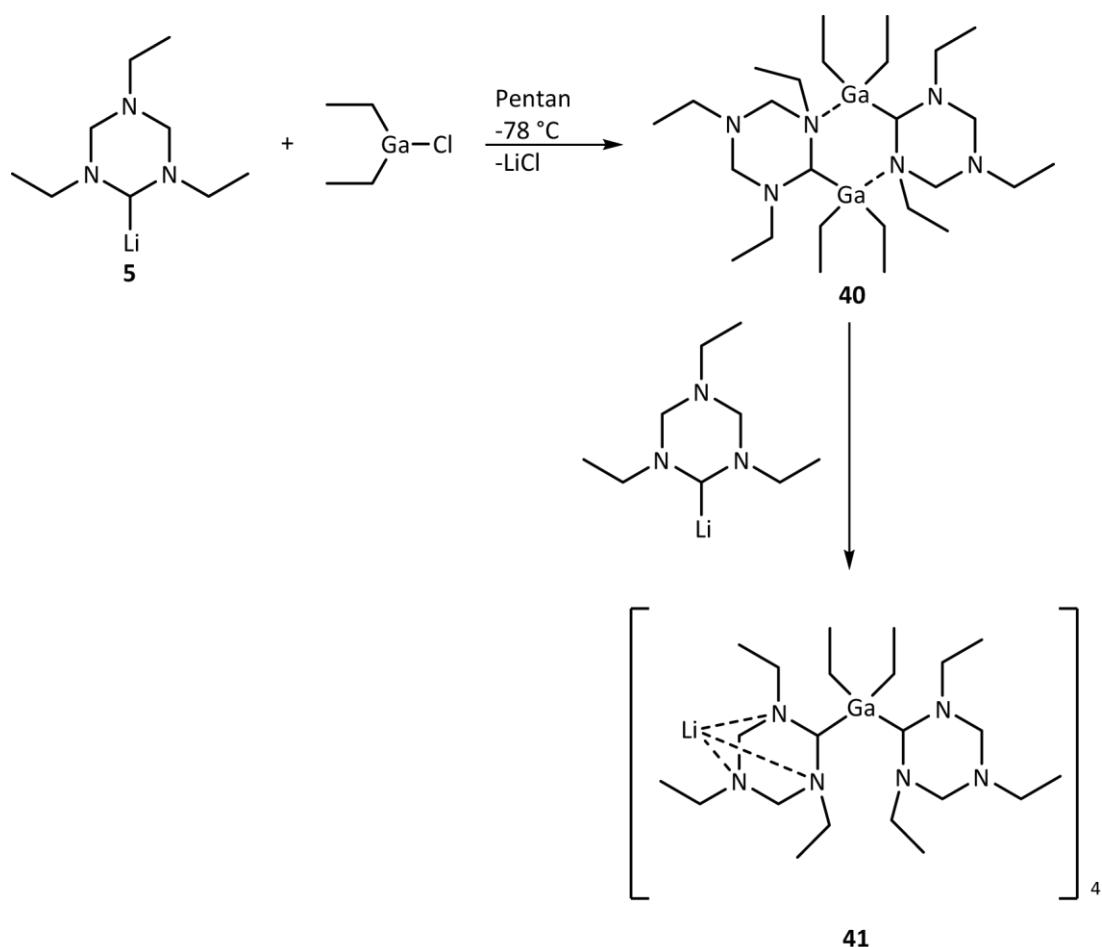
Nach Reaktion der lithiierten Aminale **2** und **5** mit einer etherischen Zink(II)chlorid-Lösung sind in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die reprotonierten Verbindungen TMTAC bzw. TETAC zu erkennen. Dass die Protonierung der lithiierten Spezies nicht auf Feuchtigkeit zurückzuführen ist, kann nach mehrfachem Wiederholen der Transmetallierungs-Versuche unter sorgfältigem Einhalten der Schutzgasbedingungen (SCHLENK-Line und *Glove-Box*) weitestgehend ausgeschlossen werden. Daher ist es wahrscheinlich, dass die transmetallierte Spezies oder ein Intermediat mit dem Lösungsmittel Diethylether reagiert, so dass versucht wurde, die Reaktion in Pentan durchzuführen. Dabei zeigt sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine Vielzahl von Signalen, die auf ein undefiniertes Produktgemisch schließen lassen. Unter anderem sind im Bereich *Si*-gebundener Methyl-Gruppen bei 0.30 ppm, 0.21 ppm und 0.18 ppm drei Singulets zu erkennen, die eine Zersetzung des verwendeten Silikonfetts nahelegen. Eine ähnlich-gelagerte Reaktion mit Schliff fett konnte INA KAMPS bei dem Metallierungs-Versuch eines cyclischen Amins in Anwesenheit von Dimethylzink ebenfalls beobachten.^[34]

Zusammenfassend lässt sich zur Transmetallierung lithierter cyclischer Aminale auf weiche Metalle zum Einsatz in MICHAEL-Additionen sagen, dass es hierbei zu vielfältigen uneinheitlichen Nebenreaktionen, nicht aber zu den gewünschten Produkten kommt. Ein Erklärungsansatz liefert die repulsive Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome mit dem Carbanion. Dadurch wird dieses nach dem HSAB-Konzept zu einer extrem harten LEWIS-Base, während Kupfer und Zink weiche LEWIS-Säuren sind. Eine solche Bindung zwischen einer harten Base und einer weichen Säure wird nach dem Konzept nicht bevorzugt gebildet, oder ist zumindest leicht wieder spaltbar und damit für viele Nebenreaktionen zugänglich. Eine Diskussion über die Art und Weise der Zersetzung wäre jedoch rein spekulativ und wird deshalb hier nicht weiter angestellt.

4.3. Reaktionen mit Diethylgalliumchlorid

4.3.1. (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (40) und Lithiumbis(2,4,6-triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallanat (41)

Für die Reaktion von lithiiertem TETAC mit Diethylgalliumchlorid wurde eine Lösung von Verbindung **5** hergestellt und bei -78 °C mit einer Diethylgalliumchlorid-Lösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des dabei entstandenen Lithiumchlorids konnten aus der klaren Lösung bei -35 °C farblose Kristalle gewonnen werden. Dabei ist neben dem gewünschten Transmetallierungs-Produkt, dem dimeren (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (**40**), noch das tetramere Lithium[bis(2,4,6-triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallanat] (**41**) entstanden (Schema D.19). Beide Verbindungen kristallisierten also nebeneinander und ihre beiden Festkörperstrukturen konnten mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.



Schema D.19: Reaktion von Verbindung **5** mit Diethylgalliumchlorid liefert im ersten Schritt (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (**40**), welches mit einem zweiten Äquivalent der Verbindung **5** zu dem Gallanat **41** weiter reagieren kann.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung **40**

Verbindung **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und ist zur literaturbekannten TMTAC-analogen Verbindung (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium nahezu isostruktural.^[136] Abbildung D.37 zeigt die Kristallstruktur des Dimers von Verbindung **40**. Dabei kommt die dimere Struktur durch die Koordination eines Stickstoff-Atoms zu dem Gallium-Atom eines zweiten Moleküls zustande. So entsteht ein Strukturmotiv mit drei anellierten sechsgliedrigen Ringen in Sesselkonformation mit einem Inversionszentrum im Schwerpunkt des zentralen $C_2Ga_2N_2$ -Ringes. Das Strukturmotiv eines sechsgliedrigen $C_2M_2N_2$ -Rings ist dabei auch von anderen α -Amino-Erdmetall-Verbindungen bekannt (z.B. $Me_2NCH_2MMe_2$ mit $M = Al, Ga, In$)^[137].

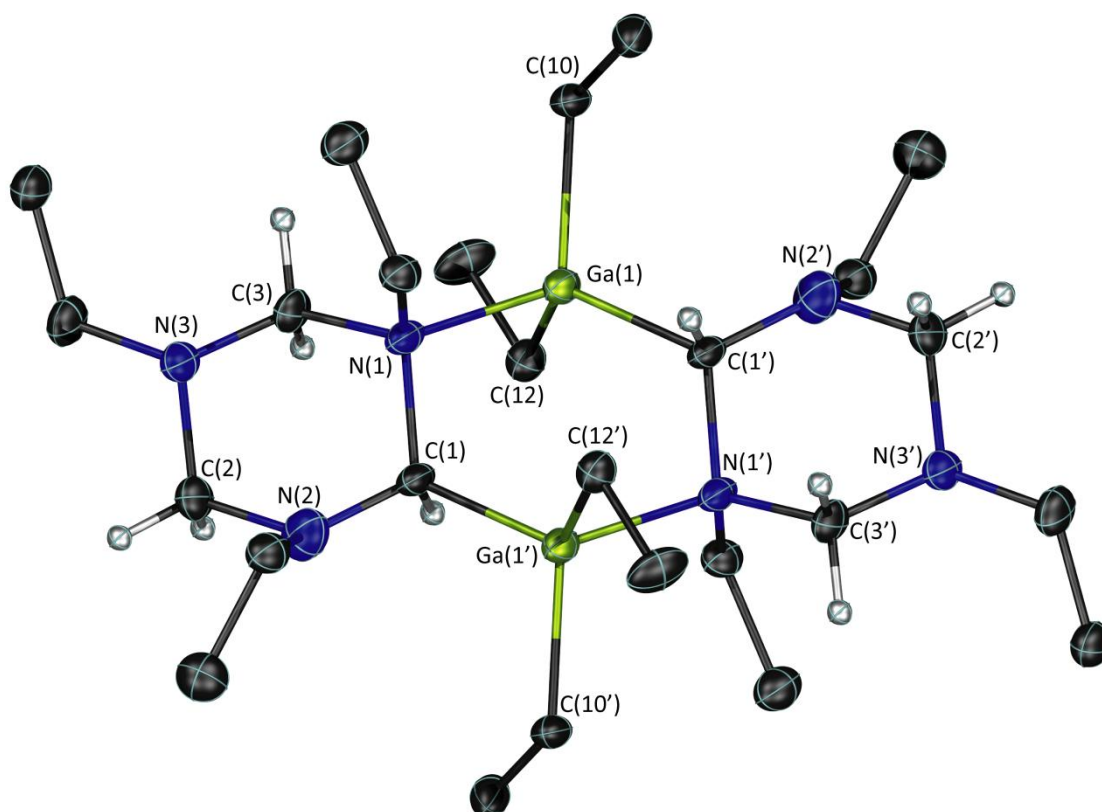


Abbildung D.37: Molekülstruktur von Verbindung **40**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Zur Generierung äquivalenter Atome wurde die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ verwendet. Die Wasserstoffatome sind (mit Ausnahme der Methylen-Protonen) der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

In Verbindung **40** weisen die Stickstoff-Atome N(1) und N(3) eine tetraedrische bzw. pseudotetraedrische Struktur auf, während diese an N(2) stark verzerrt ist. Dies wird

durch die Winkelsummen an dem Stickstoff-Atomen verdeutlicht, die bei dem Gallium-komplexierenden Stickstoff-Atom N(1) mit $330.3(9)^\circ$ und bei dem Gallium-abgewandten Stickstoff-Atom N(3) mit $329.7(11)^\circ$ in etwa der Winkelsumme im Tetraeder (328.5°) entsprechen. Die entsprechende Winkelsumme am N(2) liegt mit $347.5(17)^\circ$ zwischen der einer tetraedrischen und einer planaren Anordnung (360°). So befinden sich die Ethyl-Gruppen an N(1) in axialer Position, an N(3) in äquatorialer Position und an N(2) im Übergang zwischen axialer und äquatorialer Position.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung **40** sind mit denen der TMTAC-analogen Verbindung vergleichbar.^[34,136] So weist die dative Ga(1)–N(1)-Bindung in **40** mit $2.121(4) \text{ \AA}$ eine im Rahmen der Standardabweichungen gleichen Abstand wie die TMTAC-analoge Verbindung ($2.120(1) \text{ \AA}$) auf. Gleiches gilt für die Ga–C-Bindungen zu den Ethyl-Gruppen ($2.005(8)$ und $2.011(4) \text{ \AA}$ in **40**, $1.998(2)$ und $2.009(1) \text{ \AA}$ in der TMTAC-analogen Verbindung). Lediglich die Bindung zu dem Kohlenstoff-Atom des TAC-Ringes ist in Verbindung **40** (Ga(1)–C(1) $2.0521(4) \text{ \AA}$) minimal länger (vgl. $2.044(1) \text{ \AA}$).

Kristallstrukturanalyse von Verbindung **41**

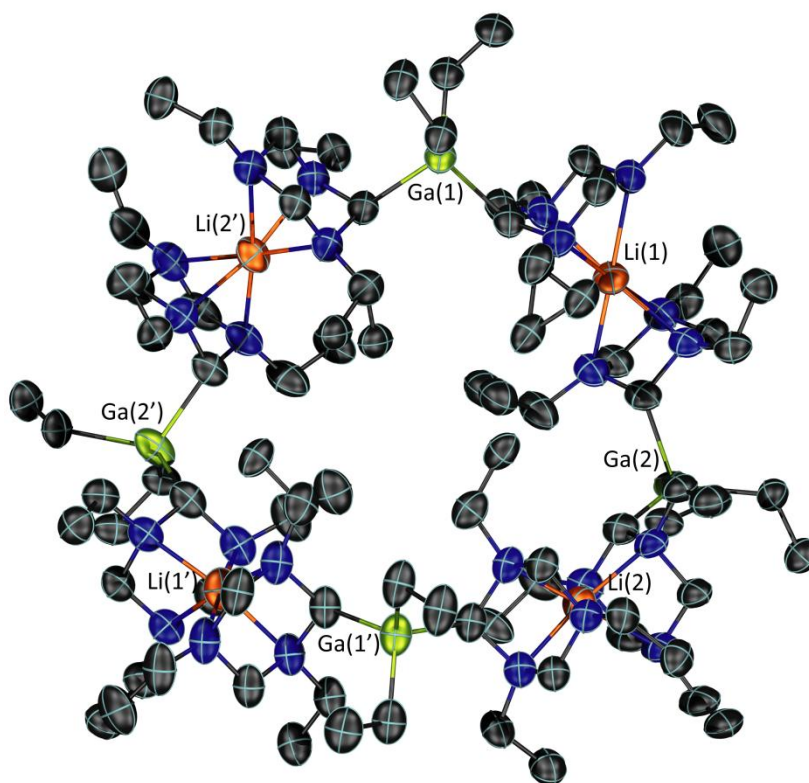


Abbildung D.38: Molekülstruktur von Verbindung **41**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Zur Generierung äquivalenter Atome wurde die Symmetrieoperation $-x+\frac{1}{2}, y, -z+1$ verwendet. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Verbindung **41** entsteht durch die Addition eines weiteren Äquivalents von lithiiertem TETAC **5** an dem Gallium-Atom der Verbindung **40** (Schema D.19). Das Tetramer der Verbindung **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und wird in Abbildung D.38 gezeigt

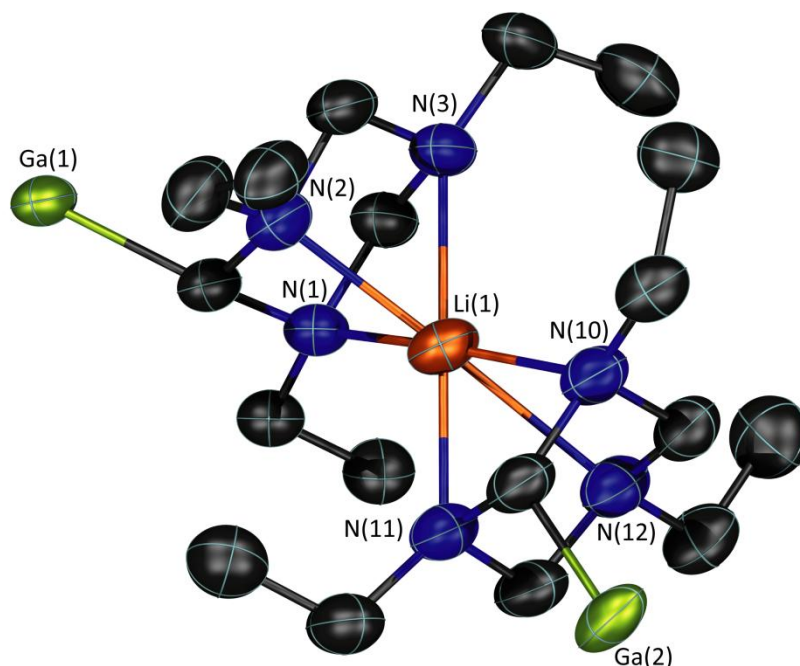


Abbildung D.39: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **41**. Zu erkennen ist die sandwichartige Koordination eines Lithium-Atoms von zwei TETAC-Einheiten, inklusive der Bindungen zu den Gallium-Atomen.

Die Tetramerisierung von Verbindung **41** wird über eine sandwichartige Koordination eines Lithium-Atoms von zwei TETAC-Einheiten zweier unterschiedlicher Gallanat-Gruppen realisiert. Dabei bilden vier dieser koordinativen Bindungen das makrocyclische Tetramer von Verbindung **41**. Abbildung D.39 zeigt eine solche Lithium-Sandwich-Einheit. Dabei koordinieren die beiden TAC-Ringe so an das Lithium-Atom, dass die Stickstoff-Atome der unterschiedlichen Ringe zueinander in gestaffelter Konformation stehen. Jeder TAC-Ring bindet mit einer langen und zwei kurzen Li–N-Bindungen an das Lithium-Atom. Dabei sind die kurzen Li–N-Bindungen immer bei den beiden Stickstoff-Atomen lokalisiert, die in Nachbarschaft zur $G\alpha$ -gebundene Methin-Einheit stehen. Die kurzen Li–N-Bindungen liegen mit 2.123(5) bis 2.205(6) Å (Mittelwert 2.161(5) Å) in der Größenordnung der Bindungslängen, wie sie im TtBuTAC-*t*-BuLi-Addukt **13** vorhanden

sind, während die langen Li–N-Bindungen mit 2.311(5) bis 2.402(6) Å (Mittelwert 2.353(5) Å) in der Größenordnung des TtBuTAC-*n*-BuLi-Adduktes **12** liegen.

Die Gallium-Atome der Gallanat-Einheiten in Verbindung **41** sind im Unterschied zur Verbindung **40** an vier Kohlenstoff-Atome gebunden und weisen dabei einen verzerrt-tetraedrischen Koordinationspolyeder auf (Abbildung D.40). Dabei ist gerade der Winkel zwischen den sterisch anspruchsvollen TETAC-Einheiten C(1)–Ga(1)–C(10) mit 97.7(1)° gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich gestaucht. Auch der Winkel zwischen den beiden Ethyl-Gruppen ist mit C(19)–Ga(1)–C(21) 103.1(1)° gegenüber dem Tetraederwinkel noch leicht gestaucht, jedoch deutlich weniger, als bei den TETAC-Einheiten. Die restlichen vier Winkel um das Gallium-Atom liegen zwischen 112.7(1)° und 115.2(1)° und sind dementsprechend im Vergleich zum Tetraederwinkel leicht aufgeweitet.

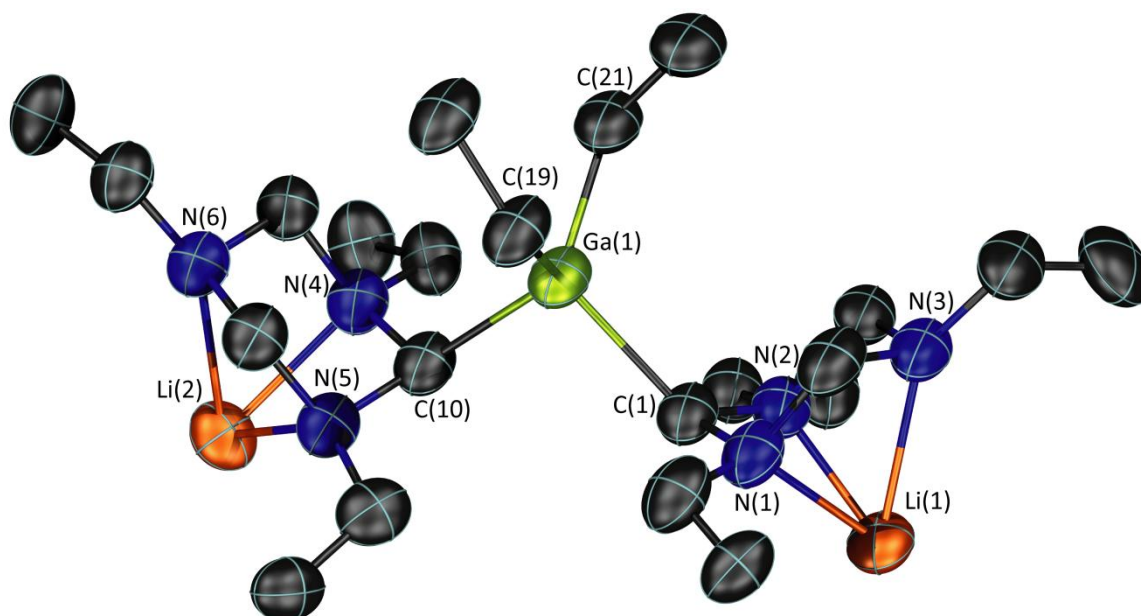
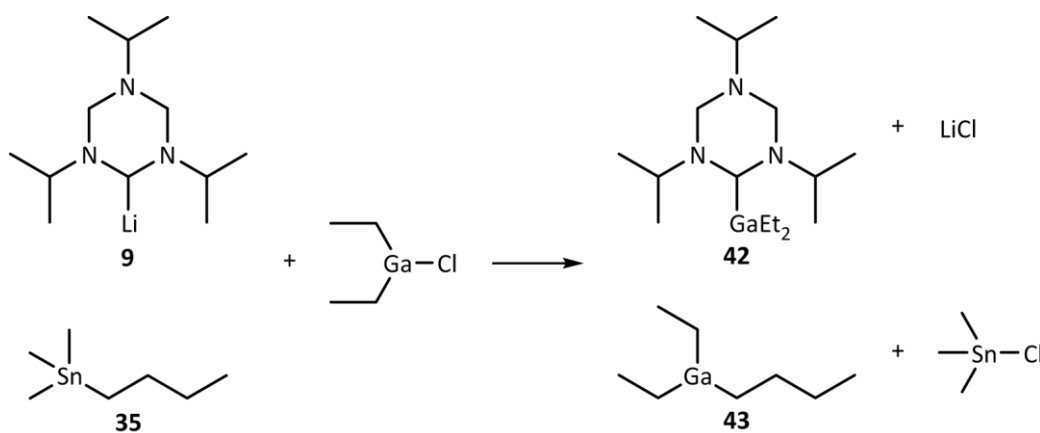


Abbildung D.40: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **41**. Struktur der Bis(2,4,6-triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallanat-Einheit, inklusive der Koordination der Lithium-Atome.

Die Ga–C-Bindungslängen sind mit 2.032(3) und 2.033(3) Å zu den Ethyl-Gruppen (C(21) und C(19)) deutlich kürzer als zu den TETAC-Einheiten (C(1) 2.133(3) und C(10) 2.131(3) Å). Der Vergleich mit Verbindung **40**, die durch die Koordination der Stickstoff-Atome ebenfalls Gallium-Atome mit tetraedrischen Koordinationspolyedern besitzt, zeigt dass die Bindungen zu den Ethyl-Gruppen dort nur geringfügig kürzer sind (2.005(8) und 2.011(4) Å), während die Bindungslänge zur TETAC-Einheit deutlich abweicht (2.052(4) Å).

4.3.2. Umsetzung von Diethylgalliumchlorid mit dem lithiierten Aminoal 9 der Zinn-Lithium-Austausch-Reaktion

Bei der Reaktion des lithiierten TiPTACs **9** mit Diethylgalliumchlorid wurde wiederum die Reaktionsmischung der Zinn-Lithium-Austausch-Reaktion eingesetzt, in der auch noch das Stannan **35** vorhanden ist. Diese Reaktionsmischung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit einer Lösung des Diethylgalliumchlorids versetzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Neben dem Produkt der erwarteten Salzeliminierung aus Verbindung **9** und Diethylgalliumchlorid, die zum 2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (**42**) führt, kann es dabei auch zu einem Halogen-Metall-Austausch mit dem Stannan **35** kommen (Schema D.20). Ein solcher Austausch ist durchaus bekannt und wurde z. B. zur Synthese von Gallium-haltigen Poly-LEWIS-Säuren mit 1,8-Naphtalin- oder 1,8-Biphenylen-Grundgerüsten verwendet.^[138,139] Dabei entsteht in diesem Fall beispielsweise Butyldiethylgallium (**43**) und Chlortrimethylstannan, welches wiederum mit Verbindung **9** zu der stannylierten Verbindung **30** (Kapitel D3.1.1) weiterreagieren kann.



Schema D.20: Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten aus der Reaktionsmischung von lithiiertem TiPTAC **9** und Stannan **35** mit Diethylgalliumchlorid. Dabei kann es über eine Salzeliminierung zu Verbindung **42** und Lithiumchlorid kommen oder über einen Halogen-Metall-Austausch zu Verbindung **43** und Chlortrimethylstannan.

Entsprechend der unterschiedlichen Reaktionspfade, die hier eingeschlagen werden können und der daraus resultierenden Produktvielfalt (Schema D.20), enthält das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionskontrolle eine Vielzahl an Signalen. Hier sind über die Signale der *Sn*-gebundenen Methyl-Gruppen zwei dominierende Zinn-Spezies zu erkennen, so dass ein Austausch, wie er in Schema D.20 gezeigt ist, anzunehmen ist. Daneben sind im Bereich der chemischen Verschiebung der Alkyl-Gruppen sehr viele

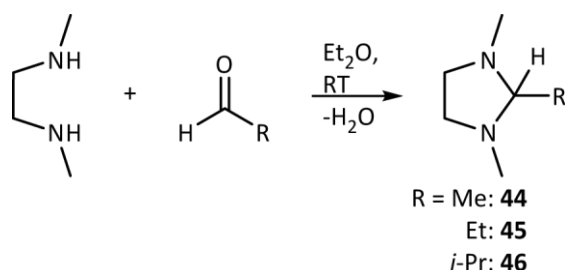
überlagerte und daher nicht zuzuordnende Signale zu erkennen. Da sich aus der Reaktionsmischung kein Produkt isolieren ließ, kann keine abschließende Bemerkung zur Existenz oder Gestalt von Verbindung **42** gemacht werden. Jedoch scheint die Anwesenheit von Stannan **35** die Transmetallierung eindeutig zu stören.

5. Acyl-Gruppen-Transfer

Eine besondere Eigenschaft cyclischer Aminale, wie beispielsweise des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans, ist, dass diese Verbindungen sich an einer Methylenbrücke deprotonierend lithieren lassen. Ein solches lithiiertes Aminoal lässt sich als alternatives Reagenz zur COREY-SEEBACH-Methode zum Formyl-Gruppen-Transfer einsetzen, jedoch ist dieses Konzept bislang auf das Übertragen von Formyl-Gruppen beschränkt. Im Folgenden werden die Versuche beschrieben, dieses Konzept allgemein auf Acyl-Gruppen zu erweitern. Dazu wurden erst geeignete Aminale synthetisiert und diese anschließend mit *n*- oder *t*-BuLi umgesetzt.

5.1. Synthese geeigneter Aminale zum Acyl-Gruppen-Transfer

Als geeignete cyclische Aminale für den Acyl-Gruppen-Transfer wurde das Fünfringsystem 1,3-Diazacyclopentan ausgewählt, das in 2-Position Alkyl-Gruppen tragen soll. Die entsprechenden Aminale sind einfach durch die Reaktionen von *N,N'*-Dimethylethyldiamin mit den entsprechenden Aldehyden darzustellen und die Lithiierung der Stammverbindung mit Formyl-Brücke ist literaturbekannt.^[38]



Schema D.21: Reaktion von *N,N'*-Dimethylethyldiamin mit Acetaldehyd, Propionaldehyd und 2-Methylpropanal zu den Aminalen 1,2,3-Trimethyl-1,3-diazacyclopentan (**44**), 2-Ethyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (**45**) und 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (**46**).

N,N'-Dimethylethyldiamin wurde mit Acetaldehyd, Propionaldehyd und 2-Methylpropanal zu den Aminalen 1,2,3-Trimethyl-1,3-diazacyclopentan (**44**), 2-Ethyl-1,3-

dimethyl-1,3-diazacyclopentan (**45**) und 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (**46**) umgesetzt (Schema D.21). Die dabei entstandenen Aminale wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert. Abbildung D.41 und Abbildung D.42 zeigen dazu exemplarisch das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **46**.

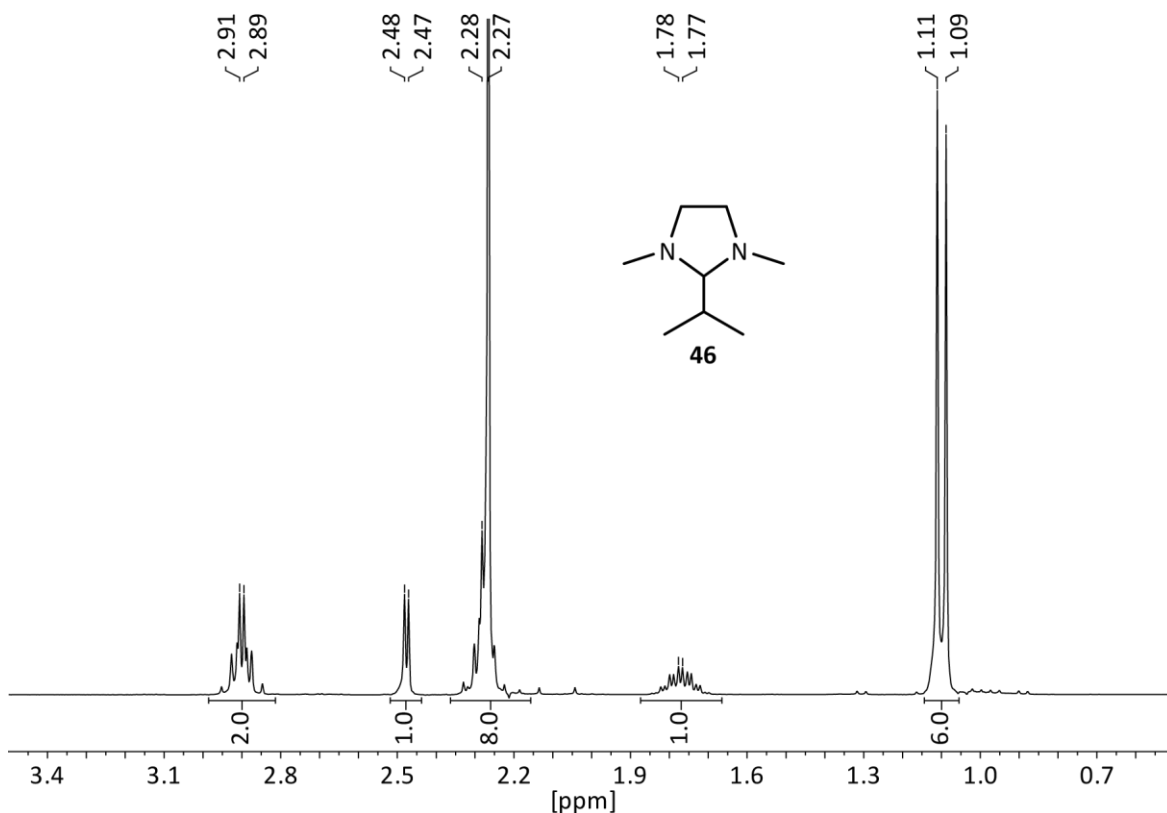


Abbildung D.41: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **46** in Benzol- d_6 .

Das Einführen einer Alkyl-Gruppe in 2-Position bewirkt bei den cyclischen Aminalen **44** bis **46**, dass die Protonen der endocyclischen Ethylen-Einheit diastereotop werden. Daraus ergibt sich im ^1H -NMR ein AA'BB'-Spinsystem mit den entsprechenden Signalen höherer Ordnung. So zeigt das Spektrum der Isopropyl-substituierten Verbindung **46** zwei Signale höherer Ordnung bei 2.90 und 2.28 ppm (Abbildung D.41). Das Signal bei höherem Feld wird dabei in Benzol- d_6 von dem Signal der *N*-gebundenen Methyl-Gruppen überlagert, ist aber in THF- d_8 oder CDCl_3 separiert zu erkennen. Bei der methyl-substituierten Verbindung **44** (3.05 und 2.15 ppm) und der Ethyl-substituierten Verbindung **45** (3.01 und 2.17 ppm) zeigen die ^1H -NMR-Spektren in Benzol- d_6 ähnliche Verschiebungen mit der Lösungsmittel-abhängigen Überlagerung von den Signalen der *N*-gebundenen Methyl-Gruppen.

Das endocyclische Proton und die Alkyl-Gruppe in 2-Position generiert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal, dessen Multiplizität von der gebundenen Alkyl-Gruppe abhängt. So wird für die Methyl-Verbindung **44** bei 2.39 ppm ein Quartett und bei 1.15 ppm das zur Methyl-Gruppe gehörige Dublett erhalten. Bei der Ethyl-Verbindung **45** generiert das Proton in 2-Position ein Triplet bei 2.43 ppm, während für die Ethyl-Gruppe ein Dublett von Quartetts bei 1.53 ppm und ein Triplet bei 1.09 ppm zu sehen sind. Die Isopropyl-Verbindung **46** erzeugt schließlich ein Dublett bei 2.48 ppm für das Proton in 2-Position, sowie ein Dublett von Septetts bei 1.78 ppm und ein Dublett bei 1.10 ppm für die Isopropyl-Gruppe.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **44** bis **46** zeigen die erwartete Anzahl an Signalen. Dabei generiert die endocyclische CH-Einheit ein Signal bei tiefem Feld zwischen 84.3 und 94.9 ppm, gefolgt von dem Signal der endocyclischen CH_2 -Einheit zwischen 53.3 und 54.6 ppm und den *N*-gebundenen Methyl-Gruppen zwischen 39.8 und 43.9 ppm. Die in 2-Position befindlichen Alkyl-Gruppen erzeugen schließlich die entsprechenden Signale bei hohem Feld zwischen 7.9 und 32.0 ppm. In Abbildung D.42 ist dazu wiederum exemplarisch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **46** gezeigt.

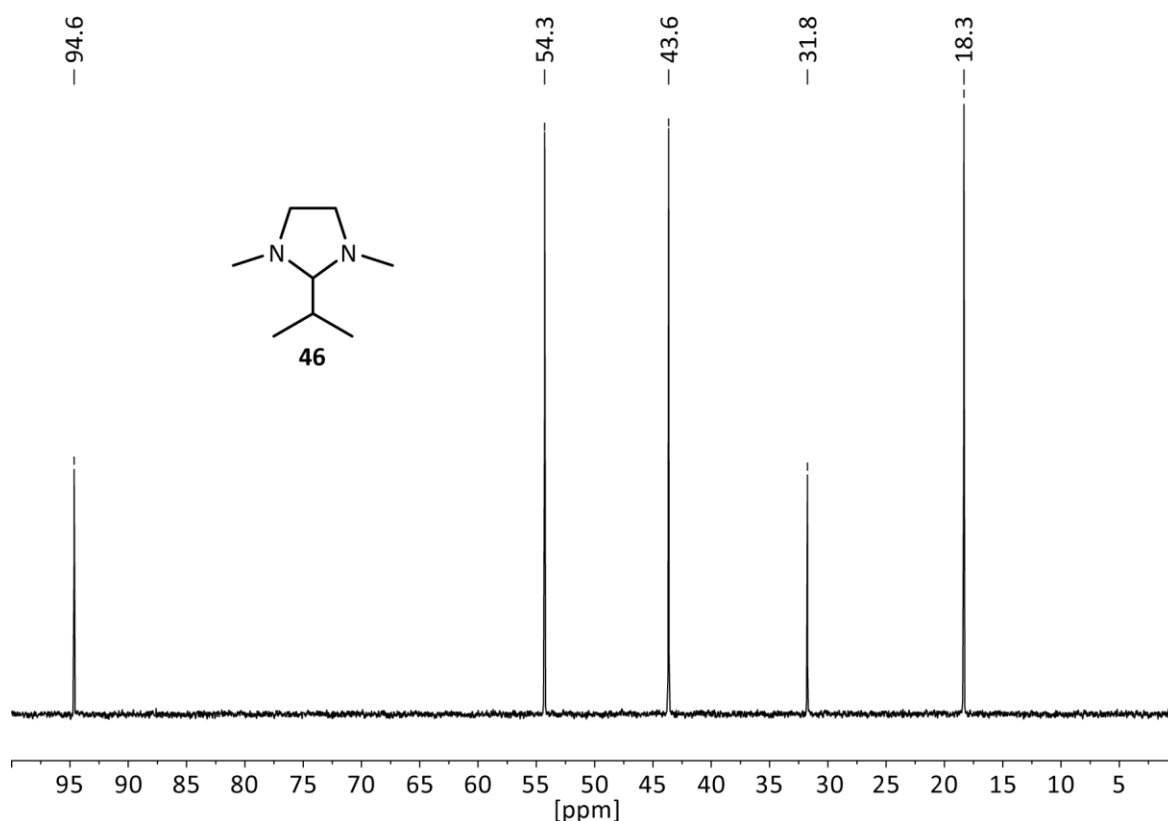
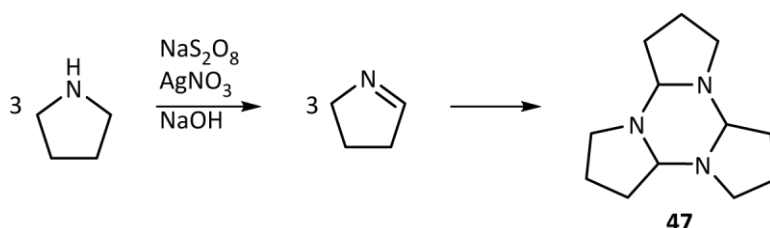


Abbildung D.42: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **46** in Benzol- d_6 .

Mit dem TAC-System und dessen Lithiierung wurden hinreichende Erfahrungen gesammelt, weshalb für den Acyl-Gruppen-Transfer auch ein TAC-System getestet werden sollte. Hierbei lässt sich jedoch nicht auf analoge Weise Methylamin mit den entsprechenden Aldehyden umsetzen. So bildet sich zwar beispielsweise mit Acetaldehyd das 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TAC*), dies liegt jedoch bei Raumtemperatur zu 23 % als monomeres Imin vor und ist damit für die Deprotonierung und den anschließenden Acyl-Gruppen-Transfer ungeeignet.^[140] Mehr Stabilität bei Raumtemperatur weist dagegen das Trimer des 1-Pyrrolins, das 1,6,11-Triazatetracyclo[10.3.0.0^{2,6}.0^{7,11}]pentadecan (**47**) auf. Dabei handelt es sich um einen Polycyclus, in dessen zentralem Ring das TAC-Strukturmotiv vorhanden ist, und daher zum Einsatz als Acyl-Gruppen-Transfer-Reagenz getestet werden soll. Die Synthese erfolgt nach einer literaturbekannten Vorschrift durch Silber(I)-katalysierte Oxidation von Pyrrolidin mit Natriumperoxodisulfat (Schema D.22).^[141]



Schema D.22: Silber(I)-katalysierte Oxidation von Pyrrolidin mit Natriumperoxodisulfat zum 1-Pyrrolin, welches trimerisiert und so Verbindung **47** bildet.

Das Einführen von Alkyl-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen des TAC-Systems führt generell zu unterschiedlichen Isomeren. Während unterschiedliche Isomere, die durch *N*-gebundene Alkyl-Gruppen entstehen, in Folge der Inversion der Stickstoff-Funktionen racemisieren, ist dies beim Kohlenstoff-Atom nicht möglich. Bei der Trimerisierung zum TAC-System besteht daher die Möglichkeit, dass alle drei Kohlenstoff-Atome den Substituenten in äquatorialer Position tragen oder dass zwei Substituenten äquatorial und einer axial gebunden ist. Die Bildung solcher Isomere wurden im Fall des strukturverwandten Systems TAC* schon untersucht und beschrieben.^[140]

Das ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **47** zeigt vier, mit der Literatur übereinstimmende Signale (82.4, 46.1, 28.5 und 20.8 ppm), so dass dort auf eine planare und symmetrische Struktur von Verbindung **47** geschlossen wurde.^[141] Das ¹H-NMR-

Spektrum zeigt dagegen vier Multipletts ohne erkennbares Kopplungsmuster (Abbildung D.43). Das H,H-COSY-NMR-Experiment zeigt mit 16 Kreuzpeaks, dass jedes der vier Signale mit jedem anderen koppelt. Deshalb ist anzunehmen, dass sich bei Verbindung **47** die oben angedeutete unterschiedlichen Isomere gebildet haben, so dass die in der Literatur beschriebene C_3 -Symmetrie von Verbindung **47** nicht beobachtet werden kann.^[141] Dabei überlagern sich die unterschiedlichen Signale der verschiedenen Isomere, oder werden durch Konformationsänderungen ineinander überführt, so dass sich die Kopplung eines jeden Signals zu allen drei anderen Signalen erklären lässt.

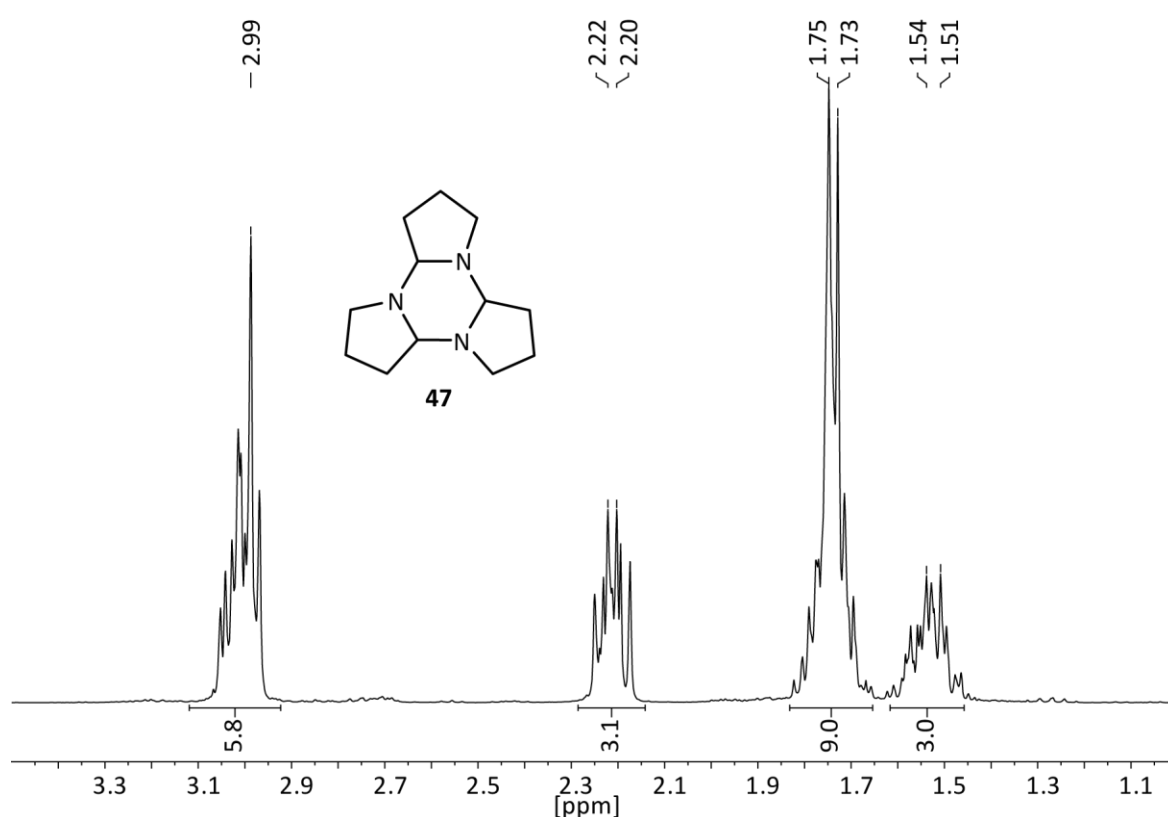


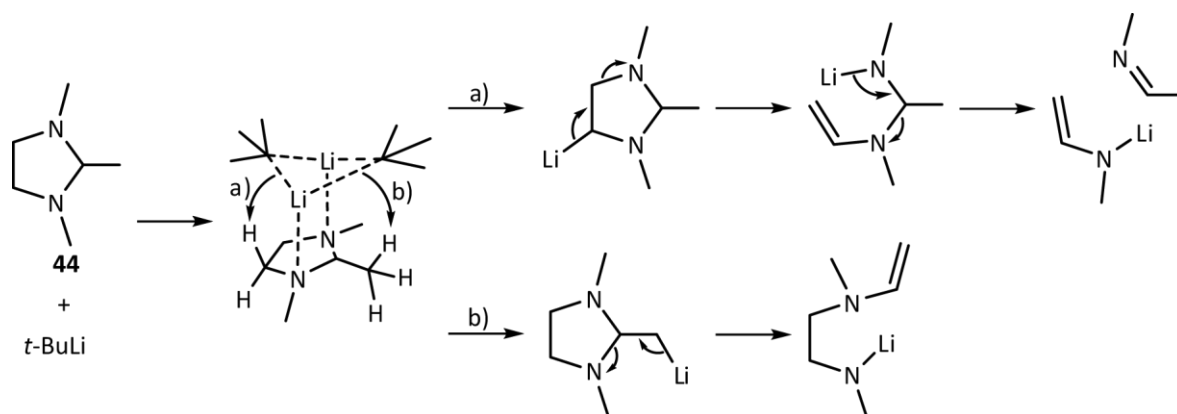
Abbildung D.43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **47** in Benzol-d_6 .

5.2. Lithierungs-Versuch der acyclischen Aminale

Für die Lithierungs-Versuche wurden die 2-Alkyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentane **44** bis **46** und der Polycyclus **47** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in eine verdünnte *n*- oder *t*-BuLi-Lösung getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Aus den Reaktionsmischungen wurden Proben für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gezogen, jedoch konnte bei keinem der Ansätze das für den Acyl-Gruppen-Transfer benötigte Lithierungs-Produkt beobachtet werden. Dabei sind in der Regel in den Reaktionskontrollen die

unveränderten Edukte zu erkennen, lediglich bei Verbindung **44** konnte überhaupt eine Reaktion verfolgt werden und soll daher als einzige hier genauer beschrieben werden.

Bei der Reaktion der Trimethyl-Verbindung **44** mit *t*-BuLi fällt ein farbloser Feststoff aus, wobei nicht sicher gesagt werden kann, ob es sich dabei um ein Produkt der deprotonierenden Lithiierung oder um ein Addukt mit dem Lithiumalkyl handelt. Der in Benzol-*d*₆ gelöste Feststoff zeigt jedoch bei 6.18 ppm und 3.81 ppm zwei Dubletts von Dubletts, die charakteristisch für eine Vinyl-Funktion sind, und somit eine Deprotonierung und nachfolgend eine Ringöffnung stattgefunden haben muss. Für die Generierung einer Vinyl-Funktion lassen sich zwei unterschiedliche Wege formulieren, die in Schema D.23 skizziert sind.



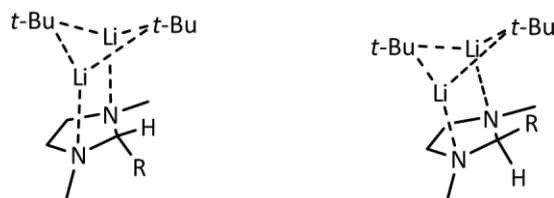
Schema D.23: Darstellung der unterschiedlichen Deprotonierungs-Umlagerungs-Kaskaden zur Generierung einer Vinylamin-Funktion aus Verbindung **44**.

Zum einen ist es möglich, dass der Cyclohexan-Ring von Verbindung **44** an der Ethylen-Einheit deprotoniert wird, und in Folge der Umlagerungskaskade a) der Ring geöffnet wird bis schließlich das Lithiummethylvinylamid und das *N*-Ethyldenmethanamin entstehen. Eine vergleichbare Reaktivität mit deprotonierender Ringöffnung wurde bereits bei der Lithiierung des 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexans beobachtet.^[38] Dennoch ist diese Reaktionskaskade unwahrscheinlich, da das *N*-Ethyldenmethanamin mit dem trimeren TAC-System im Gleichgewicht stehen würde^[140] und sich dieses im ¹H-NMR-Spektrum nicht nachweisen lässt.

Zum anderen ist es möglich, dass bei **44** die Methyl-Gruppe in 2-Position deprotoniert wird und über den Umlagerungsschritt b) das abgebildete Vinylaminamid entsteht (Schema D.23). Dabei ist anzunehmen, dass die Deprotonierung und die Ring-

Öffnung in einem konzertierten Schritt ablaufen und das abgebildete primäre Lithiierungs-Produkt nur als Zwischenstufe auftritt. Für das postulierte Vinylaminamid lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum die übrigen Signale zuordnen. Charakteristisch ist dabei ein Triplett bei 2.76 ppm, das einer CH_2 -Gruppe der Ethylen-Einheit zugeschrieben wird, die nach der Umlagerungskaskade a) so nicht mehr existent ist. Isoliert werden konnte jedoch keines der Reaktionsprodukte.

Allgemein lässt sich sagen, dass sich das Konzept des Formyl-Gruppen-Transfers über die deprotonierende Lithiierung cyclischer Aminale nicht einfach zum Acyl-Gruppen-Transfer erweitern lässt. So lassen sich generell für die nach dem CIPE-Konzept benötigte Präkoordination zur selektive Deprotonierung zwei unterschiedliche Komplexe formulieren. Entweder kann das Lithiumorganyl von der Seite aus angreifen, an der am Amino die Alkyl-Gruppe gebunden ist, oder von der Seite, an der das Wasserstoff-Atom gebunden ist (Schema D.24). Das Schema zeigt die Koordination an dem 2-Alkyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan, ist jedoch vom Prinzip her auch für andere cyclische Aminale wie den Polycyclus **47** gültig.



Schema D.24: Mögliche Präkoordinationen auf dem Weg zur Lithiierung eines 2-Alkyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentans.

Die Koordination von der Alkyl-Seite aus bringt das zu abstrahierende Proton und die $t\text{-BuLi}$ -Einheit nicht in räumliche Nähe zueinander, so dass sich das gewünschte Acyl-Gruppen-Transferreagenz aus dieser Präkoordination nicht erzeugen lässt. Die Angriffsseite des Lithiumorganyls lässt sich jedoch aufgrund der leichten Invertierbarkeit der Konformation der Stickstoff-Atome nicht beeinflussen. Auch der sterische Einfluss der Alkyl-Gruppen hat auf die Wahl der Angriffsseite nicht den erhofften Einfluss. Daher lässt sich abschließend sagen, dass die deprotonierende Lithiierung cyclischer Aminale unter den beschriebenen Bedingungen nicht für den Acyl-Gruppen-Transfer geeignet ist.

E ZUSAMMENFASSUNG

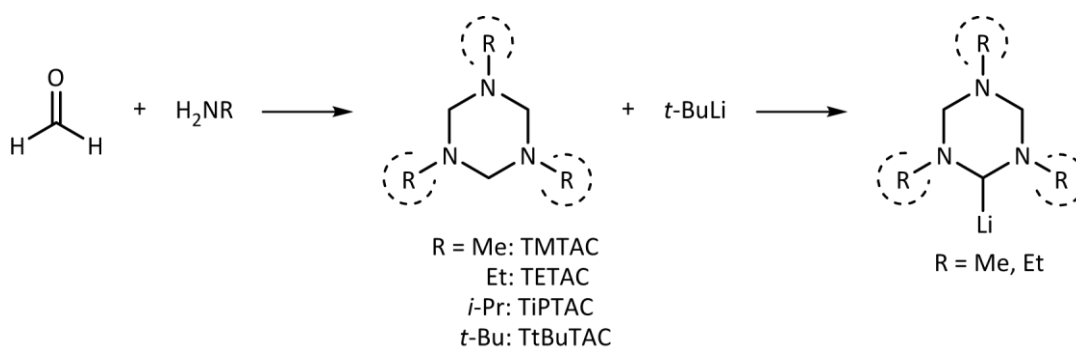
1. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit konnten die Kenntnisse zur deprotonierenden Metallierung cyclischer Triaminale erweitert werden. So können unter anderem aus den erhaltenen Reaktionsprodukten und den Strukturdaten Mechanismen abgewandelt bzw. verfeinert und Grenzen der prinzipiellen Methode ausgelotet werden.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss *N*-gebundener Alkyl-Gruppen auf die deprotonierende Lithiierung cyclischer Aminale zu untersuchen. Als Modellsystem zur Lithiierung wurden 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane (Trialkyl-TAC) aufgrund existierender Vorkenntnisse mit der methylsubstituierten Verbindung auf diesem Gebiet ausgewählt. Dabei wurde zunächst die Effizienz der Deprotonierung von TMTAC im

Hinblick auf den Einsatz für Folgereaktionen durch eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur gesteigert. Ebenso konnte die Ausbeute bei der Umsetzung zur ebenfalls bekannten Trimethylsilyl-substituierten Verbindung verbessert werden.

Das sukzessive Vergrößern des sterischen Anspruchs *N*-gebundener Alkyl-Gruppen am TAC-System brachte in der Folge drastische Veränderungen im Reaktionsverhalten gegenüber Lithiumalkylen mit sich (Schema E.1). In der Arbeit wurde gezeigt, dass TETAC analog zum TMTAC selektiv an einer Methylen-Brücke deprotoniert werden kann, während beim TiPTAC nur eine teilweise Deprotonierung zu beobachten ist. Diese ist zudem nicht mehr selektiv und findet sowohl an der Methylen-Brücke, als auch an der Isopropyl-Gruppe statt. Des Weiteren wurde in der Arbeit auf den Einfluss der besseren Löslichkeit der Lithiierungs-Produkte in aliphatischen Kohlenwasserstoffen eingegangen, die durch größere Alkyl-Ketten erreicht wird. Dabei ließ sich zeigen, dass die Löslichkeit des lithiierten TETACs für die Deprotonierung hilfreich ist, die Aufarbeitung jedoch erschwert.



Schema E.1: Darstellung der 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane und deren Reaktion mit *t*-BuLi.

Zum besseren Verständnis des Lithiierungs-Mechanismus, wurde das bei tiefen Temperaturen ausgefallene TETAC-*t*-BuLi-Addukt isoliert. Eine Untersuchung ergab, dass das Addukt zwar das gesamte *t*-BuLi, jedoch nur $\frac{3}{4}$ des eingesetzten TETACs enthielt. Das Ausfallen eines solchen unstöchiometrischen Addukts erklärt auch, weshalb die Deprotonierung bei höheren Temperaturen effizienter durchgeführt werden kann.

Das noch sperrigere TtBuTAC bildet mit *n*- und *t*-BuLi Komplexe ohne Deprotoniert zu werden. So bildet sich mit *t*-BuLi eines der seltenen Addukte mit monomerer *t*-BuLi-Einheit, während mit *n*-BuLi bei tiefen Temperaturen ein Aggregat aus vier *n*-BuLi-Einheiten entsteht, die von zwei TtBuTAC-Molekülen komplexiert werden (Abbildung E.1

a). Ein Erwärmen des TtBuTAC-*n*-BuLi-Adduktes führt dazu, dass sich der trimere TAC-Ring in seine monomeren Einheiten zersetzt und diese in der Folge *n*-BuLi-addieren. Das so entstandene Amid bildet mit zwei TtBuTAC-Molekülen und vier *n*-BuLi-Einheiten ebenfalls ein Aggregat (Abbildung E.1 b). Diese Ringöffnung des trimeren Aminals ist eine weitere, durch den sterischen Anspruch der *N*-gebundenen Alkyl-Gruppen induzierte, Reaktivität des TAC-Systems, die bislang nur durch sterisch substituierte Metall-Komplexe hervorgerufen wurde.

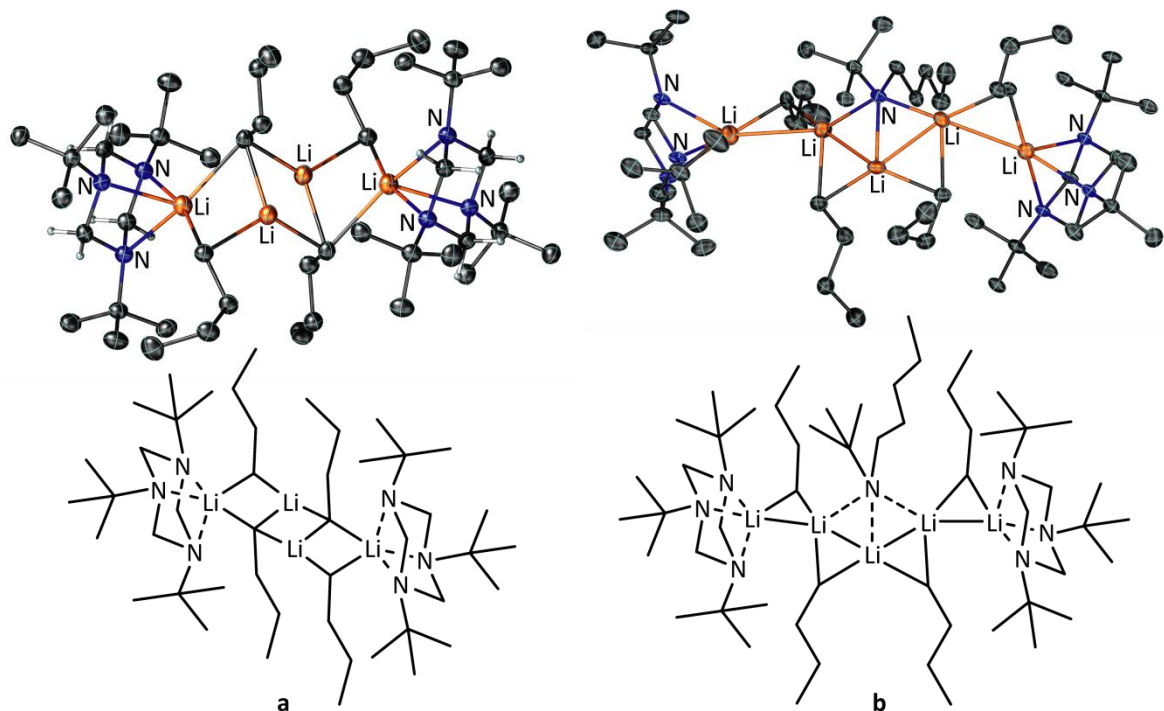


Abbildung E.1: TtBuTAC-*n*-BuLi-Addukt und das Insertions-Produkt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, den Einsatz bimetallorganischer Verbindungen als Reagenzien bei der deprotonierenden Metallierung von cyclischen Aminalen zu untersuchen. Dazu wurde Calciumbis(tetraethylaluminat) mit einer Reihe von bidentaten und tridentaten tertiären Aminen umgesetzt, wobei sich jeweils die Addukte des Calciumaluminats bildeten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Aluminat-Einheiten einem größer werdenden sterischen Anspruch des Liganden über eine flexible Haptizität ausweichen. In einer Serie von Kristallstrukturen der Komplexe des Calciumaluminats zeigte sich, dass die Haptizität der Aluminat-Einheiten sukzessive von zwei η^2 -gebundenen (bidentaten Liganden) über eine η^1 - und eine η^2 -gebundene (TCyTAC) bis zu zwei η^1 -gebundenen Einheiten (Komplex mit zwei TMTAC-Molekülen) abnimmt (Abbildung E.2).

Aus den Kristallstrukturdaten ausgewählter Addukte wurden C··H-Abstandsanalysen zwischen den reaktiven Carbanionen der Aluminat-Einheiten und potentiell zu abstrahierenden Protonen durchgeführt und so potentielle Metallierungs-Positionen bestimmt. Dabei unterschritt der C··H-Abstand teilweise die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von Kohlenstoff und Wasserstoff, so dass die Grundvoraussetzung für eine Deprotonierung zwar gegeben ist, jedoch in keinem Fall beobachtet wurde. Dieses Verhalten konnte durch dynamische Prozesse in Lösung erklärt werden. In NMR-Experimenten wurde gezeigt, dass die komplex-gebundenen Aluminat-Einheiten intermolekular austauschen und daher nicht fest an einem Calcium-Atom lokalisiert sind. Daraus ergibt sich, dass der C··H-Abstand aus dem Festkörper für die Gegebenheiten in Lösung nur bedingt von Bedeutung ist und deshalb hier die Deprotonierung nicht eingeleitet wurde.

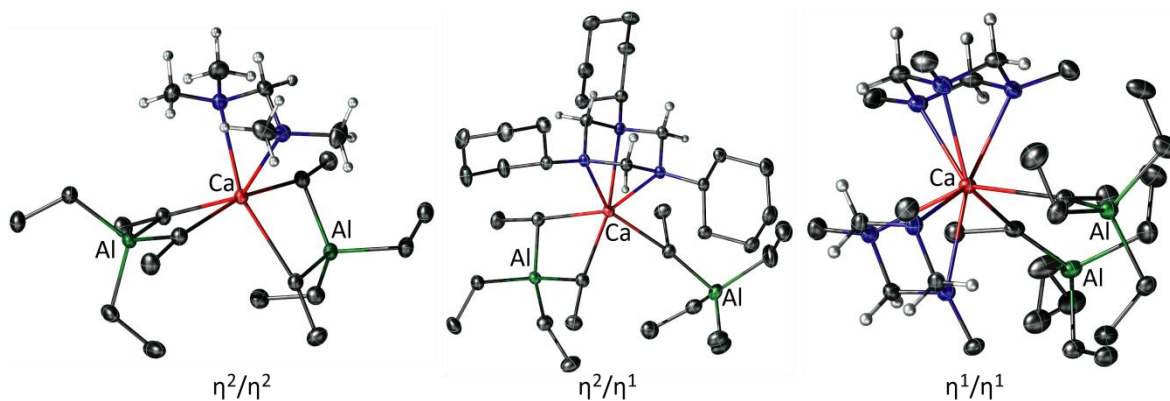


Abbildung E.2: Sukzessive Abnahme der Haptizität Ca-gebundener Aluminat-Einheiten.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich im Gegensatz zu C–H-Bindungen N–H-Bindungen mit dem Calciumaluminat deprotonieren lassen. So wurde Diisopropylamin unter der Prämisse, eine Amidoaluminat-Einheit zu generieren, mit dem Calciumaluminat zur Reaktion gebracht. Dieser Einheit wird als Base bei der Deprotonierung ein großes Potential zugeschrieben, jedoch entsteht bei der Reaktion ein dimeres Calciumamid (Abbildung E.3), welches ebenso wie das ursprüngliche Calciumaluminat nicht in der Lage ist, die hier verwendeten Aminerale zu deprotonieren.

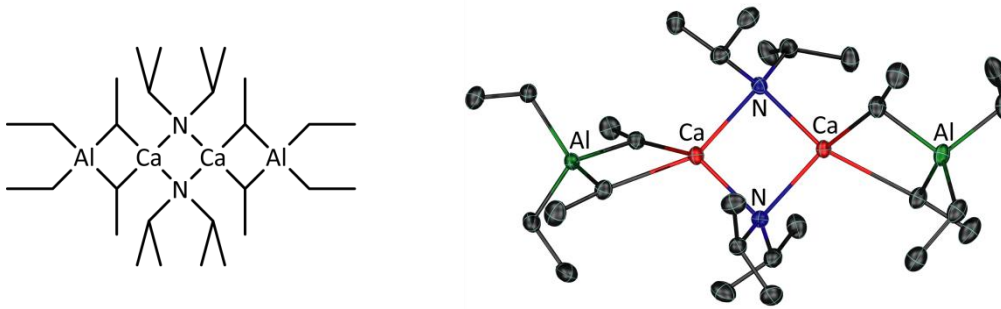
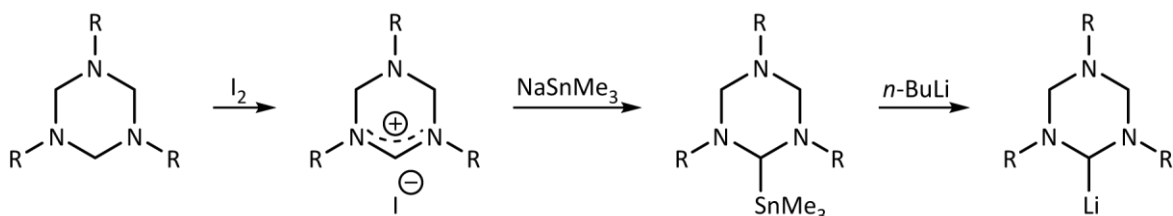


Abbildung E.3: $[(\eta^2\text{-AlEt}_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$.

Nach der ausgiebigen Untersuchung des Komplexbildungsverhaltens der Aminale war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, den Einfluss *N*-gebundener Alkyl-Gruppen auf die Reaktivität der lithiierten Aminale zu erforschen. Dazu wurde zunächst für die Verbindungen, die über deprotonierende Lithiierung nicht zugänglich sind, eine alternative Syntheseroute etabliert. In einer dreistufigen Umpolungsreaktion wurden aus den TAC-Systemen erst die entsprechenden 1,3,5-Triaziniumiodide, dann die Trimethylstannyl-Verbindungen und schließlich durch den Zinn-Lithium-Austausch die lithiierten Verbindungen erzeugt (Schema E.2). Hierbei machte sich der Einfluss der Alkyl-Gruppen wiederum auf unterschiedliche Weise bemerkbar. Während lithiiertes TMTAC in Hexan unlöslich ist, sind die lithiierten Verbindungen des TETACs und des TiPTACs in Hexan löslich und lassen sich daher nicht vom Beiprodukt Butyltrimethylstannan abtrennen. Bei der Verwendung der TtBuTAC-Verbindung macht sich der extreme sterische Anspruch der *t*-Butyl-Gruppen besonders bemerkbar. So konnte gezeigt werden, dass sich zwar die Trimethylstannyl-Verbindung noch darstellen lässt, ein Zinn-Lithium-Austausch zur Generierung des lithiierten TtBuTACs ist aber nicht mehr möglich.



Schema E.2: Reaktionskaskade von TAC-Systemen zur lithiierten Verbindung durch Zinn-Lithium-Austausch.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, das offenkettige (Bis(dimethylamino)methyl)-lithium, welches über die deprotonierende Lithiierung nicht zugänglich ist, darzustellen. Dies konnte über die Methode des Zinn-Lithium-Austausches erreicht werden, jedoch war

das Produkt mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten verunreinigt und daher für Folgereaktionen ungeeignet.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens der lithiierten Verbindungen wurden das deprotonierend lithiierte TETAC und das lithiierte TiPTAC, welches aus dem Zinn-Lithium-Austausch mit Butyltrimethylstannan verunreinigt war, mit Chlortrimethylsilan und Diethylgallium(III)chlorid umgesetzt. Sowohl mit TETAC, als auch mit TiPTAC lassen sich die sauberen Trimethylsilyl-substituierten Verbindungen isolieren und charakterisieren. Die schlechte Ausbeute des Trimethylsilyl-substituierten TiPTACs zeigt jedoch, dass die Anwesenheit von Butyltrimethylstannan bei einer Folgereaktion diese negativ beeinflussen kann und daher die Produkte des Zinn-Lithium-Austausches für die Transmetallierung nur bedingt geeignet sind. Dies wurde auch bei der Reaktion von Diethylgallium(III)chlorid mit der Mischung aus lithiiertem TiPTAC und dem Stannan deutlich, die kein Produkt ergab. Im Gegensatz dazu konnten bei der analogen Reaktion des lithiierten TETACs zwei unterschiedliche Produkte erhalten und kristallisiert werden. Zum einen wurde das Transmetallierungs-Produkt als Dimer mit zentralem $C_2N_2Ga_2$ -Ring isoliert (Abbildung E.4). Zum anderen wurde ein neues Strukturmotiv eines tetrameren Gallanats mit zwei TETAC-Einheiten an einem Gallium-Atom und sandwichartig koordinierten Lithium-Atomen erhalten.

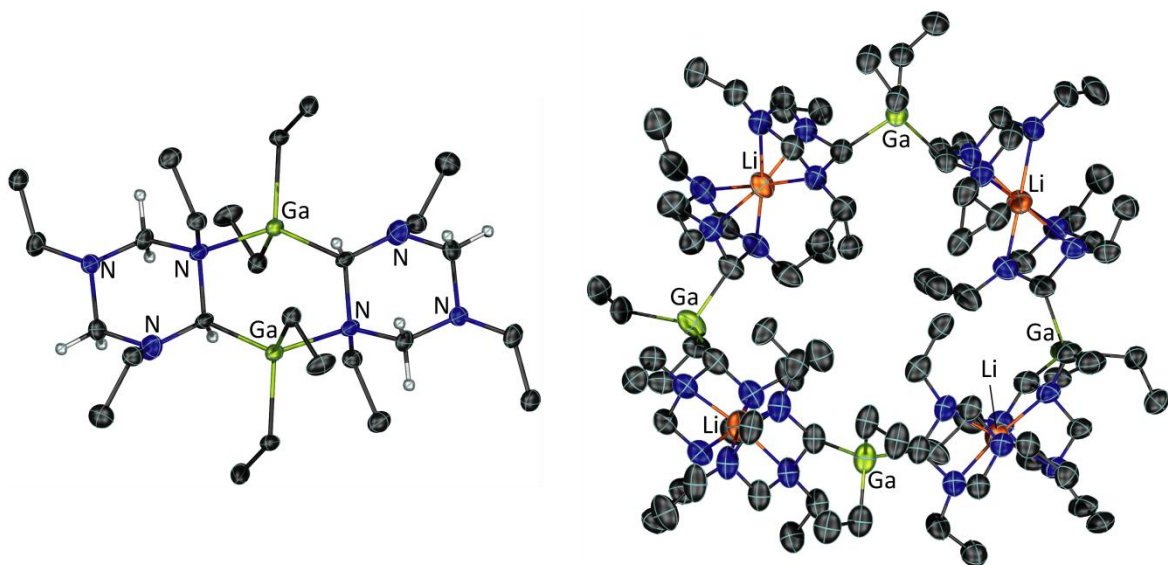
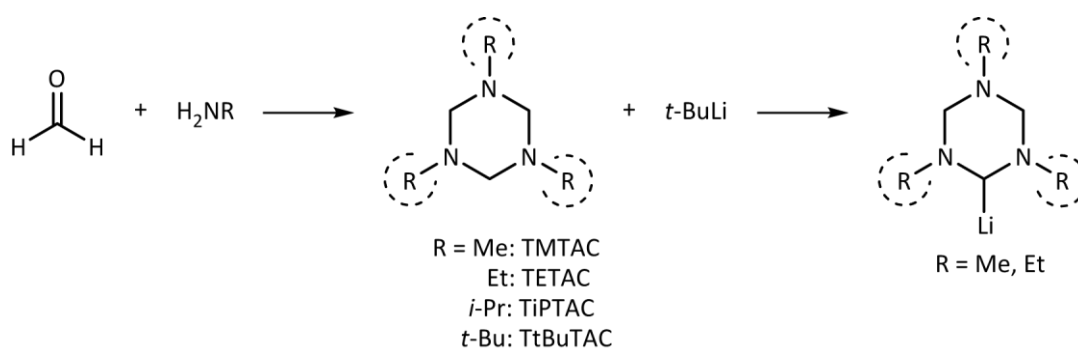


Abbildung E.4: Reaktionsprodukte von lithiiertem TETAC und Et_2GaCl .

2. Summary

In the present work the knowledge of the deprotonative metalation of cyclic triaminals has been extended. Thus, the obtained reaction products and X-ray data are useful for the refinement of the mechanism and probe the limitations of the principle method.

One aim of this work was the investigation of the influence of *N*-bonded alkyl groups on the deprotonation of cyclic amins. Based on to the previous knowledge of the methyl-substituted compound, 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes (trialkyl-TAC) were selected as model systems for this investigation. Therefore, the efficiency of the deprotonation of TMTAC in terms of the use in the subsequent reaction was improved by running it at room temperature. In addition the yield of the conversion to the known trimethylsilyl-substituted compound was increased.



Scheme E.1: Preparation of the 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes and reaction with *t*-BuLi.

The successive increase of the sterical demand at the *N*-bonded alky groups led to extreme changes in the reaction behavior towards lithium alkyls (Scheme E.1). It has been shown that TETAC analogous to TMTAC can be selectively deprotonated at a methylene bridge, while TIPTAC was deprotonated only partially and not selective (deprotonation at the methylene bridge and also at the isopropyl group). Furthermore the influence of larger alkyl chains to the solubility of the lithiation products in aliphatic hydrocarbons was discussed. Therefore, it has been shown that the solubility of the lithiated TETAC is helpful for the deprotonation step, but it complicates the work-up.

For a better understanding of the lithiation mechanism, the pre-coordinated TETAC-*t*-BuLi adduct, which was precipitated at low temperatures was isolated and investigated. It has been found that the precipitated adduct contained the entire *t*-BuLi, but only about $\frac{3}{4}$ of the used TETAC. The precipitation of such a non-stoichiometric adduct at low temperatures explains why the deprotonation proceeds efficiently at higher temperatures.

The even bulkier TtBuTAC forms complexes with *n*- and *t*-BuLi without being deprotonated. The reaction with *t*-BuLi affords one of the rare adducts with a monomeric *t*-BuLi unit, while with *n*-BuLi at low temperatures a aggregate of four *n*-BuLi units was complexed by two TtBuTAC molecules (Figure E.1 a). Upon warming the *n*-BuLi adduct leads to a monomerization of the trimeric TAC unit and formation of an imine. Addition of *n*-BuLi resulted in the formation of an amide which is found as part of an aggregate with two TtBuTAC molecules and four *n*-BuLi-units (Figure E.1 b). This ring opening, induced by the steric demand of the *N*-bonded alkyl groups, is additional reactivity of the TAC system, which has so far only caused by sterically substituted metal complexes.

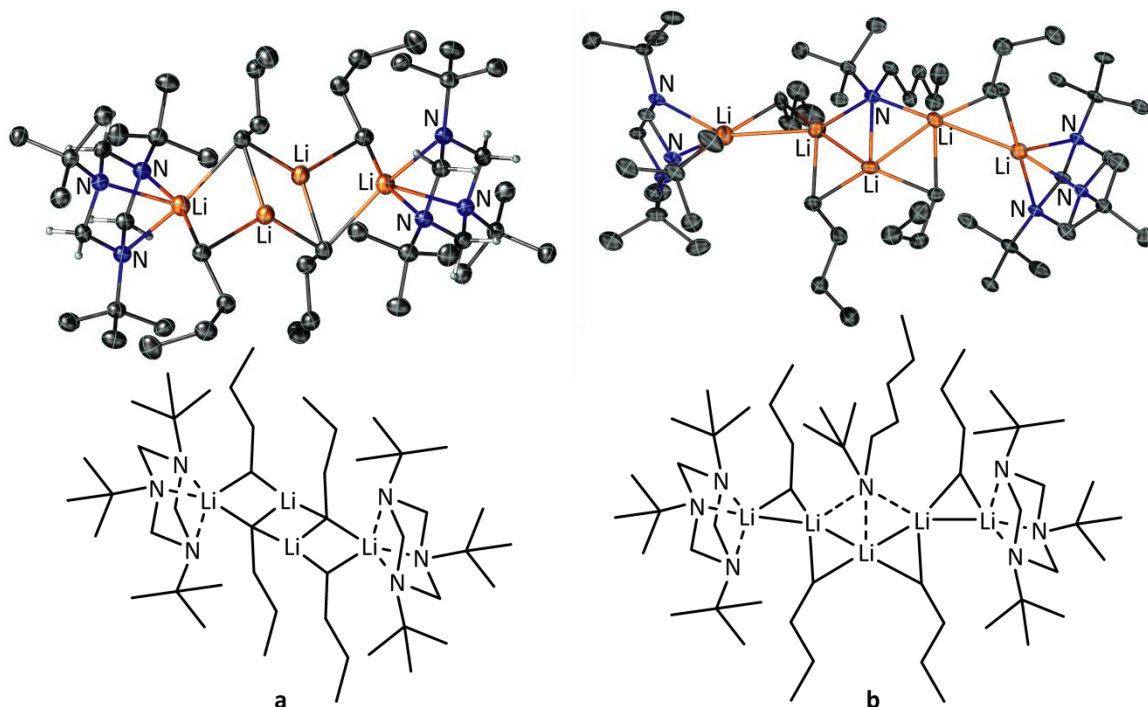


Figure E.1: TtBuTAC *n*-BuLi adduct and the insertion product.

Another major goal of this work was the investigation of the bimetalorganic calcium bis(tetraethylaluminate) in reactions with a series of bidentate and tridentate

tertiary amines, which leads to an adduct formation. It was shown, that an increasing sterical demand of the *N*-bonded alkyl groups affects the hapticity of the aluminate units (Figure E.2). A series of crystal structures of such calcium complexes shows the hapticity of aluminate units to decrease from two η^2 bonded (bidentate ligands) over one η^1 / one η^2 bonded (TCyTAC) to two η^1 bonded units (complex with two TMTAC molecules) depending on the steric demand of the ligand system.

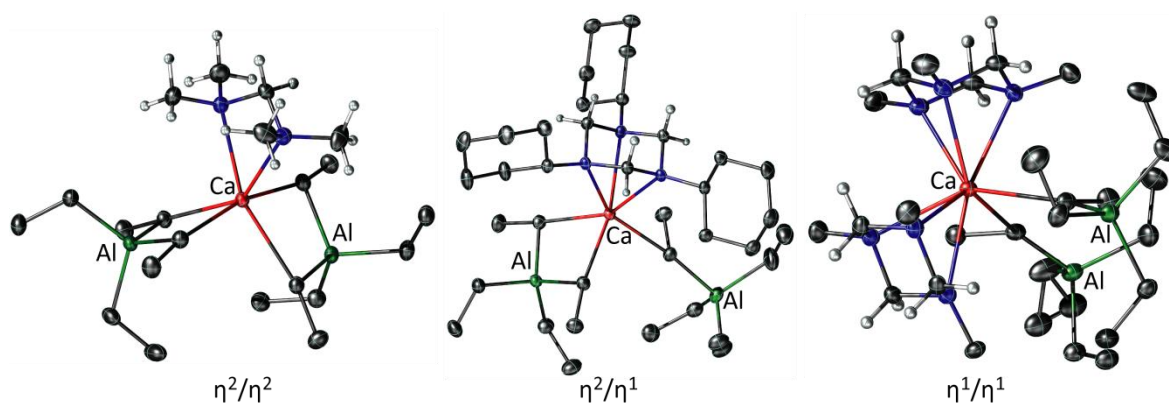


Figure E.2: Successively degradation of the aluminate bond order.

From the crystal structure data of selected adducts C \cdots H distance analyses were performed to predict the likely position for a potential deprotonative metalation in the ligand. The C \cdots H distance is to some extent below the sum of the VAN-DER-WAALS radii of carbon and hydrogen, so that the basic requirement for a deprotonation is fulfilled, however, it was not observed experimentally. This behavior could be explained by dynamic intermolecular exchange of the aluminate units in solution, observed by NMR experiments. Therefore, the C \cdots H distances in the solid state have no relevance in solution and no deprotonation occurred.

Moreover, it was shown, that in contrast to C–H functions N–H functions could be deprotonated by the calcium aluminate. Thus, diisopropylamine was reacted with the calcium aluminate in order to generate an amide containing aluminate unit, as this unit was ascribed a high potential for deprotonation reactions. However, this reaction leads to a dimeric calcium amide (Figure E.3), which contains also highly dynamically bonded aluminate units and therefore was not able to deprotonate the here used aminals.

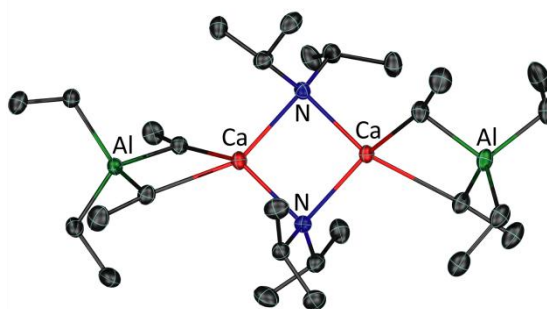
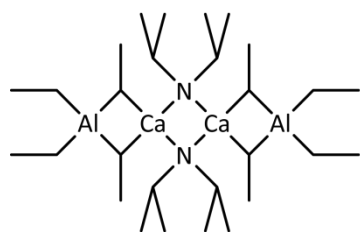
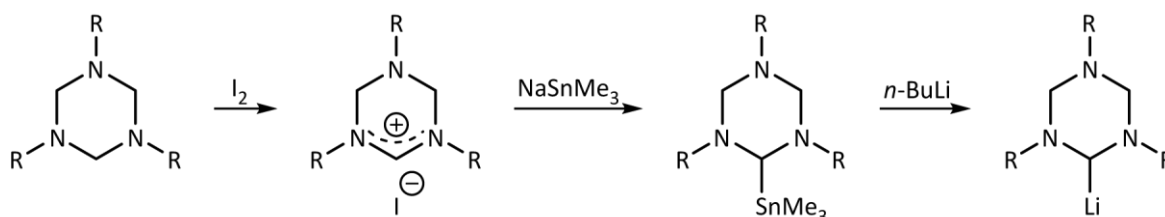


Figure E.3: $[(\eta^2\text{-AlEt}_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$.

After an extensive investigation of the complex formation behavior of aminals, another aim of this work was the investigation of the influence of *N*-bounded alkyl groups towards the reactivity of lithiated aminals. Therefore, an alternative synthesis route was established for those compounds which are not accessible by the deprotonative lithiation. In a three-step umpolung reaction of the TAC system, starting from the corresponding tetrahydro-1,3,5-triazinium iodide, converting them to the trimethylstannyl compounds and finally by a tin-lithium exchange, the lithiated compounds were generated (Scheme E.2). The influence of the alkyl groups was shown in different ways. On the one hand, the alkyl groups influence the solubility of the lithiated compounds. While lithiated TMTAC is insoluble, lithiated TETAC and lithiated TiPTAC are soluble in aliphatic hydrocarbons, and are therefore difficult to separate from the stannane by-product. On the other hand, the alkyl groups affect the reactivity of the tin-lithium exchange. In case of the trimethylstannyl substituted TtBuTAC a tin-lithium exchange cannot be achieved.



Scheme E.2: Reaction cascade from the TAC system to lithiated compound by tin-lithium exchange.

A further aim of this work was the preparation of the open chain compound (bis(dimethylamino)methyl)lithium, which is not accessible directly by the deprotonative lithiation. This could be achieved by the method of the tin-lithium exchange, but the product was contaminated with unidentified by-products and therefore not suitable for subsequent reactions.

To investigate the reaction behavior of the lithiated compounds, the deprotonative lithiated TETAC and the lithiated TiPTAC (the latter contaminated with butyltrimethylstannane) were reacted with chlorotrimethylsilane and diethylgallium(III) chloride. With TETAC as well as TiPTAC the clean trimethylsilyl substituted compounds were isolated and characterized. However, the poor yield of trimethylsilyl substituted TiPTAC demonstrates the adverse effect of butyltrimethylstannane. This negative effect was also found for the reaction of diethylgallium(III) chloride with lithiated TiPTAC / butyltrimethylstannane, which gave no product. In contrast, the reaction of lithiated TETAC with diethylgallium(III) chloride affords two different products that could be crystallized. The first is a dimer with a $C_2N_2Ga_2$ central ring (Figure E.4), the second a trimeric gallanate with two gallium bonded TETAC units coordinating a lithium ion.

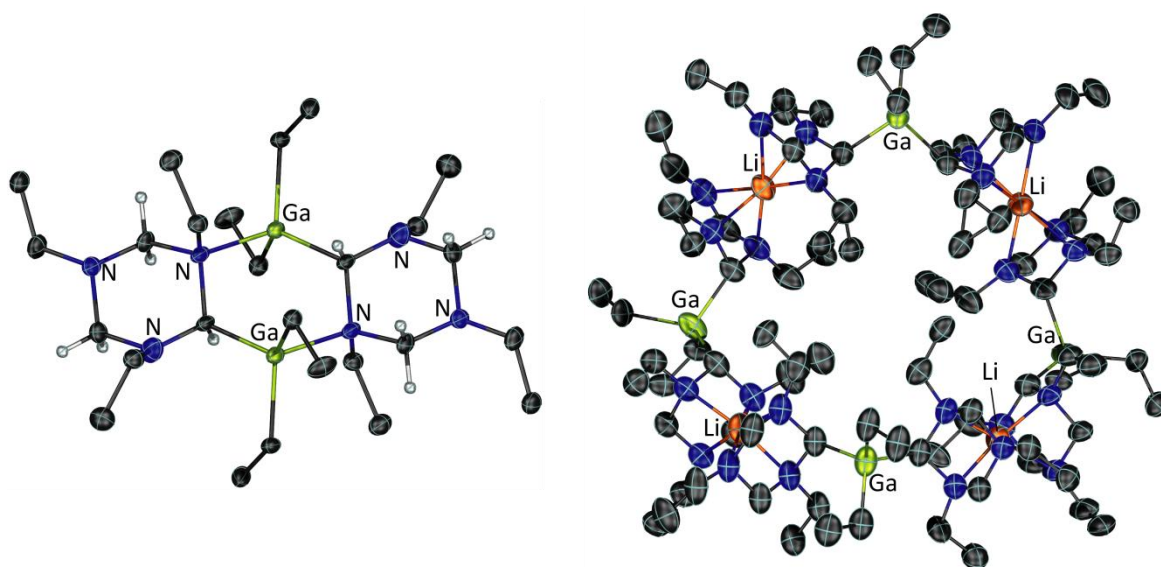


Figure E.4: Reaction products of lithiated TETAC and Et_2GaCl .

F EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer nachgereinigten Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) nach WILHELM SCHLENK durchgeführt. Das Inertgas wurde zum Entfernen von Sauerstoff über BTS-Katalysator (BASF AG) und zum Entfernen von Feuchtigkeit über Molekularsieb mit der Porengröße 4 Å und SICAPENT® mit Indikator (Merk) geleitet. Alle Glasgeräte wurden vor dem Gebrauch evakuiert, mit dem Heißluftgebläse ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Inertgas geflutet.

Darüber hinaus standen für den Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen zwei *Glove-Boxen* der Firma MBraun GmbH (Labmaster 130 und UNIlab) zur Verfügung, in denen mit einer Argon-Inertgasatmosphäre gearbeitet werden konnte.

2. Analytische Methoden

2.1. Elementaranalyse

Die Gewichtsprozentage an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung der Substanzen mit anschließender Analyse des Gasmischungs bestimmt. Durchgeführt wurden die Elementaranalysen an der Universität Bielefeld von BRIGITTE MICHEL mit den Geräten Leco CHNS 932 oder CHNS HEKAtech Euro EA. Die dazu notwendige Probenvorbereitung von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen wurde in einer *Glove-Box* durchgeführt. Die Verbindungen wurden in speziellen Zinnkapseln eingewogen und durch Zusammenfallen der Kapseln versiegelt. Bei der Verbrennung von Organometall-Verbindungen können unter anderem Metallcarbide entstehen, wodurch die gemessene Menge an Kohlendioxid und damit der Kohlenstoff-Wert einer Probe deutlich niedriger als theoretisch berechnet ausfallen kann.

2.2. Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme von Kernresonanzspektren standen an der Universität Bielefeld die Geräte Avance 300, Avance III 500, Avance 600 und DRX 500 der Firma Bruker unter der Betreuung von DR. ANDREAS MIX und PETER MESTER zur Verfügung.

Die Kernresonanzspektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Die dazu verwendeten Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Vorschriften getrocknet, destilliert und anschließend unter Inertgas gelagert.^[142] Des Weiteren dienten die Restprotonen-Signale der deuterierten Lösungsmittel in den ¹H-NMR-Spektren sowie die Kohlenstoff-Signale der Lösungsmittel in den ¹³C-NMR-Spektren als Referenz.^[143] Die ⁷Li-, ²⁷Al-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-Heterokern-NMR-Spektren wurden auf externe Standards kalibriert. Alle Heterokerne sind, sofern keine Kopplungskonstanten angegeben wurden, ¹H-entkoppelt gemessen worden.

Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben. Für die Multiplizität wurden die gängigen Abkürzungen verwendet (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, dec = Decett, m = Multipllett). Kopplungskonstanten J sind als Betrag in Hertz (Hz) angegeben. Die Anzahl der von der Kopplung

überschrittenen Bindungen ist vor dem Symbol der Konstante J hochgestellt, die miteinander koppelnden Atome sind dahinter tiefgestellt.

2.3. Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Schutzgas – nach Überprüfung auf Eignung unter dem Polarisationsmikroskop – in einen Tropfen inerten, viskosen Paratone-N überführt und an einer Nylonfadenschlaufe auf dem Goniometerkopf aufgesetzt. Im Kühlstrom des Diffraktometers erstarrt das Öl glasartig, wodurch der Kristall fixiert wird. Für die Messung der Kristalle stand ein Vierkreisdiffraktometer Nonius Kappa CCD mit Mo- K_{α} -Strahlung zur Verfügung. Die Bedienung des Gerätes und die Präparation der Proben erfolgten von BEATE NEUMANN und DR. HANS-GEORG STAMMLER.

Die Strukturlösungen wurden mit dem Programm *ShelXS-97*^[144] und der Verfeinerungssoftware *ShelXL-97*^[145] für alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Verschiebungsparametern durchgeführt. Wasserstoffatome mit isotropen, thermischen Schwingungsparametern wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet. In der Moleküldarstellung geben die thermischen Ellipsoiden eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wieder. Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Radien abgebildet.

3. Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Ausgangsverbindungen, deren Synthese im Folgenden nicht beschrieben wird, konnten aus dem Chemikalienhandel (ABCR, Acros, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich) bezogen werden oder standen im Arbeitskreis bereits zur Verfügung. Kommerziell erworbene Verbindungen wurden gegebenenfalls nach literaturbekannten Vorschriften getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^[142]

Die Lösungsmittel Diethylether, Pentan und Hexan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Toluol über Natrium und THF über Kalium in Inertgasatmosphäre refluxiert und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Ethylacetat und Chloroform wurden

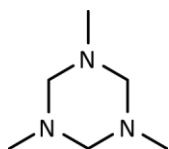
über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb der Porengröße 4 Å aufbewahrt.

4. Synthesen und Reaktionen

4.1. Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanen

In einem Rundkolben wurde Paraformaldehyd vorgelegt und in 50 mL Diethylether suspendiert. Das primäre Amin (1 äq) wurde in 50 mL Diethylether gelöst und durch den Rückflusskühler zur Suspension gegeben (bei Verwendung der gasförmigen Amine Methylamin und Ethylamin wurden diese in ein SCHLENK-Rohr kondensiert, mit gekühltem Ether versetzt und der Rückflusskühler der Apparatur mit einem Kryostaten auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt). Es wurde mit 50 mL Diethylether nachgespült und über Nacht gerührt (bei Isopropylamin und *tert*-Butylamin unter Rückfluss). Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und zweimal mit 15 mL Diethylether nachgespült. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand über Calciumhydrid getrocknet. Durch eine Feindestillation wurden die 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane als farblose Flüssigkeiten erhalten.

4.1.1. 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (1)



Synonym: TMTAC.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$.

Molare Masse: $129.20\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: Formaldehyd 13.82 g, 0.46 mol;

Methylamin 14.30 g, 0.46 mol.

Ausbeute: 14.96 g, 0.12 mol, 76 % (vgl. Lit.:

74 %^[146]).

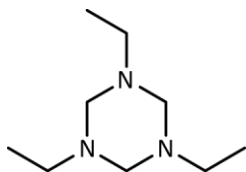
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.13 (br, 6H, NCH_2N), 2.23 (s, 9H, NCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.07 (br, 6H, NCH_2N), 2.15 (s, 9H, NCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 77.3 (NCH_2N), 40.3 (NCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 77.7 (NCH_2N), 40.4 (NCH_3).

4.1.2. 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (4)



Synonym: TETAC.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$.

Molare Masse: $171.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

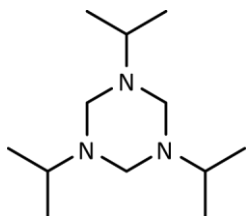
Einwaagen: Formaldehyd 7.30 g, 0.24 mol;
Ethylamin 11.00 g, 0.24 mol.

Ausbeute: 12.630 g, 0.074 mol, 91 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.30 (br, 6H, NCH_2N), 2.41 (q, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1.00 (t, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 74.4 (NCH_2N), 46.9 (NCH_2CH_3), 13.2 (NCH_2CH_3).

4.1.3. 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan (7)



Synonym: TiPTAC.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3$.

Molare Masse: $213.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

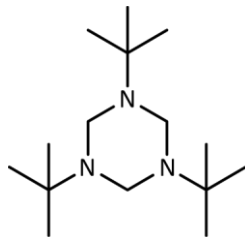
Einwaagen: Formaldehyd 7.38 g, 0.25 mol;
Isopropylamin 14.55 g, 0.25 mol.

Ausbeute: 14.45 g, 67.7 mmol, 83 % (vgl. Lit.:
66 %^[146]).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.53 (s, 6H, NCH_2N), 2.84 (sept, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (d, 18 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 69.0 (NCH_2N), 50.0 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.1.4. 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexan (11)



Synonym: TtBuTAC.

Summenformel: C₁₅H₃₃N₃.

Molare Masse: 255.44 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Formaldehyd 9.009 g, 0.300 mol;
tert-Butylamin 21.942 g, 0.300 mol.

Ausbeute: 18.724 g, 0.073 mol, 73 % (vgl. Lit.:
76 %^[146]).

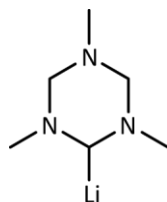
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.78 (s, 6H, NCH₂N), 1.14 (s, 27H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 64.2 (NCH₂N), 53.2 (NC(CH₃)₃), 27.9 (NC(CH₃)₂).

4.2. Umsetzung von 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanen mit Butyllithium

4.2.1. (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (2)

Die Synthese erfolgte nach modifizierten Literaturvorschriften von XIN TIAN und INA KAMPS.^[32,34] Zu einer Lösung von TMTAC in 15 mL Pentan wurde bei Raumtemperatur eine mit 5 mL Pentan verdünnte Lösung von *t*-BuLi langsam getropft. Dabei fiel vorerst ein farbloser Feststoff aus, der sich jedoch schnell wieder löste, so dass nach beendeter Zugabe eine klare Lösung entstand. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur ist das Reaktionsprodukt ausgefallen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit dreimal 5 mL Pentan konnte Verbindung **2** als farbloser Feststoff gewonnen werden. Alternativ wurde die Suspension direkt für Folgereaktionen eingesetzt.



Summenformel: C₆H₁₄LiN₃.

Molare Masse: 135.14 g·mol⁻¹.

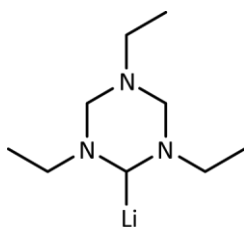
Einwaagen: TMTAC 1.295 g, 10.02 mmol;
t-BuLi 1.6 M, 6.4 mL, 10 mmol.

Ausbeute: 0.914 g, 6.76 mmol, 68 % (vgl. Lit.:
89 %^[33]).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.80 (br, 2H, NCHHN), 2.32 (s, 6H, LiCNCH₃), 2.04 (s, 3H, NCH₃), 1.90 (br, 3H, LiCH und NCHHN).

4.2.2. (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (5)

Zu einer Lösung von TETAC in 10 mL Pentan wurde bei 0 °C eine mit 5 mL Pentan verdünnte *t*-BuLi-Lösung getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser löste sich nach dem Entfernen des Kältebades innerhalb von 15 min auf und eine leicht gelbliche Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend im Vakuum entfernt und aus der zurückgebliebenen Lösung bei –35 °C Verbindung **5** als farbloser Feststoff ausgefällt. Alternativ wurde die gelbliche Lösung direkt für Folgereaktionen eingesetzt.



Summenformel: C₉H₂₀LiN₃.

Molare Masse: 177.22 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TETAC 0.844 g, 4.93 mmol;

t-BuLi 1.9 M, 2.6 mL, 4.9 mmol.

Ausbeute: 0.826 g, 4.66 mmol, 95 %.

Elementaranalyse:

| | | | |
|------------|---------|---------|----------|
| berechnet: | C 61.00 | H 11.38 | N 23.71. |
| gefunden: | C 60.18 | H 11.48 | N 22.41. |

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 4.05 (d, 2H, ²J_{H,H} = 7.9 Hz, NCHHN), 2.99 – 2.75 (m, 2H, NCH₂CH₃), 2.43 (q, 4H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, LiCNCH₂C), 2.37 – 2.23 (m, 3H, NCHHN und LiCH), 1.16 – 0.99 (m, 9H, CH₃).

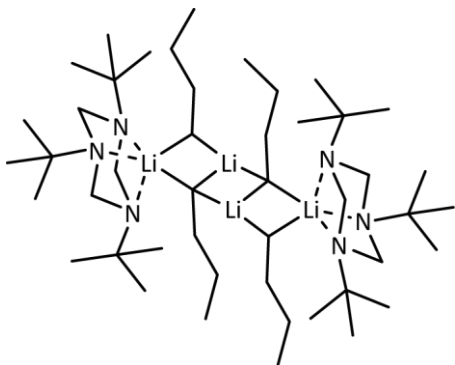
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 95.4 (br, LiCH), 77.5 (NCH₂N), 49.4 (NCH₂CH₃), 47.5 (NCH₂CH₃), 13.2 (NCH₂CH₃), 12.3 (NCH₂CH₃).

⁷Li-NMR (117 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.49.

4.2.3. [TtBuTAC-(*n*-BuLi)₂]₂ (12)

n-BuLi wurde mit 5 mL Hexan verdünnt und auf –78 °C gekühlt. TtBuTAC wurde in 10 mL Hexan gelöst und langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde nach 5 h Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 2 mL Hexan nachgespült. Nach

Trocknen im Vakuum wurde Verbindung **12** als farbloser Feststoff isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **12** konnten in einem zweiten Ansatz (TtBuTAC, *n*-BuLi 1:1) bei 0 °C aus der Reaktionsmischung gewonnen werden.



Summenformel: C₄₆H₁₀₂Li₄N₆.

Molare Masse: 767.11 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TtBuTAC 1.273 g, 4.99 mmol;

n-BuLi 1.6 M, 6.25 mL, 10.1 mmol.

Ausbeute: 1.16 g, 1.57 mmol, 63 %.

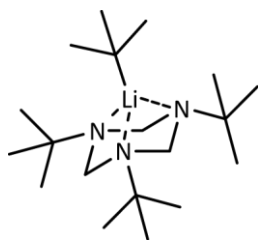
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ [ppm] = 3.40 (br, 6H, NCH₂N), 1.94 (quint, 4H, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, LiCH₂CH₂), 1.76 (sext, 4H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, CH₂CH₃), 1.25 (t, 6H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, CH₂CH₃), 0.96 (s, 24H, NCCH₃), -0.43 (t, 4H, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, LiCH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆) δ [ppm] = 65.0 (NCCH₃), 53.3 (NCH₂N), 33.5 (LiCH₂CH₂), 32.8 (CH₂CH₃), 26.3 (NCCH₃), 14.0 (CH₂CH₃), 11.4 (LiCH₂).

⁷Li-NMR (117 MHz, C₆D₆) δ [ppm] = 2.60.

4.2.4. TtBuTAC(*t*-BuLi) (**13**)

Zu einer Lösung von TtBuTAC in 10 mL Pentan wurde bei -78 °C eine mit 5 mL Pentan verdünnte *t*-BuLi-Lösung gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Verbindung **13** als gelber Feststoff erhalten, zweimal mit 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Kristallisation wurde eine TtBuTAC-Lösung bei -196 °C eingefroren. Anschließend wurde erst mit Pentan überschichtet und eingefroren und anschließend mit der *t*-BuLi-Lösung überschichtet und ebenfalls eingefroren. Langsames Auftauen bei -80 °C bewirkte eine diffusionsgesteuerte Vermischung der Reaktanden, so dass sich Kristalle von Verbindung **13** bilden konnten.



Summenformel: $C_{19}H_{42}LiN_3$.

Molare Masse: $319.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: TtBuTAC 1.31 g, 5.1 mmol;

t-BuLi 1.6 M, 3.2 mL, 5.1 mmol.

Ausbeute: 0.826 g, 2.59 mmol, 51 %.

Elementaranalyse: berechnet: C 71.43 H 13.25 N 13.15.

gefunden: C 70.05 H nicht best. N 12.90.

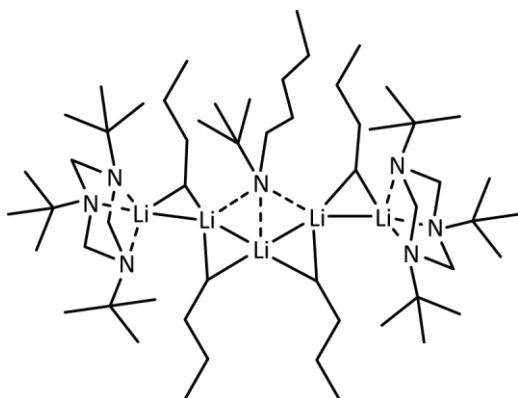
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 4.10 (d, 3H, $^2J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$, NCHHN), 2.52 (d, 3H, $^2J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$, NCHHN), 1.76 (s, 9H, $LiC(CH_3)_3$), 0.90 (s, 27H, $NC(CH_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 64.9 (NCH₂N), 53.1 (NCCH₃), 23.8 ($LiCCH_3$), 26.2 (NCCH₃), 17.7 ($LiCCH_3$).

$^7\text{Li-NMR}$ (117 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.67.

4.2.5. [TtBuTAC-Li(μ -*n*-Bu)]₂[Li₃(*n*-Bu)₂N(*t*-Bu)(*n*-C₅H₁₁)] (14)

n-BuLi wurde mit 5 mL Hexan verdünnt und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. TtBuTAC wurde in 10 mL Hexan gelöst und langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde nach 5 h Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 1 h gerührt. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Filtrat zur Hälfte eingengt. Bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte Verbindung **14** in Form farbloser Kristalle gewonnen werden.



Summenformel: $C_{55}H_{122}Li_5N_7$

Molare Masse: $916.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

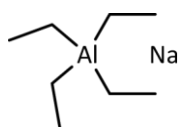
Einwaagen: TtBuTAC 1.249 g, 4.89 mmol;

n-BuLi 1.6 M, 3.1 mL, 5.0 mmol.

4.3. Darstellung von Calcium-bis(tetraethylaluminat) (15)

4.3.1. Natrium(tetraethylaluminat)^[82,147]

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Dispersionsaufsatz (IKA ULTRA-TURRAX® T 25 basic) wurde Natrium in 150 mL Toluol bei 105 °C dispergiert. Anschließend wurde der Dispersionsaufsatz gegen einen Tropftrichter ausgetauscht und Triethylaluminium in 50 mL Toluol bei 90 °C unter starkem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss gerührt und danach das entstandene Aluminium bei 90 °C abfiltriert. Das Toluol wurde im Vakuum abkondensiert und der Rückstand zweimal mit 40 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Natrium(tetraethylaluminat) als farbloser pyrophorer Feststoff erhalten.



Formel: Na(AlEt₄).

Summenformel: C₈H₂₀AlNa.

Molare Masse: 166.22 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Natrium 2.925 g, 0.127 mol;

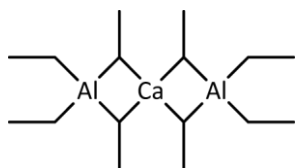
AlEt₃ 16.810 g, 0.143 mol.

Ausbeute: 16.45 g, 0.990 mol, 92 % (vgl. Lit k. A.^[82]).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.49 (t, 6H, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, AlCH₂), -0.31 (q, 4H, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, CH₂CH₃).

4.3.2. Calcium-bis(tetraethylaluminat) (15)

In einem SCHLENK-Kolben mit Rückflusskühler wurde Calciumiodid in 50 mL Toluol über Nacht suspendiert. Na(AlEt₄) wurde zu der Suspension gegeben, mit 20 mL Toluol nachgespült und 3.5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das nicht abreagierte, ausgefallene Na(AlEt₄) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 100 °C im Vakuum (1·10⁻³ mbar) in einer Sublimationsapparatur destilliert. Zur Ausbeuteoptimierung wurde der Sublimationsrückstand in 50 mL Toluol gelöst, mit dem zurückgebliebenen Na[AlEt₄] vereinigt und weitere 3.5 h zum Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur ersten Charge, so dass Ca[AlEt₄]₂ als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.



Formel: $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{Ca}$.

Molare Masse: $326.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: CaI_2 4.592 g, 15.63 mmol;

$\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ 5.152 g, 31.00 mmol.

Ausbeute: 3.948 g, 12.09 mmol, 78 % (vgl. Lit. 70 %^[83]).

| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 58.85 | H 12.35 | N 0.00. |
| | gefunden: | C 57.86 | H 12.18 | N 0.00. |

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.21 (t, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1 \text{ Hz}$, AlCH_2), -0.07 (q, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1 \text{ Hz}$, CH_2CH_3).

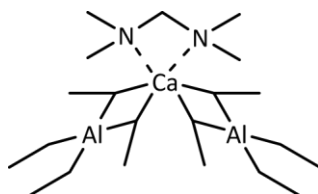
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.4 (CH_2CH_3), 5.2 (AlCH_2).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (130 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 156.

4.4. Allgemeine Vorschrift zur Komplexbildung von Calciumaluminat 15 mit *N*-Donor-Liganden

In einem SCHLENK-Kolben mit Tropftrichter wurde das Aluminat **15** in 5 mL Pentan vorgelegt und das Amin (1 äq) in 10 mL Pentan bei Raumtemperatur zugetropft. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert, zweimal mit 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Zur Kristallisation der Addukte wurden die farblosen Feststoffe in Toluol gelöst und bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert.

4.4.1. (*N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin)calcium-bis(tetraethylaluminat) (**16**)



Formel: $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{TMDMA})]$.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{54}\text{Al}_2\text{CaN}_2$.

Molare Masse: $428.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

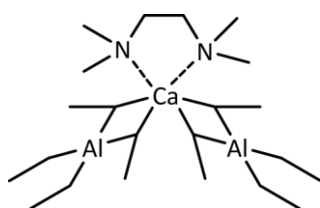
Einwaagen: $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ 0.324 g, 0.99 mmol;

TMDMA 0.098 g, 0.96 mmol.

Ausbeute: 0.362 g, 0.84 mmol, 88%.

| | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 58.83 | H 12.70 | N 6.53. |
| | gefunden: | C 57.54 | H 12.86 | N 6.32. |
| ¹H-NMR (500 MHz, C ₆ D ₆): | δ [ppm] = 2.18 (s, 2H, NCH ₂ N), 1.67 (s, 12H, NCH ₃), 1.54 (t, 24H, ³ J _{H,H} = 7.8 Hz, CH ₂ CH ₃), 0.00 (q, 16H, ³ J _{H,H} = 7.8 Hz, AlCH ₂). | | | |
| ¹³C-NMR (126 MHz, C ₆ D ₆): | δ [ppm] = 83.3 (NCH ₂ N), 47.2 (NCH ₃), 11.6 (CH ₂ CH ₃), 6.4 (AlCH ₂). | | | |
| ²⁷Al-NMR (130 MHz, C ₆ D ₆): | δ [ppm] = 155. | | | |

4.4.2. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)calcium-bis(tetraethylaluminat)
(17)



Formel: [Ca(η^2 -AlEt₄)₂(TMEDA)].

Summenformel: C₂₂H₅₆Al₂CaN₂.

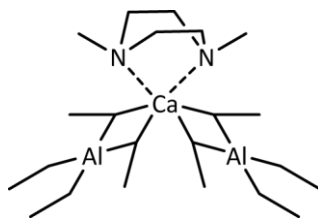
Molare Masse: 442.73 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Ca(AlEt₄)₂ 0.357 g, 1.09 mmol;
TMEDA 0.127 g, 1.09 mmol.

Ausbeute: 0.471 g, 1.06 mmol, 97%.

| | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 59.68 | H 12.75 | N 6.33. |
| | gefunden: | C 58.96 | H 12.80 | N 7.34. |
| ¹H-NMR (500 MHz, C ₆ D ₆): | δ [ppm] = 1.67 (br, 12H, NCH ₃), 1.60 (t, 24H, ³ J _{H,H} = 7.8 Hz, CH ₂ CH ₃), 1.38 (br, 2H, NCH ₂), -0.07 (q, 16H, ³ J _{H,H} = 7.8 Hz, AlCH ₂). | | | |
| ¹³C-NMR (126 MHz, C ₆ D ₆): | δ [ppm] = 56.5 (NCH ₂), 46.9 (NCH ₃), 11.8 (CH ₂ CH ₃), 6.8 (br, AlCH ₂). | | | |
| ²⁷Al-NMR (130 MHz, C ₆ D ₆): | δ [ppm] = 154. | | | |

4.4.3. (N,N'-Dimethylpiperazino)calcium-bis(tetraethylaluminat) (18)



Formel: $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)_2(\text{DMP})]$.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{Al}_2\text{CaN}_2$.

Molare Masse: $440.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ 0.336 g, 1.03 mmol;

DMP 0.115 g, 1.01 mmol.

Ausbeute: 0.382 g, 0.87 mmol, 86%.

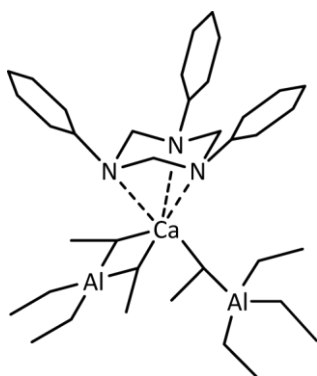
| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 59.96 | H 12.35 | N 6.36. |
| | gefunden: | C 58.32 | H 12.27 | N 6.12. |

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.41 (br, 4H, NCHH), 1.62 (br, 6H, NCH₃), 1.54 (t, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, CH₂CH₃), 1.13 (br, 4H, NCHH), -0.04 (q, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, AlCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 50.8 (NCH₂), 44.4 (NCH₃), 11.5 (CH₂CH₃), 4.9 (br, AlCH₂).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (130 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 153.

4.4.4. (1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (19)



Formel: $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)(\eta^1\text{-AlEt}_4)(\text{TCyTAC})]$.

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{79}\text{Al}_2\text{CaN}_3$.

Molare Masse: $660.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ 0.321 g, 0.98 mmol;

TCyTAC 0.324 g, 0.97 mmol.

Ausbeute: 0.613 g, 0.93 mmol, 96%.

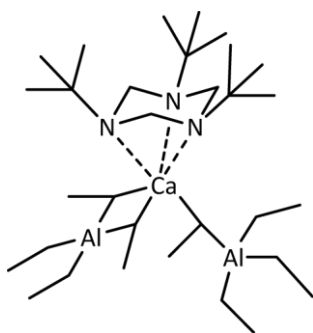
| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 67.32 | H 12.06 | N 6.37. |
| | gefunden: | C 67.11 | H 11.94 | N 6.33. |

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.67 (br. d, 3H, $^2J_{H,H}$ = 8.8 Hz, NCHH), 2.81 (br. d, 3H, $^2J_{H,H}$ = 8.8 Hz, NCHH), 2.40 (m, 3H, NCH), 1.74 (m, 7H, Cy-H), 1.60 (t, 24H, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, CH₂CH₃), 1.52 (m, 7H, Cy-H), 1.20 (m, 8H, Cy-H), 0.99 (m, 8H, Cy-H), 0.08 (q, 16H, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, AlCH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 69.6 (NCH₂), 61.4 (NCH), 29.1 (Cy-C), 25.8 (Cy-C), 25.7 (Cy-C), 12.0 (CH₂CH₃), 5.0 (br, AlCH₂).

²⁷Al-NMR (130 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 162.

4.4.5. (1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (20)



Formel: [Ca(η^2 -AlEt₄)(η^1 -AlEt₄)(TtBuTAC)].

Summenformel: C₃₁H₇₃Al₂CaN₃.

Molare Masse: 581.97 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Ca(AlEt₄)₂ 0.324 g, 0.99 mmol;

TtBuTAC 0.253 g, 0.99 mmol.

Ausbeute: 0.511 g, 0.88 mmol, 89%.

Elementaranalyse:

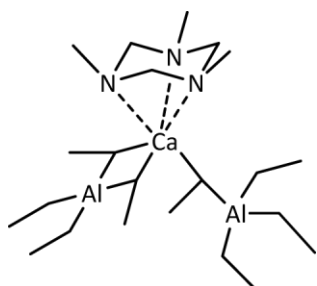
| | | | |
|------------|---------|---------|---------|
| berechnet: | C 63.98 | H 12.64 | N 7.22. |
| gefunden: | C 62.16 | H 11.60 | N 6.61. |

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.98 (d, 3H, $^2J_{H,H}$ = 8.9 Hz, NCHH), 2.44 (d, 3H, $^2J_{H,H}$ = 9.0 Hz, NCHH), 1.65 (t, 24H, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, CH₂CH₃), 0.79 (s, 27H, NC(CH₃)₃), 0.12 (q, 16H, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, AlCH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 65.9 (NC(CH₃)₃), 56.0 (NCH₂), 25.9 (NC(CH₃)₃), 12.1 (CH₂CH₃), 5.9 (br, AlCH₂).

²⁷Al-NMR (130 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 159.

4.4.6. Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)calcium-bis(tetraethylaluminat) (21)



Formel: $[\text{Ca}(\eta^2\text{-AlEt}_4)(\eta^1\text{-AlEt}_4)(\text{TMTAC})]$.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{Al}_2\text{CaN}_2$.

Molare Masse: $455.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ 0.320 g, 0.98 mmol;

TMTAC 0.124 g, 0.96 mmol.

Ausbeute: 0.395 g, 0.87 mmol, 90 %.

| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 57.98 | H 12.16 | N 9.22. |
| | gefunden: | C 57.03 | H 12.20 | N 9.91. |

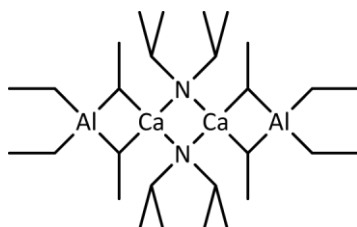
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.85 (br, 3H, NCHH), 1.60 (t, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1.47 (br, 9H, NCH₃), 1.41 (br, 3H, NCHH), 0.03 (q, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, AlCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 76.3 (NCH₂), 33.6 (NCH₃), 11.7 (CH_2CH_3), 5.2 (br, AlCH_2).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (130 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 154.

4.5. Reaktion von Calciumaluminat 15 mit Diisopropylamin

Das Aluminat **15** wurde in 5 mL Pentan gelöst und Diisopropylamin in 10 mL Pentan bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren war die Gasentwicklung beendet und die Reaktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingengt. Bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ist Verbindung **22** als farbloser Feststoff ausgefallen.



Formel: $[(\text{AlEt}_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$.

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{N}_2$.

Molare Masse: $566.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ 0.560 g, 1.72 mmol;

$\text{HN}(i\text{-Pr})_2$ 0.345 g, 3.41 mmol.

Ausbeute: 0.467 g, 0.824 mmol, 96 %.

| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|---------|---------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 59.32 | H 12.09 | N 4.94. |
| | gefunden: | C 59.15 | H 12.23 | N 4.71. |

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.85 (hept, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, NCHMe₂), 1.46 (t, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, CH₂CH₃), 0.94 (d, 24H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, CH(CH₃)₂), 0.03 (q, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, CH₂CH₃).

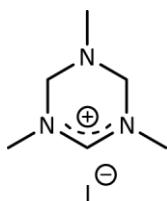
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 48.0 (NCH(CH₃)₂), 26.5 (NCH(CH₃)₂), 11.1 (CH₂CH₃), 6.4 (br. AlCH₂).

²⁷Al-NMR (130 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 154.

4.6. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,3,5-Trialkyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodide^[129,130]

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben mit Tropftrichter wurde Iod in 80 mL trockenem Chloroform gelöst und 2 Äquivalente (bezogen auf I₂) des cyclischen Aminals in 30 mL Chloroform langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittelvolumen der farblosen bis leicht gelblichen Lösung wurde im Vakuum auf ungefähr die Hälfte eingengt und dann zum Ausfällen des Rohproduktes 50 mL Ethylacetat zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol wurden die Tetrahydrotriazinium-iodide als farblose, kristalline Feststoffe erhalten.

4.6.1. 1,3,5-Trimethyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (23)



Summenformel: C₆H₁₄I_N₃.

Molare Masse: 255.10 g·mol⁻¹.

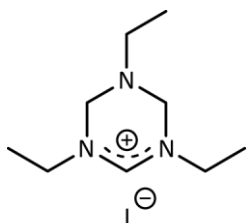
Einwaagen: TMTAC 10.201 g, 78.96 mmol; Iod
9.999 g, 39.40 mmol.

Ausbeute: 6.478 g, 25.39 mmol, 64 % (vgl. Lit.
40 %^[129]).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.14 (s, 1H, NCHN), 4.31 (s, 4H, NCH₂N), 3.31 (s, 6H, CHNCH₃), 2.65 (s, 3H, CH₂NCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153.3 (NCHN), 67.4 (NCH₂N), 41.1 (CH₂NCH₃), 39.8 (CHNCH₃).

4.6.2. 1,3,5-Triethyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (24)



Summenformel: C₉H₂₀IN₃.

Molare Masse: 297.18 g·mol⁻¹.

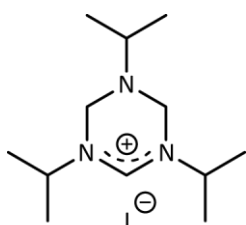
Einwaagen: TETAC 13.548 g, 79.09 mmol;
Iod 10.042 g, 39.57 mmol.

Ausbeute: 6.873 g, 23.13 mmol, 58% (vgl. Lit
k. A. ^[130]).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.33 (s, 1H, NCHN), 4.36 (s, 4H, NCH₂N), 3.68 (q, 4H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, CHNCH₂CH₃), 2.72 (q, 2H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, CH₂NCH₂CH₃), 1.34 (t, 6H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, CHNCH₂CH₃), 1.17 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, CH₂NCH₂CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152.7 (NCHN), 63.6 (NCH₂N), 47.9 (CHNCH₂CH₃), 46.3 (CH₂NCH₂CH₃), 13.9 (CHNCH₂CH₃), 13.3 (CH₂NCH₂CH₃).

4.6.3. 1,3,5-Triisopropyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (25)



Summenformel C₁₂H₂₆IN₃.

Molare Masse: 339.26 g·mol⁻¹.

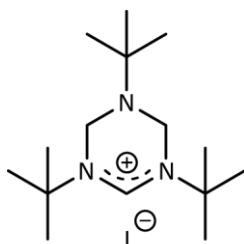
Einwaagen: TIPTAC 16.860 g, 79.01 mmol;
Iod 10.002 g, 39.41 mmol.

Ausbeute: 6.563 g, 19.35 mmol, 49 % (vgl. Lit
k. A. ^[130]).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.32 (s, 1H, NCHN), 4.44 (s, 4H, NCH₂N), 4.31 (sept, 2H, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, CHNCH(CH₃)₂), 2.94 (sept, 1H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, CH₂NCH(CH₃)₂), 1.39 (d, 12H, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, CHNCH(CH₃)₂), 1.18 (d, 6H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, CH₂NCH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151.8 (NCHN), 58.5 (NCH₂N), 55.4 (CHNCH(CH₃)₂), 49.4 (CH₂NCH(CH₃)₂), 21.4 (CH₂NCH(CH₃)₂), 21.0 (CHNCH(CH₃)₂).

4.6.4. 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-iodid (26)



Summenformel: C₁₅H₃₂IN₃.

Molare Masse: 381.34 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TtBuTAC 18.30 g, 71.7 mmol;
Iod 9.10 g, 35.8 mmol.

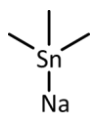
Ausbeute: 9.44 g, 24.8 mmol, 69 % (vgl. Lit
k. A.^[130]).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.97 (s, 1H, NCHN), 4.66 (s, 4H, NCH₂N), 1.56 (s, 18H, CHNC(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, CH₂NC(CH₃)₃).

¹³C NMR-(75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.5 (NCHN), 60.6 (CHNC(CH₃)₃), 57.3 (NCH₂N), 55.4 (CH₂NC(CH₃)₃), 28.4 (CH₂NC(CH₃)₃), 28.0 (CHNC(CH₃)₃).

4.7. Darstellung von Natriumtrimethylstannid (27)

In der *Glove-Box* kleingeschnittenes Natrium wurde in 30 mL THF bei 0 °C für 1 h im Ultraschallbad behandelt, wobei eine schwarze Suspension entstand. Zu dieser Suspension wurde bei 0 °C eine Lösung von Trimethylchlorstannan in 10 mL THF gegeben und mit 10 mL THF nachgespült. Die Reaktionsmischung wurde weitere 1.5 h bei 0 °C im Ultraschallbad behandelt und anschließend bei 0 °C über Nacht gerührt. Die so entstandene Natrium(trimethylstannid)-Lösung wurde ohne weiteres Aufarbeiten für Folgereaktionen eingesetzt.



Summenformel: C₃H₉NaSn.

Molare Masse: 186.80 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Na 1.219 g, 53.02 mmol;
Me₃SnCl 5.000 g, 25.09 mmol.

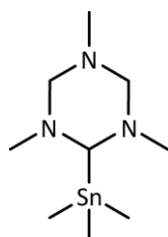
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.47 (s, 9H, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -105.9 (Me₃SnSnMe₃), -212.9 (NaSnMe₃).

4.8. Allgemeine Vorschrift zur Synthese von (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan

Die 1,3,5-Trialkyl-tetrahydro-1,3,5-triazin-ium-iodide wurden in 20 mL THF suspendiert und bei 0 °C mit einem Äquivalent einer Lösung von Verbindung **27** versetzt. Anschließend wurde mit 10 mL THF nachgespült, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das THF wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Hexan aufgenommen, vom Feststoff abfiltriert und zweimal mit 10 mL Hexan gewaschen. Das Hexan wurde im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar mit dem Heißluftgebläse vorsichtig umkondensiert. Als Produkt wurden die (2,4,6-Trialkyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannane in Form farbloser Flüssigkeiten erhalten.

4.8.1. (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (**28**)



Summenformel: C₉H₂₃N₃Sn.

Molare Masse: 292.01 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Iodid **23** 6.438 g, 25.25 mmol;

Na 1.273 g, 55.37 mmol;

Me₃SnCl 5.043 g, 25.31 mmol.

Ausbeute: 5.268 g, 18.04 mmol, 71 %.

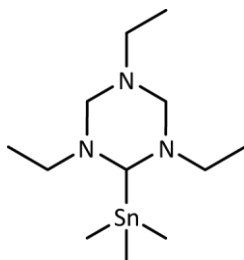
| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|--------|----------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 37.02 | H 7.94 | N 14.39. |
| | gefunden: | C 36.41 | H 7.89 | N 13.55. |

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.69 (s, 1H, SnCH), 3.08 (s, 4H, NCH₂N), 2.36 (s, 6H, SnCNCH₃), 1.89 (s, 3H, NCH₃), 0.24 (s, 9H, SnCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 84.6 (br, SnCH), 78.7 (br, NCH₂N), 42.5 (SnCNCH₃), 40.0 (NCH₃), -7.0 (br, SnCH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -37.5.

4.8.2. (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (29)



Summenformel: C₁₂H₂₉N₃Sn.

Molare Masse: 334.09 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Iodid **24** 6.873 g, 23.13 mmol;

Na 1.163 g, 50.59 mmol;

Me₃SnCl 4.602 g, 23.09 mmol.

Ausbeute: 5.159 g, 15.44 mmol, 67 %.

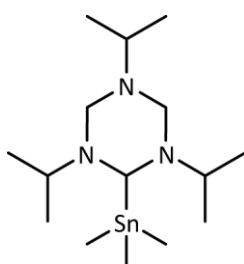
| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|--------|----------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 43.14 | H 8.75 | N 12.53. |
| | gefunden: | C 42.57 | H 8.69 | N 11.99. |

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 4.35 (s, 1H, SnCH), 3.66 (d, 2H, ²J_{H,H} = 10.4 Hz, NCHHN), 2.99 (d, 2H, ²J_{H,H} = 10.4 Hz, NCHHN), 2.76 - 2.50 (m, 4H, SnCNCH₂), 2.18 (q, 2H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, NCH₂), 1.01 (t, 6H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, SnCNCH₂CH₃), 0.96 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, NCH₂CH₃), 0.30 (s, 9H, ³J_{H,H} = 23.7 Hz, SnCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 82.1 (SnCH), 74.0 (NCH₂N), 48.8 (SnCNCH₂), 47.0 (NCH₂), 13.9 (SnCNCH₂CH₃), 12.9 (NCH₂CH₃), -6.0 (SnCH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -39.5.

4.8.3. (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (30)



Summenformel: C₁₅H₃₅N₃Sn.

Molare Masse: 376.17 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Iodid **25** 6.563 g, 19.35 mmol;

Na 1.065 g, 46.33 mmol;

Me₃SnCl 3.858 g, 19.36 mmol.

Ausbeute: 5.873 g, 15.61 mmol, 81 %.

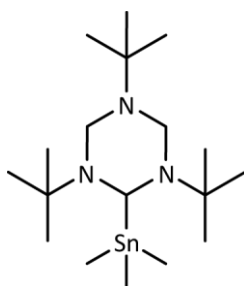
| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|--------|----------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 47.89 | H 9.38 | N 11.17. |
| | gefunden: | C 47.64 | H 9.42 | N 11.05. |

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 4.86 (s, 1H, SnCH), 3.99 (d, 2H, ²J_{H,H} = 9.5 Hz, NCHHN), 3.04 (d, 2H, ²J_{H,H} = 10.5 Hz, NCHHN), 2.97 - 2.78 (m, 2H, SnCNCH), 2.44 (hept, 1H, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, NCH), 1.14 - 1.02 (m, 12H, SnCNCH(CH₃)₂), 0.94 (d, 6H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.35 (s, 9H, SnCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 78.2 (SnCH), 68.6 (NCH₂N), 51.2 (NCH), 51.0 (SnCNCH), 22.1 (SnCNCH(CH₃)₂), 22.0 (SnCNCH(CH₃)₂), 19.3 (NCH(CH₃)₂), -5.6 (SnCH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -40.86 (ddec, ²J_{Sn,H} = 48.4, 25.5 Hz).

4.8.4. (2,4,6-Tri-*tert*-butyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (31)



Summenformel: C₁₈H₄₁N₃Sn.

Molare Masse: 418.25 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Iodid **26** 9.44 g, 24.8 mmol;

Na 1.219 g, 53.02 mmol.

Me₃SnCl 5.000 g, 25.09 mmol.

Ausbeute: 7.448 g, 17.80 mmol, 72 %.

Elementaranalyse:

| | | | |
|------------|---------|--------|----------|
| berechnet: | C 51.69 | H 9.88 | N 10.05. |
| gefunden: | C 51.26 | H 9.97 | N 9.70. |

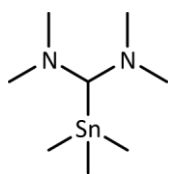
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 5.07 (s, 1H, SnCH), 4.23 (d, 2H, ²J_{H,H} = 10.5 Hz, NCHHN), 3.21 (d, 2H, ²J_{H,H} = 10.6 Hz, NCHHN), 1.18 (s, 18H, SnCNC(CH₃)₃), 0.99 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.36 (s, 9H, SnCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 71.1 (SnCH), 63.6 (NCH₂N), 54.6 (SnCNC(CH₃)₃), 52.3 (NC(CH₃)₃), 28.9 (SnCNC(CH₃)₃), 26.3 (NC(CH₃)₃), -5.8 (SnCH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -50.1 (ddec, ²J_{Sn,H} = 46.4, 24.1 Hz).

4.9. Darstellung von [Bis(dimethylamino)methyl]-trimethylstannan (**33**)

Tetramethylformamidiniumchlorid (**32**)^[131] wurde in 50 mL THF suspendiert und bei 0 °C mit einem Äquivalent des Stannids **27** versetzt. Nach 2 h Rühren wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das THF im Vakuum entfernt. Der lösliche Rückstand wurde in 50 mL Hexan aufgenommen, vom Feststoff abfiltriert und zweimal mit 10 mL Hexan nachgespült. Das Hexan wurde im Vakuum entfernt und aus dem Rückstand Verbindung **33** als farblose Flüssigkeit abkondensiert.



Summenformel: C₈H₂₂N₂Sn.

Molare Masse: 264.98 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Chlorid **32** 5.468 g, 40.02 mmol;

Na 1.960 g, 85.25 mmol;

Me₃SnCl 7.972 g, 40.01 mmol.

Ausbeute: 4.226 g, 15.95 mmol, 40 %.

| | | | | |
|--------------------------|------------|---------|--------|----------|
| Elementaranalyse: | berechnet: | C 36.26 | H 8.37 | N 10.57. |
| | gefunden: | C 34.91 | H 8.12 | N 9.50. |

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.18 (s, 1H, Me₃SnCH), 2.27 (s, 12H, NCH₃), 0.25 (s, 9H, SnCH₃).

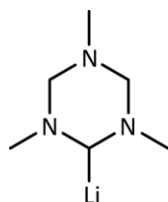
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 90.1 (Me₃SnCH), 44.3 (NCH₃), -6.1 (SnCH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -35.5.

4.10. Zinn-Lithium-Austausch

4.10.1. (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (**2**)

Stannan **28** wurde in 6 mL Hexan gelöst und bei -78 °C eine mit 4 mL Hexan verdünnte *n*-BuLi-Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend noch 1 h gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit 5 mL Hexan gewaschen und so Verbindung **2** als farbloser Feststoff isoliert.



Summenformel: C₆H₁₄LiN₃.

Molare Masse: 135.14 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Stannan **28** 0.984 g, 3.37 mmol;
n-BuLi 1.6 M, 2.1 mL, 3.4 mmol.

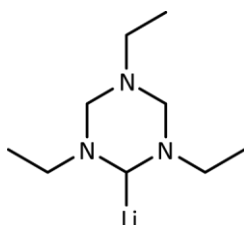
Ausbeute: 0.100 g, 0.74 mmol, 22 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.79 (br, 2H, NCHHN), 2.31 (s, 6H, LiCNCH₃),
 2.03 (s, 3H, NCH₃), 1.90 (br, 3H, LiCH und NCHHN).

⁷Li-NMR (117 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.26.

4.10.2. (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (5)

Stannan **29** wurde in 10 mL Hexan gelöst und bei -78 °C eine mit 5 mL Hexan verdünnte *n*-BuLi-Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rühren langsam durch Abtauen des Kältebades auf Raumtemperatur gebracht. In der dabei entstandenen gelblichen Lösung ließen sich die Verbindungen **5** und **35** nachweisen. Bei dem Versuch das Lithierungs-Produkt zu isolieren, hat sich Verbindung **5** zersetzt und das Stannan **35** konnte nur mit TETAC verunreinigt gewonnen werden. Für Folgereaktionen muss daher die Mischung aus Verbindung **5** und **35** eingesetzt werden.



Summenformel: C₉H₂₀LiN₃.

Molare Masse: 177.22 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Stannan **29** 1.015 g, 3.04 mmol;
n-BuLi 1.6 M, 1.9 mL, 3.0 mmol.

NMR-Daten von Butyltrimethylstannan (35):

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.57 – 1.39 (m, 2H, CH₂), 1.39 – 1.22 (m, 2H, CH₂), 0.96 – 0.76 (m, 5H, SnCH₂ und C₃H₆CH₃), 0.08 (s, 9H, SNCH₃).

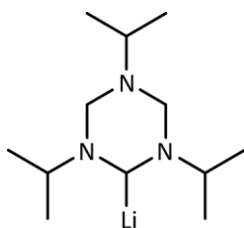
¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -1.8.

NMR-Daten von lithiertem TETAC 5:

Siehe Kapitel F4.2.2, Seite 132

4.10.3. (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (9)

Stannan **30** wurde in 10 mL Hexan gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine mit 5 mL Hexan verdünnte *n*-BuLi-Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rühren langsam durch Abtauen des Kältebades auf Raumtemperatur gebracht. In der dabei entstandenen gelblichen Lösung ließen sich die Verbindungen **9** und **35** nachweisen, konnten jedoch nicht isoliert werden. Die Reaktionsmischung wurde direkt für Folgereaktionen eingesetzt.



Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{LiN}_3$.

Molare Masse: $219.30\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: Stannan **30** 1.010 g, 2.69 mmol;
n-BuLi 1.6 M, 1.7 mL, 2.7 mmol.

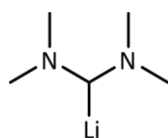
NMR-Daten von Verbindung 9 aus der Reaktionsmischung:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 4.09 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 9.0\text{ Hz}$, NCHHN), 3.14 – 3.00 (m, 3H, LiCH und LiCNCHMe₂), 2.96 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 9.5\text{ Hz}$, NCHHN), 2.88 – 2.72 (m, 1H, NCHMe₂), 1.12 (d, 6H, $^2J_{\text{H,H}} = 6.3\text{ Hz}$, LiCNCH(CH₃)₂), 1.10 (d, 6H, $^2J_{\text{H,H}} = 6.4\text{ Hz}$, LiCNCH(CH₃)₂), 1.01 (d, 7H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4\text{ Hz}$, NCH(CH₃)₂).

$^7\text{Li-NMR}$ (117 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.14.

4.10.4. [Bis(dimethylamino)methyl]lithium (36)

Stannan **33** wurde in 5 mL Hexan gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine mit 5 mL Hexan verdünnte *n*-BuLi-Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rühren durch Abtauen des Kältebades auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit 5 mL Hexan gewaschen und so ein farbloser Feststoff isoliert, der unter anderem Verbindung **36** enthält.



Summenformel: C₅H₁₃LiN₂.

Molare Masse: 108.11 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Stannan **33** 1.329 g, 5.02 mmol;
n-BuLi 1.6 M, 3.2 mL, 5.1 mmol.

Ausbeute: 0.343 g^a.

NMR-Daten des Feststoffes^a in THF-d₈

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 5.13 (s, 1H), 2.71 (s, 18H), 2.35 (s, 6H), 2.14 (s, 1H).

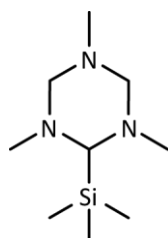
¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 123.4, 49.1, 43.2.

⁷Li-NMR (117 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 0.60.

4.11. Umsetzung von lithiierten Aminen mit Chlortrimethylsilan

4.11.1. (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**3**)

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift von INA KAMPS.^[34] Dazu wurde TMTAC in 10 mL Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit einer *t*-BuLi-Lösung, die mit 5 mL desselben Lösungsmittels verdünnt wurde, tropfenweise versetzt. Anschließend wurde der Tropftrichter mit 5 mL Pentan nachgespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen Suspension wurde eine Lösung von Chlortrimethylsilan in 5 mL Pentan getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 5 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Als Produkt wurde das Silan **3** als farbloses Öl erhalten.



Summenformel: C₉H₂₃N₃Si.

Molare Masse: 201.38 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TMTAC 0.653 g, 5.05 mmol;
t-BuLi 1.6M, 3.2 mL, 5.1 mmol;
 TMSCl 0.572 g, 5.27 mmol.

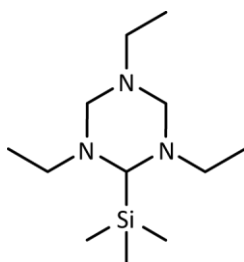
Ausbeute: 0.870 g, 4.32 mmol, 86 %.

a Aus dem Ansatz konnten 0.343 g des farblosen Feststoffes isoliert werden. Quench-Experimente mit D₂O und H₂O zeigen, dass neben dem Produkt **36** der Feststoff mit größeren Mengen an Nebenprodukten verunreinigt ist. Daher war es nicht möglich, die Signale in den NMR-Spektren zuzuordnen

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.52 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, NCHHN), 2.76 (d, 3H, $^2J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, NCHHN und Me₃SiCH), 2.47 (s, 6H, SiCNCH₃), 1.84 (s, 3H, NCH₃), 0.19 (s, 9H, SiCH₃).

4.11.2. (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (38)

Eine Lösung der lithiierten Verbindung **5** wurde wie in F4.2.2 hergestellt. Anschließend wurde bei -20 °C eine Chlortrimethylsilan-Lösung in 5 mL Pentan zur Reaktionsmischung getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 5 mL Pentan nachgespült. Das Pentan wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand anschließend umkondensiert und so Verbindung **38** als farblose Flüssigkeit erhalten.



Summenformel: C₁₂H₂₉N₃Si.

Molare Masse: 243.46 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TETAC 0.810 g, 4.73 mmol;

t-BuLi 1.6 M, 3.6 mL, 5.8 mmol;

TMSCl 0.585 g, 5.38 mmol.

Ausbeute: 1.098 g, 4.51 mmol, 95 %.

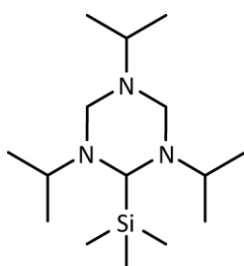
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.48 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 10.5$ Hz, NCHHN), 3.43 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, NCHHN), 3.32 (s, 1H, Me₃SiCH), 3.17 – 3.05 (m, 2H, SiCNCH₂CH₃), 3.03 – 2.87 (m, 2H, SiCNCH₂CH₃), 1.92 (q, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, NCH₂CH₃), 1.04 (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, SiCNCH₂CH₃), 0.94 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, NCH₂CH₃), 0.22 (s, 9H, SiCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 74.4 (Me₃SiCH), 73.2 (NCH₂N), 51.3 (SiCNCH₂CH₃), 46.6 (NCH₂CH₃), 15.2 (SiCNCH₂CH₃), 12.4 (NCH₂CH₃), 0.1 (SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -1.9.

4.11.3. (2,4,6-Triisopropyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**39**)

Eine Mischung der lithiierten Verbindung **9** und dem Stannan **35** wurde wie in F4.10.3 beschrieben hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit einer Lösung von Chlortrimethylsilan in 5 mL Hexan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Hexan nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Anschließend wurde aus dem Rückstand im Ölpumpenvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) erst bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Edukt TiPTAC (0.402 g, 1.88 mmol) und dann bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Produkt **39** als farblose Flüssigkeit abdestilliert.



Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Si}$.

Molare Masse: $285.54\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Einwaagen: Stannan **30** 1.90 g, 5.05 mmol;

n-BuLi 1.6 M, 3.2 mL, 5.1 mmol;

TMSCl 0.543 g, 5.00 mmol.

Ausbeute: 0.454 g, 1.59 mmol, 32 %.

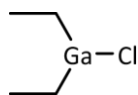
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.94 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz, NCHHN), 3.84 (s, 1H, Me_3SiCH), 3.51 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz, NCHHN), 3.41 (sept, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, SiCNCHMe_2), 2.24 (sept, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, NCHMe_2), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, $\text{SiCNCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, SiCNCHMe_2), 0.90 (d, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.26 (s, 9H, SiCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 66.8 (Me_3SiCH), 66.7 (NCH_2N), 51.5 (SiCNCHMe_2), 51.0 (NCHMe_2), 23.9 (SiCNCHMe_2), 22.5 (SiCNCHMe_2), 19.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.3 (SiCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -1.9 .

4.12. Darstellung von Diethylgalliumchlorid^[148]

Frisch sublimiertes Gallium(III)chlorid wurde vorgelegt und langsam mit Triethylgallium versetzt. Die Mischung wurde eine Stunde bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend das Diethylgalliumchlorid als farblose Flüssigkeit bei reduziertem Druck abdestilliert.



Summenformel: C₄H₁₀ClGa.

Molare Masse: 163.30 g·mol⁻¹.

Einwaagen: GaCl₃ 9.231 g, 52.44 mmol;

GaEt₃ 16.580 g, 105.7 mmol.

Ausbeute: 25.294 g, 154.9 mmol, 98 % (vgl. Lit.
98 %^[148])

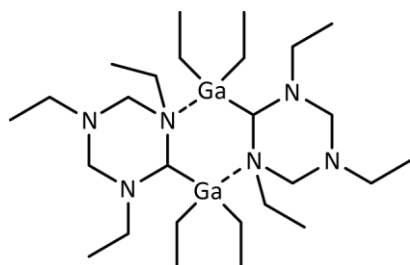
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.19 (t, 3H ³J_{H,H} = 8.0 Hz, GaCH₂CH₃), 0.80 (q, 3H, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, GaCH₂CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 11.3 (GaCH₂CH₃), 9.1 (GaCH₂CH₃).

4.13. Umsetzung von lithiierten Aminen mit Diethylgalliumchlorid

4.13.1. (2,4,6-Triethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium (40)

Zu einer Lösung von lithiiertem TETAC **5** (Darstellung nach F4.2.2 in Pentan) wurde bei -78 °C eine Lösung von Diethylgalliumchlorid in 5 mL Pentan getropft und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Lithiumchlorids wurde das Volumen durch Abkondensieren des Lösungsmittels auf die Hälfte reduziert und der Rückstand bei -35 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach einer Nacht konnten die Verbindung **40** und **41** als farblose Kristalle isoliert werden.



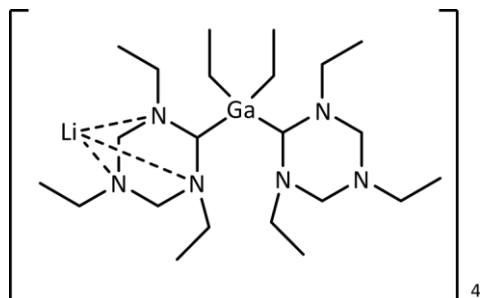
Summenformel: C₂₆H₆₀N₆Ga₂.

Molare Masse: 596.24 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TETAC 0.857 g, 5.00 mmol;

t-BuLi 1.6 m, 3.2 mL, 5.12 mmol

Et₂GaCl 0.807 g, 4.94 mmol.



Summenformel: C₈₈H₂₀₀Ga₄Li₄N₂₄.

Molare Masse: 1901.36 g·mol⁻¹.

Einwaagen: TETAC 0.857 g, 5.00 mmol;

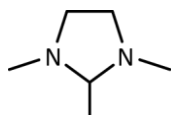
t-BuLi 1.6 m, 3.2 mL, 5.12 mmol

Et₂GaCl 0.807 g, 4.94 mmol.

4.14. Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,2,3-Trialkyl-1,3-diazacyclopentan

Zu einer etwa 1.5-molaren Lösung von *N,N'*-Dimethylethylendiamin in Diethylether wurde bei 0 °C ein Äquivalent einer 3.5-molaren Lösung des Aldehyds getropft und 30 min gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde zum Binden des Reaktionswassers Natriumsulfat zugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Natriumsulfat abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über Calciumhydrid getrocknet. Durch anschließende Destillation wurden die 1,2,3-Trialkyl-1,3-diazacyclopentane als farblose Flüssigkeiten erhalten.

4.14.1. 1,2,3-Trimethyl-1,3-diazacyclopentan (44)



Summenformel: C₆H₁₄N₂.

Molare Masse: 114.19 g·mol⁻¹.

Einwaagen: DMEDA 9.75 g, 110 mmol;

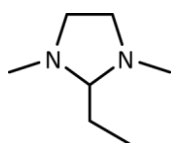
Aldehyd 4.87 g, 110 mmol.

Ausbeute: 8.39 g, 73.5 mmol, 67 % (vgl. Lit.: 45 %^[149]).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.14 – 2.95 (m, 2H, NCH₂), 2.39 (q, 1H, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, NCHN), 2.22 – 2.08 (m, 2H, NCH₂), 2.16 (s, 6H, NCH₃), 1.15 (d, 3H, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, CHCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 84.4 (NCHN), 53.3 (NCH₂), 39.9 (NCH₃), 17.8 (CHCH₃).

4.14.2. 2-Ethyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (45)



Summenformel: C₇H₁₆N₂.

Molare Masse: 128.22 g·mol⁻¹.

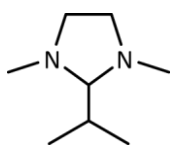
Einwaagen: DMEDA 5.99 g, 68.0 mmol;

Aldehyd 3.89 g, 67.0 mmol.

Ausbeute: 4.86 g, 37.9 mmol, 56 % (vgl. Lit.: 65 %^[149]).

- ¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.08 – 2.94 (m, 2H, NCH₂), 2.43 (t, 1H, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, NCHN), 2.25 – 2.11 (m, 2H, NCH₂), 2.16 (s, 6H, NCH₃) 1.53 (qd, 2H, ³J_{H,H} = 7.3, 3.5 Hz, CHCH₂), 1.09 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, CH₂CH₃).
- ¹³C-NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 88.9 (NCHN), 53.5 (NCH₂), 40.5 (NCH₃), 23.5 (CHCH₂), 7.6 (CH₂CH₃).

4.14.3. 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan (46)



Summenformel: C₈H₁₈N₂.

Molare Masse: 142.24 g·mol⁻¹.

Einwaagen: DMEDA 4.67 g, 53.0 mmol;

Aldehyd 3.77 g, 52.3 mmol.

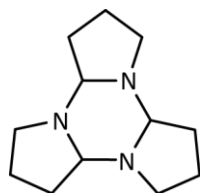
Ausbeute: 5.29 g, 37.2 mmol, 71 % (vgl. Lit.: 72 %^[149]).

- ¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.99 – 2.81 (m, 2H, NCH₂), 2.48 (d, 1H, ³J_{H,H} = 3.1 Hz, NCHN), 2.36 – 2.16 (m, 2H, NCH₂), 2.27 (s, 6H, NCH₃), 1.78 (septd, 1H, ³J_{H,H} = 6.8, 3.1 Hz, CHCH(CH₃)₂), 1.10 (d, 6H, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂).
- ¹³C-NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 94.6 (NCHN), 54.3 (NCH₂), 43.7 (NCH₃), 31.8 (CH(CH₃)₂), 18.3 (CH(CH₃)₂).

4.15. Synthese von 1,6,11-Triazatetracyclo[10.3.0.0^{2,6}.0^{7,11}]penta-decan (47)

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von YUJIRO NOMURA.^[141] Dabei wurde eine 25 %ige wässrige Lösung von Natriumperoxosulfat langsam bei 0 bis 10 °C zu einer Mischung von Pyrrolidin, Silbernitrat und Natriumhydroxid in 150 mL Wasser getropft und anschließend 2.5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit 100 mL Dichlormethan und anschließend 100 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel

wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über Calciumhydrid getrocknet. Verbindung **47** wurde durch Destillation als farbloses Öl erhalten.



Summenformel: C₁₂H₂₁N₃.

Molare Masse: 207.32 g·mol⁻¹.

Einwaagen: Pyrrolidin 10.67 g, 150 mmol;

Na₂O₈ 35.72 g, 150 mmol;

AgNO₃ 0.132 g, 0.78 mmol;

NaOH 12.38 g, 309 mmol.

Ausbeute: 3.111 g, 15.0 mmol, 30 % (vgl. Lit. 50 %^[141]).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.12 – 2.92 (m, 6H, NCH₂), 2.29 – 2.14 (m, 3H, NCHN), 1.83 – 1.65 (m, 9H, CHCHHCH₂, NCH₂CH₂), 1.62 – 1.46 (m, 3H, CHCHHCH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 82.4 (NCHN), 46.1 (NCH₂), 28.5 (CHCH₂), 20.8 (NCH₂CH₂).

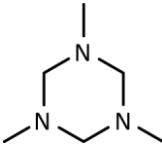
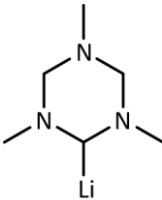
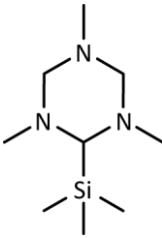
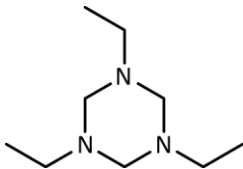
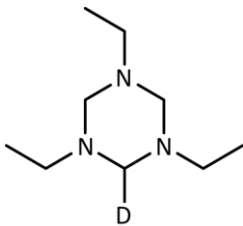
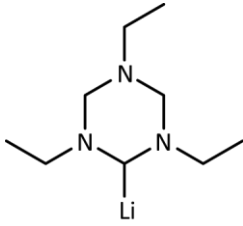
4.16. Lithierungs-Versuche der acyclischen Aminale **44 bis 47**

Die in den Abschnitten F4.14 und F4.15 beschriebenen acyclischen Aminale wurden für Lithierungs-Experimente eingesetzt. Dazu wurden 5 mmol einer *n*- oder *t*-BuLi-Lösung mit 5 mL Pentan verdünnt und auf –78 °C gekühlt. Ein Äquivalent des Aminals wurde in 10 mL Pentan gelöst und dann langsam zu der kalten *n*- oder *t*-BuLi-Lösung getropft. Die Reaktionsmischungen wurden über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktionskontrolle wurde eine kleine Probe entnommen, im Vakuum getrocknet und für die NMR-Spektroskopie in Benzol-d₆ gelöst. Dabei ließ sich in keinem Fall ein gewünschtes Lithierungs-Produkt identifizieren.

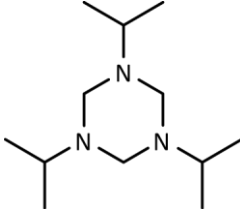
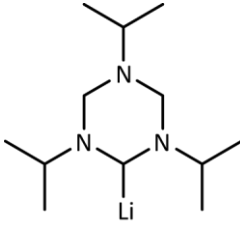
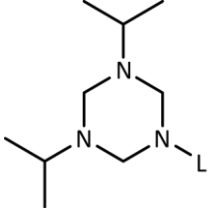
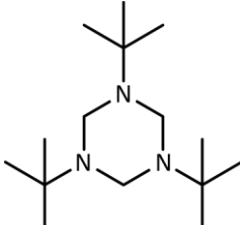
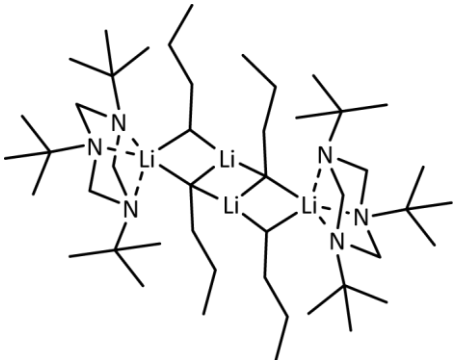
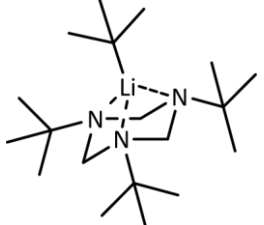
G ANHANG

1. VERBINDUNGSVERZEICHNIS

Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|--|--|---------|
| 1 | TMTAC |  | 35, 129 |
| 2 | <i>cyclo</i> -[MeN(MeNCH ₂) ₂ CHLi] |  | 35, 131 |
| 3 | <i>cyclo</i> -[MeN(MeNCH ₂) ₂ CHSiMe ₃] |  | 38 |
| 4 | TETAC |  | 38, 130 |
| 4-d1 | <i>cyclo</i> -[EtN(EtNCH ₂) ₂ CHD] |  | 38 |
| 5 | <i>cyclo</i> -[EtN(EtNCH ₂) ₂ CHLi] |  | 38, 132 |

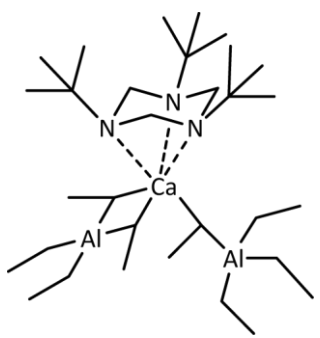
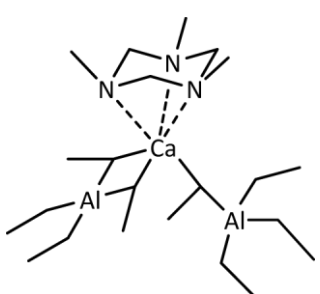
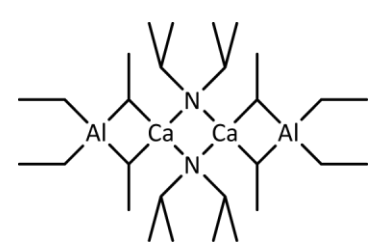
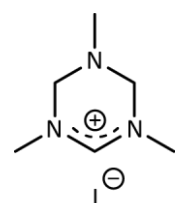
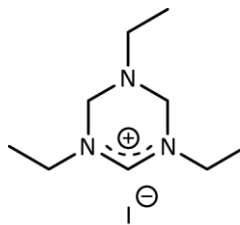
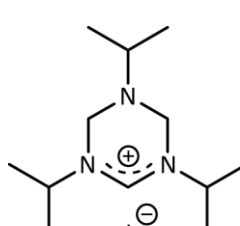
Fortsetzung Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|---|--|----------------|
| 7 | TiPTAC |  | 82, 130 |
| 9 | <i>cyclo</i> -[<i>i</i> -PrN(<i>i</i> -PrNCH ₂) ₂ CHLi] |  | 44, 92, 149 |
| 10 | <i>cyclo</i> -[LiN(<i>i</i> -PrNCH ₂) ₂ CH ₂] |  | 44 |
| 11 | TtBuTAC |  | 45, 131 |
| 12 | [TtBuTAC·(<i>n</i> -BuLi) ₂] ₂ |  | 45, 132 |
| 13 | TtBuTAC· <i>t</i> -BuLi |  | 45, 52, 133 |

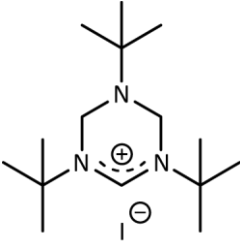
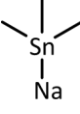
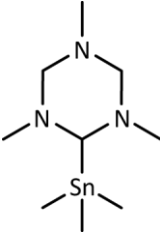
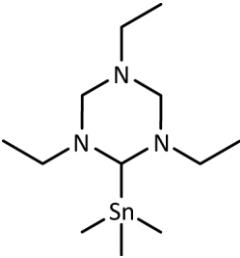
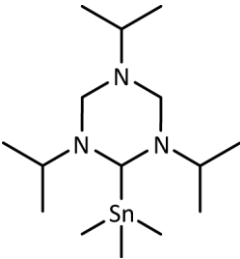
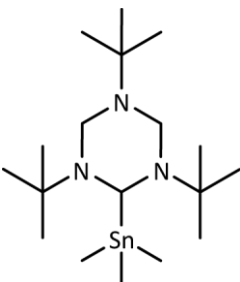
Fortsetzung Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|--|----------|----------------|
| 14 | TtBuTAC-Li(μ - <i>n</i> -Bu)] ₂ [Li ₃ (<i>n</i> -Bu) ₂ N(<i>t</i> -Bu)(<i>n</i> -Pent)] | | 50, |
| 15 | Ca(AlEt ₄) ₂ | | 20, 56, 135 |
| 16 | [Ca(AlEt ₄) ₂ (TMMDA)] | | 57, 73, 136 |
| 17 | [Ca(AlEt ₄) ₂ (TMEDA)] | | 57, 60, 137 |
| 18 | [Ca(AlEt ₄) ₂ (DMP)] | | 57, 62, 138 |
| 19 | [Ca(AlEt ₄) ₂ (TCyTAC)] | | 65, 138 |

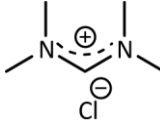
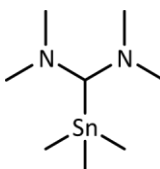
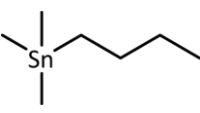
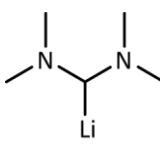
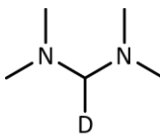
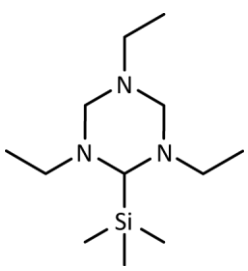
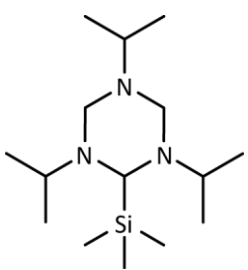
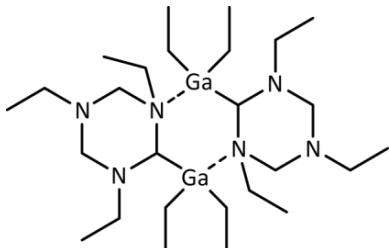
Fortsetzung Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|---|--|----------------|
| 20 | $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2(\text{TtBuTAC})]$ |  | 68, 73, 139 |
| 21 | $[\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2(\text{TMTAC})]$ |  | 70, 140 |
| 22 | $[(\text{AlEt}_4)\text{Ca}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})_2)]_2$ |  | 79, 140 |
| 23 | $\text{cyclo-}[\text{MeN}(\text{MeNCH}_2)_2\text{CH}]^+ \text{I}^-$ |  | 82, 91, 141 |
| 24 | $\text{cyclo-}[\text{EtN}(\text{EtNCH}_2)_2\text{CH}]^+ \text{I}^-$ |  | 82, 91, 142 |
| 25 | $\text{cyclo-}[i\text{-PrN}(i\text{-PrNCH}_2)_2\text{CH}]^+ \text{I}^-$ |  | 82, 92, 142 |

Fortsetzung Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|---|--|----------------|
| 26 | $\text{cyclo-}[t\text{-BuN}(t\text{-BuNCH}_2)_2\text{CH}]^+ \Gamma^-$ |  | 82, 143 |
| 27 | NaSnMe_3 |  | 83, 89, 143 |
| 28 | $\text{cyclo-}[\text{MeN}(\text{MeNCH}_2)_2\text{CHSnMe}_3]$ |  | 84, 144 |
| 29 | $\text{cyclo-}[\text{EtN}(\text{EtNCH}_2)_2\text{CHSnMe}_3]$ |  | 84, 145 |
| 30 | $\text{cyclo-}[i\text{-PrN}(i\text{-PrNCH}_2)_2\text{CHSnMe}_3]$ |  | 84, 145 |
| 31 | $\text{cyclo-}[t\text{-BuN}(t\text{-BuNCH}_2)_2\text{CHSnMe}_3]$ |  | 84, 146 |

Fortsetzung Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

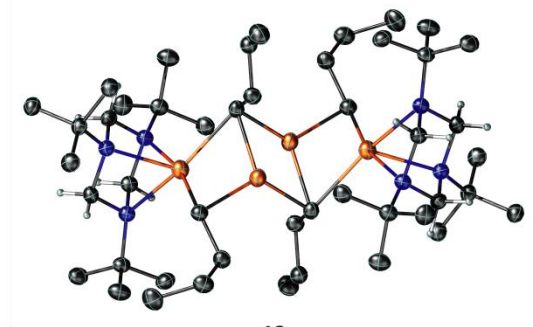
| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|---|--|----------------|
| 32 | $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+ \text{Cl}^-$ |  | 87, 147 |
| 33 | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CHSnMe}_3$ |  | 87, 147 |
| 35 | BuSnMe_3 |  | 90, 148 |
| 36 | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CHLi}$ |  | 94, 94, 149 |
| 37-d1 | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CHD}$ |  | 95 |
| 38 | <i>cyclo</i> -[EtN(EtNCH ₂) ₂ CHSiMe ₃] |  | 96, 151 |
| 39 | <i>cyclo</i> -[i-PrN(i-PrNCH ₂) ₂ CHSiMe ₃] |  | 96, 152 |
| 40 | <i>cyclo</i> -[EtN(EtNCH ₂) ₂ CHGaEt ₂] ₂ |  | 102, 153 |

Fortsetzung Tabelle G.1: Übersicht der in der Arbeit beschriebenen Verbindungen.

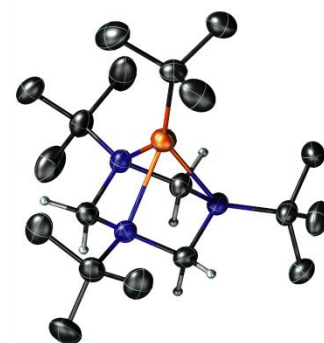
| Verb.-Nr. | Verbindung | Struktur | Seite |
|-----------|--|----------|------------------|
| 41 | (Li-cyclo-[EtN(EtNCH ₂) ₂ CH] ₂ GaEt ₂) ₄ | | 102, 153 |
| 44 | TMDAC | | 108, 154, 156 |
| 45 | EDMDAC | | 109, 154 |
| 46 | IDMDAC | | 109, 155 |
| 47 | TATCPD | | 111, 155 |

2. KRISTALLSTRUKTURDATEN

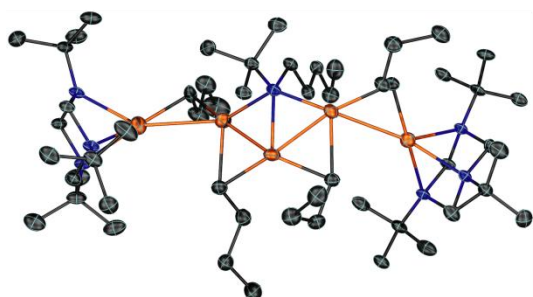
Im Folgenden sind erst die Kristallstrukturen der Verbindungen **12**, **13**, **14**, **16**, **18**, **19**, **21**, **22**, **40** und **41** nochmals abgebildet und anschließend die Kristallographischen Daten tabellarisch wiedergegeben



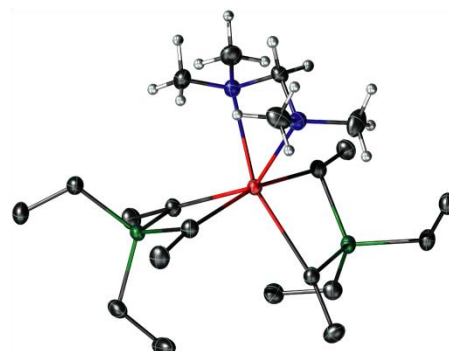
12



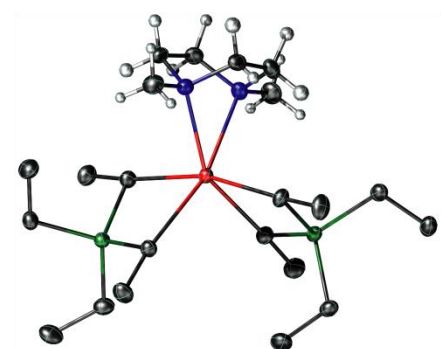
13



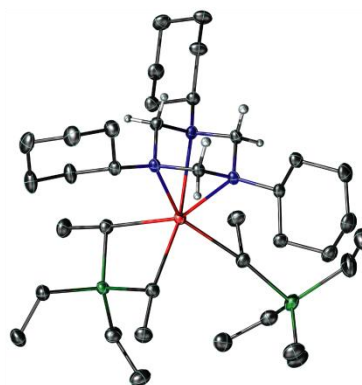
14



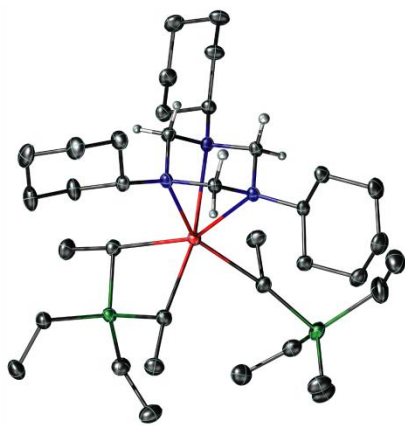
16



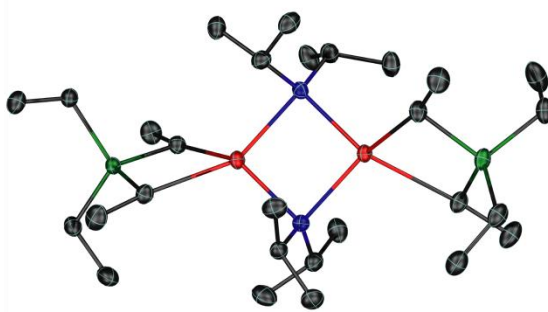
18



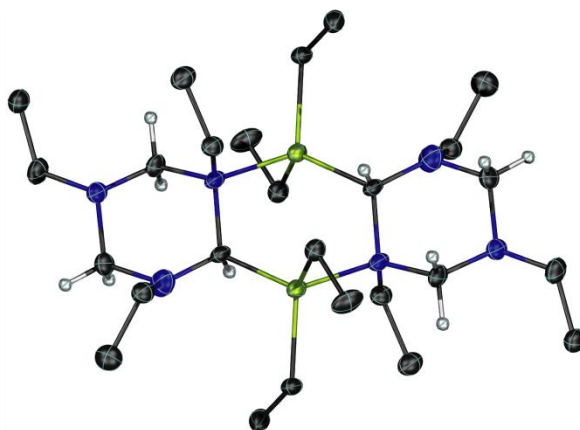
19



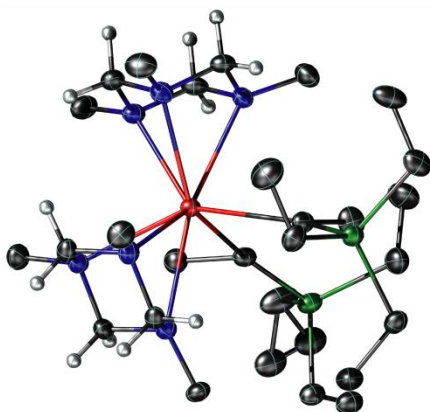
19



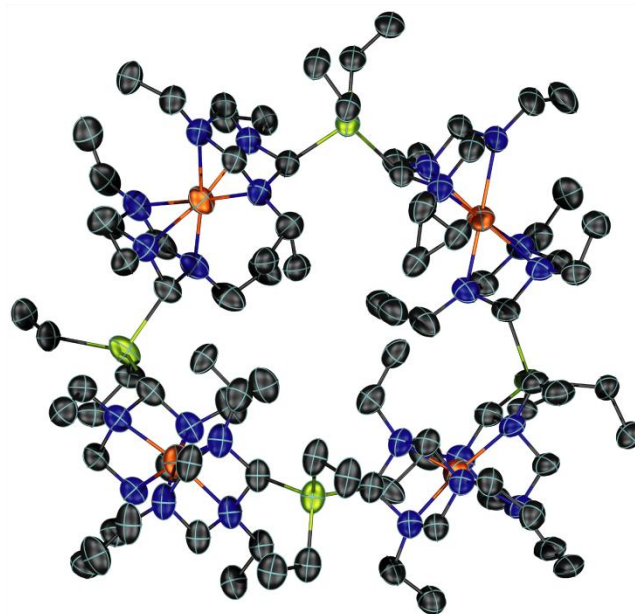
22



40



21B



41

Tabelle G.2: Kristallographische Daten der in der Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen.

| | 12 | 13 | 14 | 16 |
|---|---|--|---|--|
| Summenformel | C ₄₆ H ₁₀₂ Li ₄ N ₆ | C ₁₉ H ₄₂ LiN ₃ | C ₅₅ H ₁₂₂ Li ₅ N ₇ | C ₂₂ H ₅₄ Al ₂ CaN ₂ |
| M [g·mol ⁻¹] | 767.10 | 319.50 | 916.30 | 440.71 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm] | 0.30×0.15×0.14 | 0.35×0.15×0.12 | 0.30×0.26×0.09 | 0.30×0.30×0.30 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P2₁/c</i> | <i>Pbca</i> | <i>Pī</i> | <i>P2₁2₁2₁</i> |
| a [Å] | 9.7682(4) | 16.1344(4) | 11.3762(14) | 11.2130(2) |
| b [Å] | 18.3095(8) | 15.7615(4) | 15.7351(10) | 12.0529(2) |
| c [Å] | 14.9155(6) | 17.6723(4) | 17.9895(6) | 20.7597(3) |
| α [°] | 90 | 90 | 86.974(5) | 90 |
| β [°] | 105.285(3) | 90 | 82.347(6) | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 | 84.668(9) | 90 |
| V [Å ³] | 2573.29(19) | 4494.11(19) | 3175.1(5) | 2805.66(8) |
| Z | 2 | 8 | 2 | 4 |
| ρ_{calcd} [g·cm ⁻³] | 0.990 | 0.944 | 0.958 | 1.043 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.056 | 0.402 | 0.054 | 0.296 |
| F(000) | 864 | 1440 | 1032 | 984 |
| θ Bereich [°] | 3 bis 28 | 5 bis 70 | 3 bis 25 | 3 bis 30 |
| Refl. gemessen/ unabhängig | 30589/5785 | 25814/4153 | 10564/10564 | 47570/8164 |
| R_{int} | 0.058 | 0.0206 | 0.0000 | 0.038 |
| Daten/Restraints/ Parameter | 5785/0/334 | 4153/0/220 | 10564/0/671 | 8164/0/460 |
| R1, wR2 [I>2σ(I)] | 0.0475, 0.1061 | 0.0446, 0.1236 | 0.0739, 0.1400 | 0.0239, 0.0560 |
| R1, wR2 (alle Daten) | 0.0762, 0.1189 | 0.0479, 0.1273 | 0.1311, 0.1661 | 0.0275, 0.0575 |
| ρ_{fin} (max/min) [e Å ⁻³] | 0.241/-0.211 | 0.282/-0.162 | 0.307/-0.279 | 0.221/-0.203 |
| Abs. Strukturparam. | | | | -0.020(17) |
| CCDC number | | | | 877517 |
| Bemerkung | <i>a</i> | | <i>b, c</i> | <i>d</i> |

a Wasserstoff-Atome von n-Butyllithium wurden isotropisch verfeinert; *b* nicht-meroedrisch Zwilling auf zwei Domänen um 180° verdreht; *c* Wasserstoff-Atome von (31), C(32), C(35), C(39) und C(43) wurden isotrop verfeinert; *d* Wasserstoff-Atome wurden isotrop verfeinert

Fortsetzung Tabelle G.2: Kristallographische Daten der in der Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen.

| | 18 | 19 | 21B | 22 |
|--|--|--|--|--|
| Summenformel | C ₂₂ H ₅₄ Al ₂ CaN ₂ | C ₃₇ H ₇₉ Al ₂ CaN ₃ | C ₄₂ H ₈₆ Al ₂ CaN ₆ | C ₂₈ H ₆₈ Al ₂ Ca ₂ N ₂ |
| <i>M</i> [g·mol⁻¹] | 440.71 | 660.07 | 769.21 | 566.96 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm] | 0.30×0.30×0.30 | 0.29×0.28×0.19 | 0.35×0.20×0.20 | 0.30×0.28×0.20 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>Pc</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> [Å] | 11.2130(2) | 10.8435(1) | 10.2996(1) | 15.8469(4) |
| <i>b</i> [Å] | 12.0529(2) | 21.0159(1) | 21.0922(3) | 14.5272(4) |
| <i>c</i> [Å] | 20.7597(3) | 18.1603(1) | 22.0799(3) | 15.6405(4) |
| <i>α</i> [°] | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> [°] | 90 | 95.3831(4) | 90.0142(8) | 94.2379(14) |
| <i>γ</i> [°] | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å³] | 2805.66(8) | 4120.22(5) | 4796.66(11) | 3590.77(16) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 |
| <i>ρ</i>_{calcd} [g·cm⁻³] | 1.043 | 1.064 | 1.065 | 1.049 |
| <i>μ</i> [mm⁻¹] | 0.296 | 0.222 | 0.200 | 0.383 |
| <i>F</i>(000) | 984 | 1472 | 1704 | 1264 |
| <i>θ</i> Bereich [°] | 3 to 30 | 3 to 30 | 3 to 27.5 | 3 to 27.5 |
| Refl. gemessen/ unabhängig | 47570/8164 | 153671/11989 | 60370/20813 | 31139/8226 |
| <i>R</i>_{int} | 0.038 | 0.052 | 0.043 | 0.038 |
| Daten/Restraints/ Parameter | 8164/0/460 | 11989/0/704 | 20813/2/1033 | 8226/0/355 |
| <i>R</i>1, <i>wR</i>2 [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)] | 0.0239, 0.0560 | 0.0342, 0.0874 | 0.0330, 0.0661 | 0.0378, 0.0880 |
| <i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Daten) | 0.0275, 0.0575 | 0.0484, 0.0932 | 0.0371, 0.0680 | 0.0594, 0.0961 |
| <i>ρ</i>_{fin} (max/min) [e Å⁻³] | 0.203/-0.140 | 0.363/-0.402 | 0.147/-0.159 | 0.697/-0.284 |
| Abs. Strukturparam. | 0.003(15) | | | |
| CCDC number | 877517 | 877518 | 877519 | 877520 |
| Bemerkung | <i>e</i> | <i>e</i> | <i>f</i> , <i>g</i> , <i>h</i> | <i>i</i> |

e Wasserstoff-Atome wurden isotrop verfeinert; *f* pseudomeroedrischer und racemischer Zwilling; *g* Fehlordnung von C(28), auf zwei Positionen; *h* Wasserstoff-Atome der koordinierenden Kohlenstoff-Atome wurden isotrop verfeinert; *i* Wasserstoff-Atome der verbrückenden Kohlenstoff-Atome wurden isotrop verfeinert

Fortsetzung Tabelle G.2: Kristallographische Daten der in der Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen.

| | 40 | 41 |
|---|--|--|
| Summenformel | C ₂₆ H ₆₀ Ga ₂ N ₆ | C ₈₈ H ₂₀₀ Ga ₄ Li ₄ N ₂₄ |
| M [g·mol ⁻¹] | 596.24 | 1901.36 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm] | 0.22×0.04×0.03 | 0.43×0.09×0.02 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2₁/n</i> | <i>I2/a</i> |
| a [Å] | 11.154(3) | 36.239(3) |
| b [Å] | 7.9855(9) | 9.2300(3) |
| c [Å] | 16.798(3) | 38.050(2) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 92.534(16) | 104.807(5) |
| γ [°] | 90 | 90 |
| V [Å ³] | 1494.8(5) | 12304.8(11) |
| Z | 2 | 4 |
| ρ_{calcd} [g·cm ⁻³] | 1.325 | 1.026 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.827 | 1.332 |
| F(000) | 640 | 4128 |
| θ Bereich [°] | 3 bis 25.5 | 2.4 bis 66.0 |
| Refl. Gemessen/ Unabhängig | 17347/2627 | 10540/10540 |
| R_{int} | 0.1120 | 0.0000 |
| Daten/Restraints/ Parameter | 2627/0/238 | 10540/0/588 |
| R1, wR2 [I>2σ(I)] | 0.0458, 0.0998 | 0.0521, 0.1564 |
| R1, wR2 (alle Daten) | 0.0636, 0.1105 | 0.0580, 0.1617 |
| ρ_{fin} (max/min) [e Å ⁻³] | 0.768/-0.514 | 1.651/-1.108 |
| CCDC number | | |
| Bemerkung | <i>j</i> | <i>j, k</i> |

j Fehlordnung des gesamten Monomers; *k* verzwillingter Kristall, Hauptdomäne wurde verwendet; *l* Fehlordnung von C(5), C(16), C(27), C(38) auf zwei Positionen;

3. ABKÜRZUNGSVERZEICHNISS

| Abkürzung | Erleuterung |
|-------------------------------|---|
| Ar | Aryl |
| BuLi | Butyllithium |
| äq | Äquivalent |
| bzw. | beziehungsweise |
| C ₆ D ₆ | Benzol-d ₆ |
| CIPE | Complex-Induced Proximity Effect (CIPE) |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| Cp | Cyclopentadienyl |
| D | Donoer |
| d | Dublett |
| dec | Decett |
| DMDAC | 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan |
| DMG | <i>Directed Metalation Group</i> |
| DMP | <i>N,N'</i> -Dimethylpiperazin |
| DoM | Directed <i>ortho</i> -Metalation |
| EI-MS | Massenspektrometrie, elektronische Ionisation |
| engl. | englisch |
| Et | Ethyl |
| FG | funktionelle Gruppe |
| GC | Gaschromatographie |
| h | Stunde |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |
| i-Bu | Isobutyl |
| I-Effekt | Induktiver Effekt |
| i-Pr | Isopropyl |
| KZ | Koordinationszahl |
| Lit | Literatur |
| m | Multipllett |
| Me | Methyl |
| MeLi | Methylithium |
| Mes | Mesityl |

| Abkürzung | Erleuterung |
|------------|--|
| min | Minute |
| Naph | Naphtyl |
| n-Bu | n-Butyl |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| n-Pent | n-Pentyl |
| Ph | Phenyl |
| Phen | 1,10-Phenanthrolin |
| ppm | parts per million |
| q | Quartett |
| quint | Quintett |
| R | organischer Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett |
| sept | Septett |
| sext | Sextett |
| t | Triplett |
| TAC* | 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| TAC-System | Triazacyclohexan-System |
| t-Bu | tert-Butyl |
| TCyTAC | 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| TEEDA | <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylethylendiamin |
| TETAC | 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TiPTAC | 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| TMCD | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin |
| TMEDA | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin |
| TMMDA | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylmethylethylendiamin |
| TMP | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid |
| TMTAC | 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| TtBuTAC | 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triazacyclohexan |
| vgl | vergleich |
| VT | variable Temperatur |
| X | Halogenid |
| z.B. | zum Beispiel |

4. DANKSAGUNG

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Leute auf unterschiedliche Art und Weise beigetragen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen möchte.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert W. Mitzel danke ich dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Dabei haben mir deine geduldige Unterstützung und Hilfsbereitschaft ebenso wie eine interessante Themenstellung mit Möglichkeiten zur freien Gestaltung besonders weitergeholfen.

Bei Herrn Prof. Dr. Berthold Hoge bedanke ich mich für die Begutachtung meiner Arbeit als Zweitprüfer.

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung meiner Arbeit durch finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis Mitzel für die perfekte Arbeitsatmosphäre, bei der ich morgens gerne in die Uni gefahren bin. Danke für die wissenschaftlichen Gespräche, die mir bei meiner Arbeit sehr geholfen haben und auch für die schönen Stunden der Freizeit, in denen wir viel Spaß gehabt haben. Danke André, Daniel, Jasmin, Jan, Tata, Bojer, Benni, Ina, Anja, Alex, Christian, Eugen, Yura, Benedikt, Raphael, Drulle, Ulf, Stuart, Andreas, Beate, Georg, Verena, Britta, Anne, Daniel M., Stefan und Rebekka.

Für den orthographischen Beistand und die akribische Fehlersuche in meiner Arbeit danke ich Miriam und Jan.

Ein Dank geht auch an die analytischen Abteilungen, ohne die diese Ergebnisse nicht hätten dokumentiert werden können. Dank an die „Röntgen-Mafia“ Beate und Georg für das Vermessen und Lösen der Kristallstrukturen. Dank an Klaus Peter Mester, Gerd Lipinski und Andreas für das Messen von NMR-Spektren. Danke an Brigitte Michel für das bestimmen der Elementaranalysen.

Meinen Praktikanten danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Arbeiten. Danke Luisa Brokmann, Jan-Philip Merkl und Nadeshda Raab.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Kommilitonen und Freunden Hannes & Jenny und Basti. Vielen Dank für viele schöne Stunden, in denen wir nicht nur gemeinsam gelernt, sondern auch jede Prüfung gebührend gefeiert haben. Nur wenn ein Studium auch so gute Freunde mit hervorbringen kann, hat es sich auch wirklich gelohnt.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion immer zu mir gehalten hat und mich dadurch moralisch unterstützt hat meine Ziele zu erreichen. Ohne euch wäre ich nie so weit gekommen. Vielen Dank Mama & Achim , Andreas & Ricci, Michael, Bianca, Reinhold & Doris und natürlich meiner geliebten Frau Miriam.

5. CURRICULUM VITAE

MATTHIAS HÜLSMANN

PERSÖNLICHE ANGABEN

Adresse: Stennerstraße 2, 33613 Bielefeld
Geburtsdatum: 03.11.1982 in Bielefeld
Familienstand: verheiratet

PROMOTION

11/2008 – 08/2012 Universität Bielefeld, Anorganische Chemie und
Strukturchemie, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Schwerpunkte: Synthese und Charakterisierung von
Hetero-organometall-Verbindungen der Alkali- und
Erdalkali-Metalle
Titel: Reaktionsverhalten organometallischer
Verbindungen des Lithiums und des Calciums
gegenüber Aminalen
Note: sehr gut

STIPENDIUM

06/2009 – 05/2011 Promotionsstipendium des Fonds der chemischen
Industrie

BERUFSERFAHRUNG & AUSBILDUNG

06/2011 – 06/2012 &
11/2008 – 05/2009 Wissenschaftlicher Angestellter, Universität Bielefeld
Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Prof. Dr. N. W. Mitzel
Wahrnehmung von Lehraufgaben in diversen
Grundpraktika; Betreuung von Bachelor-Arbeiten und
Forschungspraktika; Betreuung und Weiterbildung von
Auszubildenden (Chemielaboranten)

05/2008 – 10/2008 Studentische Hilfskraft, Universität Bielefeld
07/2002 – 09/2003 Chemielaborant, Universität Bielefeld, Biochemie,
Prof. Dr. H. Tschesche
Synthese von Inhibitoren für Matrix-Metalloproteasen;
Einstellen und Vermessen von Inhibitor-Lösungen
gegen Enzyme

09/1999 – 07/2002 Berufsausbildung zum Chemielaboranten, Universität
Bielefeld, Didaktik der Chemie, Prof. Dr. H. Wenck

STUDIUM & SCHULE

04/2008 – 09/2008 Diplomarbeit, Universität Bielefeld, Anorganische Chemie
und Strukturchemie, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Titel: Intramolekulare Wechselwirkung zwischen Si—H-
und LEWIS-Säure-Funktionen; **Note:** 1,0

10/2005 – 09/2008 Hauptstudium Chemie Diplom, Universität Bielefeld
Abschluss: Diplom-Chemiker; **Note:** mit Auszeichnung

FORTSETZUNG STUDIUM & SCHULE

| | |
|-------------------|--|
| 10/2003 – 09/2005 | Grundstudium Chemie Diplom, Universität Duisburg-Essen Abschluss: Fachgebundene Hochschulreife (in Verbindung mit dem Vordiplom; Note: 1,4) |
| 09/1999 – 07/2002 | Berufskolleg Senne der Stadt Bielefeld Abschluss: Fachhochschulreife; Note: 2,0 |
| 08/1995 – 06/1999 | Siekerschule, Städt. Hauptschule Bielefeld Abschluss: Fachoberschulreife; Note: 1,8 |

KENNTNISSE & FÄHIGKEITEN

| | |
|---------------|--|
| Weiterbildung | Eingeschränkte Sachkunde nach §5 Chemikalien-Verbotsverordnung (2005) GHS/CLP Die neue Kennzeichnung von Gefahrstoffen (2010) Einführung in das Patentwesen (2011) |
| Sprache | Englisch verhandlungssicher |
| EDV | MS Office (erweiterte Kenntnisse) Adobe Illustrator CS (Grundkenntnisse) EndNote (Citations-Program, Grundkenntnisse) SciFinder (onlinebasiertes Recherche-Programm, Grundkenntnisse) |

AUSGEWÄHLTE PUBLIKATIONEN, POSTER & VORTRÄGE

| | |
|-----------------|---|
| 2012 | European Journal of Inorganic Chemistry, provisionally accepted Publikationstitel: Complex Formation of Calcium Bistetraethylaluminate with N-Donor Ligands |
| 2011, Graz | 5. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiter-Workshop Hauptgruppenelement-Chemie Vortragstitel: Diamino-funktionalisierte Carbanionen |
| 2010, Freiburg | 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung Postertitel: Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Calcium-bis(tetraethylaluminat) |
| 2010, Extertal | 1st Retreat of the International Graduate School of Chemistry and Biochemistry Bielefeld University Vortragstitel: Attempts to chemoselective metallation |
| 2009, Oldenburg | Stipendiatentreffen des Fonds der chemischen Industrie Vortragstitel: Synergieeffekte bei der Metallierung mit bimetallorganischen Verbindungen |

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Frankland, E. *Experimental Researches in Pure, Applied and Physical Chemistry*; John van Voorst: London, **1877**.
- [2] Seyferth, D., *Organometallics* **2001**, *20*, 2940.
- [3] Elschenbroich, C. *Organometallchemie*; 5. Auflage; Teubner: Wiesbaden, **2005**.
- [4] Frankland, E., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *71*, 171.
- [5] Frankland, E., *J. Chem. Soc.* **1850**, *2*, 263
- [6] Frankland, E., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1853**, *85*, 329.
- [7] Frankland, E., *Philos. Trans. R. Soc. London* **1852**, *142*, 417.
- [8] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Anorganische Chemie*; 3. Auflage; de Gruyter: Berlin, **2003**.
- [9] Cadet de Gassicourt, L. C., *Mem. Mat. Phys.* **1760**, *3*, 623.
- [10] Seyferth, D., *Organometallics* **2001**, *20*, 1488.
- [11] Bunsen, G. R., *Ann. Pharm.* **1837**, *24*, 271.
- [12] Bunsen, R., *Ann. Pharm.* **1839**, *31*, 175.
- [13] Bunsen, R., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1841**, *37*, 1.
- [14] Zeise, W. C., *Ann. Phys. (Berlin)* **1831**, *97*, 542.
- [15] Zeise, W. C., *Ann. Phys. (Berlin)* **1827**, *85*, 632.
- [16] Barbier, P., *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1899**, *128*, 110.
- [17] Grignard, V., *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322.
- [18] Wanklyn, J. A., *J. Chem. Soc.* **1866**, *19*, 128.
- [19] Nobelprize.org.: "The Nobel Prize in Chemistry 1912" 22.05.2012
URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/
- [20] Schlenk, W.; Holtz, J., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262.
- [21] Ziegler, K.; Colonius, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1930**, *479*, 135.
- [22] Gilman, H.; Zoellner, E. A.; Selby, W. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1957.
- [23] Schlenk, W.; Thal, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840.

- [24] Wittig, G.; Fuhrmann, G., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 1197.
- [25] Gilman, H.; Langham, W.; Jacoby, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106.
- [26] Gilman, H.; Bebb, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109.
- [27] Whisler, M. C.; MacNeil, S.; Snieckus, V.; Beak, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256.
- [28] Snieckus, V., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
- [29] Beak, P.; Snieckus, V., *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306.
- [30] Beak, P.; Meyers, A. I., *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
- [31] Köhn, R. D.; Seifert, G.; Kociok-Köhn, G., *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327.
- [32] Tian, X. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2005**.
- [33] Bojer, D.; Kamps, I.; Tian, X.; Hepp, A.; Pape, T.; Fröhlich, R.; Mitzel, N. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4254.
- [34] Kamps, I. Dissertation, Universität Bielefeld, **2010**.
- [35] Mulvey, R. E.; Mongin, F.; Uchiyama, M.; Kondo, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876.
- [36] Venugopal, A.; Kamps, I.; Bojer, D.; Berger, R. J. F.; Mix, A.; Willner, A.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Dalton Trans.* **2009**, 5755.
- [37] Bojer, D. Dissertation, Universität Bielefeld, **2011**.
- [38] Kamps, I.; Bojer, D.; Hayes, S. A.; Berger, R. J. F.; Neumann, B.; Mitzel, N. W., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11123.
- [39] Kottke, T.; Stalke, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619.
- [40] Kottke, T.; Sung, K.; Lagow, R. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1517; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1612.
- [41] Hiller, W.; Layh, M.; Uhl, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 324; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339.
- [42] Dietrich, H., *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 681.
- [43] Siemeling, U.; Redecker, T.; Neumann, B.; Stammler, H.-G., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507.
- [44] Dinnebier, R. E.; Behrens, U.; Olbrich, F., *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.

- [45] Weiss, E.; Lucken, E. A. C., *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197.
- [46] Sinn, V. H.; Bandermann, F., *Makromol. Chem.* **1963**, *62*, 134.
- [47] Lewis, H. L.; Brown, T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664.
- [48] Brown, T. L., *Adv. Organomet. Chem.* **1966**, *3*, 365.
- [49] Seebach, D.; Hässig, R.; Gabriel, J., *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308.
- [50] Margerison, D.; Newport, J. P., *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 2058.
- [51] Ogle, C. A.; Huckabee, B. K.; Johnson, H. C.; Sims, P. F.; Winslow, S. D.; Pinkerton, A. A., *Organometallics* **1993**, *12*, 1960.
- [52] Nichols, M. A.; Williard, P. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568.
- [53] Bauer, W.; Winchester, W. R.; Schleyer, P. v. R., *Organometallics* **1987**, *6*, 2371.
- [54] Kamps, I.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Organometallics* **2010**, *29*, 4746.
- [55] Köster, H.; Thoennes, D.; Weiss, E., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [56] Barnett, N. D. R.; Mulvey, R. E.; Clegg, W.; O'Neil, P. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573.
- [57] Strohmam, C.; Gessner, V. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719.
- [58] Strohmam, C.; Gessner, V. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429.
- [59] Strohmam, C.; Seibel, T.; Strohfeltd, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669.
- [60] Qian, B.; Henling, L. M.; Peters, J. C., *Organometallics* **2000**, *19*, 2805.
- [61] Fischer, R.; Görls, H.; Westerhausen, M., *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1159.
- [62] Langer, J.; Kriek, S.; Görls, H.; Westerhausen, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5741; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5851.
- [63] Westerhausen, M.; Gärtner, M.; Fischer, R.; Langer, J.; Yu, L.; Reiher, M., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292.
- [64] Fischer, R.; Gärtner, M.; Görls, H.; Yu, L.; Reiher, M.; Westerhausen, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1618; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1642.
- [65] Westerhausen, M., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1516.

- [66] Fischer, R.; Gärtner, M.; Görls, H.; Westerhausen, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 609; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 624.
- [67] Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E., *Organometallics* **2004**, *23*, 178.
- [68] Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; MacDougall, D. J.; Mahon, M. F.; Procopiou, P. A., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11292.
- [69] Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A.; Royo, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724.
- [70] Eaborn, C.; B. Hitchcock, P., *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
- [71] Payne, D. A., Jr.; Sanderson, R. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5324.
- [72] Gilman, H.; Woods, L. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 520.
- [73] Westerhausen, M., *Dalton Trans.* **2006**, 4755.
- [74] Kriek, S.; Goerls, H.; Westerhausen, M., *Organometallics* **2008**, *27*, 5052.
- [75] Lehmkuhl, H.; Eisenbach, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 590; *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 779.
- [76] Michel, O.; Meermann, C.; Törnroos, K. W.; Anwander, R., *Organometallics* **2009**, *28*, 4783.
- [77] Westerhausen, M.; Birg, C.; Nöth, H.; Knizek, J.; Seifert, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209.
- [78] Ivanov, L. L.; Zavizion, S. Y.; Zakharkin, L. I., *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, *43*, 2254.
- [79] Ivanov, L. L.; Zavizion, S. Y.; Zakharkin, L. I., *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, *43*, 2265.
- [80] Lehmkuhl, H., *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1090.
- [81] Ivanov, L. L.; Zavizion, S. Y.; Zakharkin, L. I., *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 1060.
- [82] Frey, F. W.; Kobetz, P.; Robinson, G. C.; Sistrunk, T. O., *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2950.
- [83] Lehmkuhl, H.; Eisenbach, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *705*, 42.
- [84] Puterbaugh, W. H.; Hauser, C. R., *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 853.
- [85] Slocum, D. W.; Jennings, C. A., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3653.
- [86] Beak, P.; Brown, R. A., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 34.
- [87] Beak, P.; Tse, A.; Hawkins, J.; Chen, C.-W.; Mills, S., *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1983.

- [88] Gschwend, H. W.; Rodriguez, H. R., *Org. React. (N.Y.)* **1979**, *26*, 1.
- [89] Fraser, R. R.; Bresse, M.; Mansour, T. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7790.
- [90] van Eikema Hommes, N. J. R.; von Ragué Schleyer, P., *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5903.
- [91] van Eikema Hommes, N. J. R.; von Ragué Schleyer, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 755; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 768.
- [92] Bauer, W.; Schleyer, P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
- [93] Anderson, D. R.; Faibish, N. C.; Beak, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7553.
- [94] Resek, J. E.; Beak, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 405.
- [95] Krasovskiy, A.; Knochel, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396.
- [96] Mulvey, R. E., *Organometallics* **2006**, *25*, 1060.
- [97] Mulvey, R. E., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743.
- [98] Naka, H.; Uchiyama, M.; Matsumoto, Y.; Wheatley, A. E. H.; McPartlin, M.; Morey, J. V.; Kondo, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1921.
- [99] Armstrong, D. R.; Clegg, W.; Dale, S. H.; Hevia, E.; Hogg, L. M.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3775; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3859.
- [100] Clegg, W.; Dale, S. H.; Hevia, E.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2370; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2430.
- [101] Clegg, W.; Dale, S. H.; Harrington, R. W.; Hevia, E.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2374; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2434.
- [102] Andrikopoulos, P. C.; Armstrong, D. R.; Graham, D. V.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Talmard, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3459; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3525.
- [103] Schlosser, M.; Hartmann, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 508; *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544.
- [104] Bailey, P. J.; Coxall, R. A.; Dick, C. M.; Fabre, S.; Henderson, L. C.; Herber, C.; Liddle, S. T.; Loroño-González, D.; Parkin, A.; Parsons, S., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820.
- [105] Kessar, S. V.; Singh, P., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721.
- [106] Shatenshtein, A. I.; Gvozdeva, H. A., *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2749.
- [107] Kessar, S. V.; Singh, P.; Vohra, R.; Kaur, N. P.; Singh, K. N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 568.

- [108] Seyferth, D.; Weiner, M., *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1395.
- [109] Peterson, D. J.; Ward, J. F., *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 209.
- [110] Pearson, W. H.; Lindbeck, A. C., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5651.
- [111] Seebach, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 239; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259.
- [112] Seebach, D.; Enders, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 15; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 1.
- [113] Karsch, H. H., *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 483.
- [114] Köhler, F. H.; Hertkorn, N.; Blümel, J., *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081.
- [115] Harder, S.; Lutz, M., *Organometallics* **1994**, *13*, 5173.
- [116] Gessner, V. H.; Strohmann, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412.
- [117] Strohmann, C.; Gessner, V. H., *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929.
- [118] Sicking, C. Dissertation, Universität Bielefeld, **2010**.
- [119] Jones, A. C.; Sanders, A. W.; Bevan, M. J.; Reich, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3492.
- [120] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Auflage; de Gruyter: Berlin **2007**.
- [121] Hellmann, B. J.; Kamps, I.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6536.
- [122] Bojer, D.; Venugopal, A.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6248.
- [123] Bojer, D.; Venugopal, A.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2611; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665.
- [124] Bojer, D.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6239.
- [125] Westerhausen, M.; Weinrich, S.; Oßberger, M.; Mitzel, N., *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 23.
- [126] Westerhausen, M.; Weinrich, S.; Oßberger, M.; Mitzel, N. W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 575.
- [127] Chang, C.-C.; Her, T.-Y.; Hsieh, F.-Y.; Yang, C.-Y.; Chiang, M. Y.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Peng, S.-M., *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, *41*, 783.

- [128] Davies, A. G. *Organotin Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**.
- [129] Stegemann, H.; Oprea, A.; Tebbe, K.-F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 871.
- [130] Stegemann, H.; Oprea, A.; Nagel, K.; Tebbe, K.-F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 89.
- [131] Schroth, W.; Jahn, U.; Ströhl, D., *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2013.
- [132] Reich, H. J.; Phillips, N. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2102.
- [133] Reich, H. J.; Borst, J. P.; Coplien, M. B.; Phillips, N. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6577.
- [134] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*; 3. Auflage; Elsevier, Spektrum, Akad. Verl.: München, **2004**.
- [135] Schlosser, M.; Hegedus, L. S. *Organometallics in Synthesis*; 2. Edition; Wiley: Chichester, West Sussex, **2004**.
- [136] Kamps, I.; Langlitz, I.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W., *Dalton Trans.* **2009**, 8363.
- [137] Lustig, C.; Mitzel, N. W., *Organometallics* **2003**, *22*, 242.
- [138] Tschinkl, M.; Hoefelmeyer, J. D.; Cocker, T. M.; Bachman, R. E.; Gabbai, F. P., *Organometallics* **2000**, *19*, 1826.
- [139] Kilyanek, S. M.; Fang, X.; Jordan, R. F., *Organometallics* **2008**, *28*, 300.
- [140] Carter, G. B.; McIvor, M. C.; Miller, R. G. J., *J. Chem. Soc.* **1968**, 2591.
- [141] Ogawa, K.; Nomura, Y.; Takeuchi, Y.; Tomoda, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 3031.
- [142] Read, R. *Purification of Laboratory Chemicals, Fourth Edition. By W. L. F. Armarego*, **1997**; Vol. 2.
- [143] Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [144] Sheldrick, G., *Acta Cryst., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [145] Sheldrick, G. M.; University of Göttingen: Göttingen, **1997**.
- [146] Martinez-Aguilera, L. M. R.; Cadenas-Pliego, G.; Contreras, R.; Flores-Parra, A., *Tetrahedron Asym.* **1995**, *6*, 1585.
- [147] Medley, J. H.; Fronczek, F. R.; Ahmad, N.; Day, M. C.; Rogers, R. D.; Kerr, C. R.; Atwood, J. L., *J. Chem. Crystallogr.* **1985**, *15*, 99.

[148] Eisch, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3830.

[149] Hine, J.; Narducy, K. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3362.